

10
24



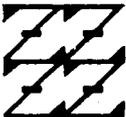
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA"

" CARACTERIZACION DE LA ATMOSFERA CON
RESPECTO A VELOCIDADES DE CORROSION "

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
T H E L M A C O N T L A J A I M E

U N A M
F E S
Z A R A G O Z A



LO DEMANDAMOS EN
DE NUESTRA DIFUSION

MEXICO, D.F.

ABRIL, 1995

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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES "SARAGOSA"

JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA

07/JU/22/95

SRITA. TNELMA CONTLA JAINS
P R E S E N T E.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:

PRESIDENTE: ING. EDUARDO VAZQUEZ ZAMORA
VOCAL: ING. JOSE BENJAMIN RANGEL GRANADOS
SECRETARIO: ING. DR. JORGE URUCHURTU CHAVARIN
SUPLENTE: ING. MIGUEL ANGEL VARELA CEDILLO
SUPLENTE: ING. ISMAEL BAUTISTA LOPEZ

A T E N T A M E N T E

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

México, D.F., 24 de febrero de 1995


ING. JOSE BENJAMIN RANGEL GRANADOS
JEFE DE LA CARRERA

IRM.

"Invertir en conocimientos produce siempre los mejores intereses."

B. Franklin.

DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS.

☞ A mis padres:

Por su apoyo y ayuda incondicionales. En realidad no sé cómo agradecerles todo lo que han hecho por mí: gracias por otorgarme el tesoro más valioso que se le puede dar a un hijo : AMOR; gracias por lo que han sacrificado y porque nunca podré pagar sus desvelos ni con las riquezas más grandes de este mundo... Este triunfo es de los tres. Gracias infinitas papito y mamita.

☞ A José Antonio:

Por darme ánimos y confianza al inicio de la carrera y, después, desde un poco *más allá*... Gracias por todo lo que pudo llegar a ser cierto.

☞ A mis hermanos Edgar, Tania y Gaby:

A ustedes, este logro es también suyo.

☞ **A mis amigos:**

Adriana Buenrostro, Adriana Gavira, Alma, Daniel, Edith, Felipe, Gabriel, Joel, José Manuel, Laura, Lorena, Mario, Martín, Miguel, Octavio, Orlando, Paty Acosta, Paty Islas, Pilar, Rafael, Ramón, Salvador, Santos, Yadira y a todos los que de una o de otra manera me han apoyado en todo lo que he emprendido.

☞ **Al Dr. Jorge Uruchurtu:**

Por su asesoría y ayuda en todo momento para la realización de este trabajo.

☞ **Al Instituto de Investigaciones Eléctricas:**

Por el apoyo económico brindado, facilidades para el uso de sus instalaciones y por el acceso a información durante la elaboración de esta tesis.

INDICE

	Pág.
RESUMEN	2
CAPITULO 1. PRINCIPIOS GENERALES	
1.1. Antecedentes	5
1.2. Principios de Corrosión	7
1.2.1. Definición	7
1.2.2. Tipos de Corrosión	7
1.2.3. Corrosión Electroquímica	12
1.3. Corrosión Atmosférica	17
1.3.1. Mecanismo	17
1.3.2. Factores que inciden sobre la Corrosión Atmosférica	18
1.3.3. Evaluación de la Corrosividad Atmosférica	24
1.4. Técnicas para la Evaluación de la Corrosión	29
1.4.1. Técnicas Gravimétricas	29
1.4.2. Métodos Visuales	30
1.4.3. Técnicas Electroquímicas	31
a) Extrapolación de Tafel	31
b) Resistencia de Polarización	37
1.4.4. Rayos X	39
CAPITULO 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
2.1. Selección de sitios.	41
2.2. Estaciones de ensayo	48
2.3. Recopilación de datos meteorológicos	49

	Pág.
2.4. Preparación de muestras	51
2.4.1. Medición del dióxido de azufre (Método de Platos de Sulfatación)	51
2.4.2. Medición de la Salinidad (Método de la Candela Húmeda)	53
2.5. Análisis de las muestras	55
2.5.1. Determinación del dióxido de azufre	55
a) Preparación de la curva de calibración.	55
b) Análisis de los platos de sulfatación.	57
c) Expresión de resultados	59
2.5.2. Determinación de cloruros	59
a) Preparación de la curva de calibración	60
b) Análisis de las candelas	61
c) Expresión de resultados	62
2.6. Metodología para la Evaluación de Velocidades de Corrosión	63
2.6.1. Preparación de probetas de ensayo	63
2.6.2. Medición de la velocidad de corrosión	64
a) Probetas de acero	64
b) Probetas de cobre	67
c) Probetas de galvanizado	67
2.6.3. Pruebas Electroquímicas	67

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION.

3.1. Evaluación de la agresividad atmosférica de acuerdo a parámetros meteorológicos	71
---	----

	Pág.
3.2. Evaluación de la agresividad atmosférica de acuerdo a parámetros de contaminación	73
3.2.1. Resultados obtenidos en las determinaciones de las velocidades de depositación de dióxido de azufre	73
3.2.2. Resultados obtenidos en las determinaciones de las velocidades de depositación de cloruros	82
3.3. Evaluación de la agresividad atmosférica de acuerdo a velocidades de corrosión en probetas metálicas	87
3.4. Contrastación de la agresividad atmosférica por parámetros ambientales y por parámetros de velocidades de corrosión	89
3.4.1. Análisis de las probetas de cobre	90
3.4.2. Análisis visual de las probetas de galvanizado	95
3.5. Evaluación de la protectividad de los óxidos formados en probetas metálicas expuestas en una atmósfera contaminada de Brasil (Caratinga)	97
CONCLUSIONES	108
BIBLIOGRAFIA	112

RESUMEN.

La acción de la atmósfera sobre los metales constituye uno de los mayores problemas planteados por la corrosión. Las pérdidas directas e indirectas motivadas por la llamada corrosión atmosférica son enormes, lo que resulta lógico si se considera que la mayoría de los equipos y construcciones metálicas operan al aire libre. Ante esta situación, se comprende que cualquier ahorro que se consiga por medio de un mejor conocimiento de los factores que influyen en la corrosividad de la atmósfera represente una considerable suma de dinero.

Es un hecho bien comprobado, a través de la experiencia práctica que se tiene sobre el comportamiento de estructuras reales y por los resultados de numerosos ensayos, que la velocidad de corrosión de los metales en la atmósfera puede ser decenas, e incluso centenares de veces, mayor en unos lugares que en otros, lo que justifica el interés de conocer las variables fundamentales que operan en la corrosión atmosférica y que originan esta gran dispersión de resultados y, por otro lado, de llegar a una clasificación de la agresividad de los diferentes tipos de atmósfera.

Durante muchos años se ha experimentado el comportamiento de los metales y aleaciones en la atmósfera, tanto a través de ensayos de exposición preparados concienzudamente como por la conducta de estructuras y componentes metálicos diversos en la utilización práctica, lo que ha permitido desarrollar cierto número de principios básicos. Sin embargo, en los últimos tiempos, el caudal de conocimientos sobre este tema ha crecido más de prisa que nunca debido al interés despertado por el estudio de los mecanismos fundamentales de la corrosión y protección de los materiales en la atmósfera que ha incitado a la iniciación de numerosas investigaciones.

En este trabajo se presenta un estudio que caracteriza la agresividad de la atmósfera del estado mexicano de Tabasco, en donde se han presentado una serie de inconformidades de tipo económico por parte de pescadores y campesinos que reclaman corrosión en alambre de púas en cercas de ranchos o granjas y láminas de zinc en casas, supuestamente como resultado de gases emanados por instalaciones de Petróleos Mexicanos. Para determinar la procedencia o improcedencia de las reclamaciones se requiere evaluar el tipo de atmósfera a la que están sujetos estos materiales.

El objetivo del estudio consiste en caracterizar la agresividad atmosférica de Tabasco bajo normas internacionales de acuerdo a parámetros meteorológicos, de contaminación y velocidades de corrosión en probetas metálicas, lo cual permite tener criterios de evaluación respecto a las inconformidades presentadas. Además, como un apartado adicional, también se presenta un estudio que muestra la protectividad de los óxidos formados sobre muestras metálicas de diferentes materiales (aluminio, cobre, hierro y zinc) expuestas en una atmósfera contaminada de Brasil, utilizando la técnica electroquímica de Resistencia de Polarización.

En el primer capítulo del trabajo, a modo de introducción, se presentan brevemente los conceptos fundamentales que involucra el proceso de corrosión y, en especial, la corrosión atmosférica, los principales factores que inciden sobre ella y las técnicas empleadas para evaluarla.

El procedimiento experimental que permite realizar la caracterización de la agresividad atmosférica es mostrado en el capítulo dos. En el capítulo siguiente se presentan y discuten los resultados obtenidos durante el período de estudio en la región.

Finalmente, el capítulo cuatro expone las conclusiones que se derivaron de los resultados obtenidos.

PRINCIPIOS GENERALES

1.1. ANTECEDENTES

A mediados de la década de los setentas y con motivo de los descubrimientos de los yacimientos de hidrocarburos en el sureste mexicano, Pemex incrementó sus actividades de exploración, extracción, transporte y transformación de los productos derivados del petróleo dentro de la región del estado de Tabasco.

A medida que se desarrolla la industria petrolera en la Región Sur (Tabasco, Chiapas y Veracruz), se han presentado una serie de inconformidades por parte de pescadores y campesinos reclamando afectaciones por una gran variedad de conceptos, entre ellos la contaminación del aire, agua y suelo.

Dentro de estas reclamaciones, las que poseen un mayor impacto económico son las asociadas a corrosión de alambre de púas en las cercas de ranchos o granjas y láminas de zinc para casas, supuestamente como resultado de los gases emanados por las instalaciones petroleras, los cuales aceleran el proceso de deterioro de esos metales.

Ante esta situación, se han establecido algunos criterios de concertación para reponer y/o pagar el alambre y la lámina dañados a falta de un estudio que pueda determinar con exactitud el impacto real de los gases generados por las instalaciones petroleras.

Entre los criterios que se han acordado, se encuentra el pago en especie con base a la distancia de la fuente emisora, con lo que se paga el 100% del valor del alambre de púas y de la lámina de zinc que se encuentran en un diámetro de 10 km y el 35% dentro del radio de 10-15 km. La erogación por este rubro durante 1992 atribuido a las instalaciones de Pemex Exploración y Producción (P.E.P.) en la Región Sur alcanzó casi los N\$9,400,000.

La corrosión es, sin embargo, un fenómeno asociado a la agresividad de un tipo determinado de atmósfera que puede poseer múltiples orígenes. Entre los factores que originan la degradación de los metales se encuentra la humedad y salinidad atmosférica, así como la producción de gases industriales que originan la lluvia ácida. Investigaciones anteriores demuestran que la corrosión genera pérdidas equivalentes al 4-6% del Producto Interno Bruto (PIB) en los países industrializados.

Por otra parte, las instalaciones de Pemex son frecuentemente señaladas como generadoras de merma en la producción o pérdidas en el sector agrícola, por el supuesto efecto de contaminación ambiental (lluvia ácida). Sin embargo, de acuerdo a la opinión de técnicos de la paraestatal encargados de atender este tipo de reclamaciones, entre las causas más frecuentes se encuentran la falta de tecnología en el manejo de cultivos y la presencia de plagas en los mismos.

Por lo anterior, el presente estudio pretende caracterizar la agresividad de la atmósfera del estado de Tabasco bajo normas internacionales con el proyecto titulado "Evaluación de la agresividad atmosférica sobre materiales metálicos por los gases emanados por las instalaciones de Pemex"., realizado en el Instituto de Investigaciones Eléctricas.

1.2. PRINCIPIOS DE CORROSION

1.2.1. Definición.

La corrosión se puede definir como la destrucción o deterioro de un material debido a una reacción con el medio que le rodea.⁶

La corrosión metálica es el resultado destructivo de una reacción química o electroquímica entre un metal o aleación metálica y su medio ambiente. La misma cantidad de energía química necesaria para extraer los metales a partir de sus minerales es emitida durante las reacciones que originan la corrosión; así, ésta regresa al metal a su estado combinado en compuestos químicos que son similares o idénticos a los minerales a partir de los cuales fueron extraídos.⁷

1.2.2. Tipos de corrosión.

Existen diversos tipos de corrosión que dependen de la forma en que se manifiesta, clasificarlos puede ser un tanto problemático puesto que existen muy variados puntos de vista para hacerlo. A continuación se presenta un cuadro sinóptico que clasifica las formas de corrosión de acuerdo a diferentes criterios. Posteriormente se define brevemente cada uno de ellos.

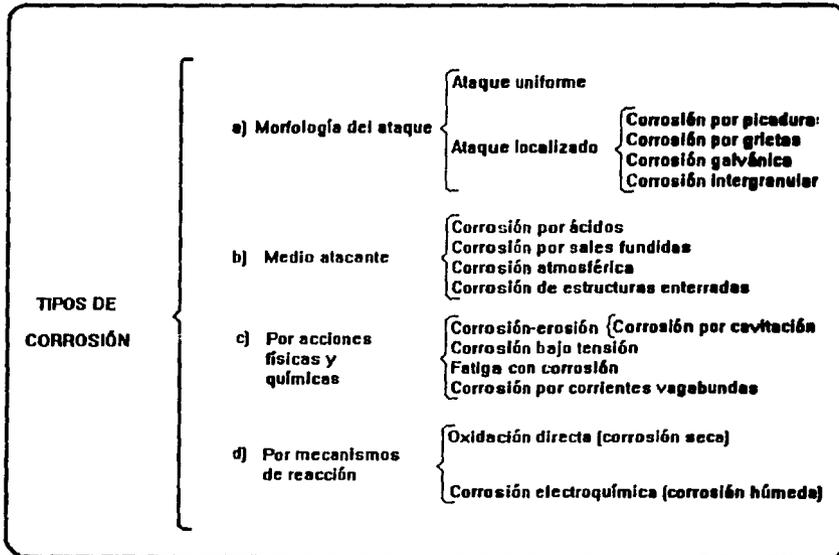


Figura 1.1. Tipos de corrosión.

a) Morfología del ataque.

• ATAQUE UNIFORME (O CORROSION GENERAL).

Es la forma más común de corrosión en la que el metal adelgaza uniformemente, y eventualmente se rompe, debido a que el ambiente corrosivo tiene el mismo acceso a todas las partes de la superficie del metal cuya composición es uniforme. 6,10.

• ATAQUE LOCALIZADO.

Se presenta frecuentemente y actúa exclusivamente sobre determinadas áreas de la superficie metálica; puede conducir al fallo prematuro de una pieza o estructura sin afectar apenas al resto de la superficie. El ataque localizado tiende a profundizar mucho más rápidamente que la corrosión generalizada. 10

Corrosión por picaduras. Es una forma de ataque extremadamente localizado que resulta en minúsculas cavidades (picaduras) en la superficie del metal, comúnmente su diámetro es el mismo o menor que su profundidad y se concentran sobre áreas muy reducidas. Estas se originan en las imperfecciones superficiales y en los lugares expuestos a daño mecánico, bajo condiciones en que una película pasivadora de óxido es incapaz de generarse. Ciertos metales y aleaciones (aluminio, acero inoxidable, etc), que deben su estabilidad a delgadas películas pasivadoras de óxido, son los más propensos a desarrollar picaduras. 9

Corrosión por grietas. Es un tipo especial de picadura. Para funcionar como un sitio de corrosión, una grieta debe ser lo suficientemente ancha para permitir la entrada de líquido, pero lo suficientemente estrecha para mantener una zona de estancamiento. Se presenta como consecuencia de una combinación de acciones electroquímicas y mecánicas en materiales con discontinuidad geométrica. 9,15,21.

Corrosión galvánica. Aparece cuando dos o más metales distintos en contacto eléctrico se exponen a soluciones corrosivas o a la atmósfera húmeda. El metal más activo o menos resistente a la corrosión se convierte en ánodo* y se corroe con mayor rapidez que si se encontrara aislado, mientras que la corrosión del metal más noble o más resistente, cátodo*, normalmente disminuye. 9,15.

Corrosión intergranular. Los metales están compuestos por granos o cristales que los forman cuando ocurre su solidificación. Las regiones de desarreglo entre cristales son llamados bordes de grano, los cuales difieren en composición con respecto al centro del cristal; el ataque intergranular sigue estos bordes sin apenas afectar al propio grano. La cantidad de metal corroído suele ser extremadamente pequeña y la susceptibilidad al ataque depende mucho de las aleaciones y del tratamiento térmico a que han estado sometidas. Este ataque se presenta, comúnmente, en piezas que han sido calentadas o soldadas durante su fabricación.^{6,9.}

b) Medio atacante.

• CORROSION POR ACIDOS.

Se presenta cuando están en contacto un metal y un medio ácido originándose reacciones entre los iones metálicos y los del ácido. La velocidad con que el metal se corroe depende de la concentración del ácido. Como ejemplo se puede mencionar la reacción de iones hidrógeno con los carbonos del acero para formar metano, resultando una descarbonización, huecos y burbujas en la superficie del metal afectado.¹⁰

• CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS.

La corrosión por sales fundidas, empleadas con frecuencia en los tratamientos térmicos de los aceros, está relacionada con la corrosión seca exclusivamente por los niveles de temperatura a que tiene lugar, porque el ataque se ajusta a un mecanismo de tipo electroquímico.⁹

• CORROSION ATMOSFERICA.

Es la acción de la atmósfera sobre los metales, la cual constituye uno de los mayores problemas planteados por la corrosión. A temperatura ambiente y en una atmósfera perfectamente seca, la corrosión metálica progresa a velocidad infinitesimal, de modo que puede ser ignorada a efectos prácticos; en cambio, adquiere especial relevancia sobre superficies húmedas, en donde el mecanismo es electroquímico.¹²

*Ver definición en el apartado 1.2.3.

• CORROSION DE ESTRUCTURAS ENTERRADAS.

Un metal que se halle enterrado, al igual que sucede en uno que se encuentre sumergido, podrá sufrir ataque corrosivo con mayor o menor intensidad, lo cual dependerá, por un lado, de la naturaleza del metal mismo y, por otro, de la agresividad del terreno. Los fenómenos por los que tiene lugar en suelos son, por lo general, de naturaleza electroquímica.^{7.9}

c) Por acciones físicas y químicas.

• CORROSION-EROSION.

La corrosión-erosión es la aceleración o incremento en la velocidad de deterioro de un metal debido al movimiento relativo entre un fluido corrosivo y la superficie metálica. El metal es removido como iones disueltos o como productos sólidos de corrosión; así, mientras la erosión es un fenómeno estrictamente mecánico, la corrosión-erosión es una combinación de una acción mecánica y una reacción química o electroquímica. Este tipo de corrosión produce ranuras, hoyos, ondas y valles que usualmente exhiben un modelo direccional sobre la superficie del metal. Todos los tipos de equipo expuestos a fluidos en movimiento están sujetos a la corrosión-erosión, por ejemplo, sistemas de tuberías, bombas, válvulas, intercambiadores de calor, etc. ^{6,15}

Corrosión por cavitación. La corrosión por cavitación es una forma especial de corrosión-erosión y es causada por la formación y colapso de burbujas de vapor en un líquido cercano a la superficie del metal. Este tipo de daño ocurre en turbinas hidráulicas, hélices de barcos, impulsores de bombas y otras superficies donde existen cambios de presión y un líquido fluyendo a alta velocidad, además si éste es corrosivo, la severidad del daño por corrosión se incrementa.⁶

• CORROSION BAJO TENSION.

Se refiere al agrietamiento de un metal causado por la presencia simultánea de tensión y un medio corrosivo específico; por lo que posteriormente puede originarse la rotura del material. Los medios corrosivos típicos que dan lugar a la corrosión bajo tensión, son medios que en ausencia de tensiones mecánicas no producen apenas ataque químico sobre el metal y el ligero ataque, si lo hay, es de tipo generalizado.⁹

• FATIGA CON CORROSION.

Es el resultado de una acción conjunta entre corrosión y tensión cíclica. Incluso puede producirse la rotura del material debido a tensiones pequeñas, por lo que no existe, en tales casos, límite de fatiga, produciéndose la rotura a mayor número de ciclos a medida que decrece el esfuerzo aplicado.

Tanto en el agrietamiento por corrosión bajo tensión como en la fatiga con corrosión, la corrosión, expresada en metal disuelto, es muy escasa, mientras que los daños causados pueden ser bastante notables.^{9,21}

• CORROSION POR CORRIENTES VAGABUNDAS.

Una corriente vagabunda es aquella que abandona al conductor eléctrico por el que se tenía prevista su circulación y fluye, total o parcialmente, por otro sendero (terreno, agua de mar, etc.). Una vez originada la fuga de corriente eléctrica, ésta tiende a retornar a la fuente de partida circulando por los senderos que le ofrezcan menor resistencia de paso; así, no es de extrañar, que las corrientes vagabundas sigan con facilidad las canalizaciones metálicas enterradas (tuberías de conducción, envolturas metálicas de cables, etc.) que se encuentren próximas a los focos de emisión de dichas corrientes. Los problemas de corrosión se presentarán en aquellos puntos de la canalización en que la corriente abandona el sendero metálico para retornar a la fuente de partida.⁹

d) Por mecanismos de reacción.

• CORROSION SECA (OXIDACION DIRECTA) Y CORROSION HUMEDA (CORROSION ELECTROQUIMICA).

En los procesos naturales de corrosión tiene lugar junto a la oxidación (corrosión) del material metálico de que se trate, la reducción de la sustancia agresiva. Según el mecanismo del proceso, existen dos casos fundamentalmente distintos:

En la oxidación directa o corrosión seca, se verifican la reducción de la sustancia agresiva y la oxidación del metal en diferentes interfases de una capa que recubre la superficie metálica. El metal se combina con el medio por reacción directa; los átomos metálicos reaccionan químicamente con la sustancia agresiva. La corrosión seca es un fenómeno normal en los metales expuestos a gases y vapores calientes.⁹

La corrosión electroquímica se debe a la actuación de pilas electroquímicas en las que la disolución metálica ocurre en regiones llamadas anódicas; en este caso, el proceso no afecta a toda la superficie por igual, ya que en las regiones catódicas no hay ataque. La corrosión electroquímica se lleva a cabo cuando los metales se hallan en contacto con medios de conductividad electrolítica, en particular con el agua, soluciones salinas o la simple humedad de la atmósfera y de los suelos^{7,9}. (Su mecanismo se describe en el apartado 1.2.3.)

La principal diferencia entre ambos mecanismos estriba en que la corrosión electroquímica requiere la presencia de un electrolito para llevarse a cabo, mientras que la corrosión seca, como su nombre lo indica, es precisamente la que tiene lugar en ausencia de todo electrolito.⁶

Otra diferencia notable está basada en el grado de impedimento que los productos de corrosión ofrecen al progreso del ataque. La oxidación directa origina productos sólidos en la superficie metálica edificando una barrera entre el metal y el medio atacante (metal en estado "pasivo"). Por el contrario, en la corrosión electroquímica es mucho más difícil que los productos de corrosión ejerzan una acción protectora eficaz, ya que, aún cuando se forme algún compuesto insoluble en el electrolito, la precipitación ocurre a cierta distancia de la superficie metálica y el recubrimiento suele ser discontinuo y poco adherente.⁶

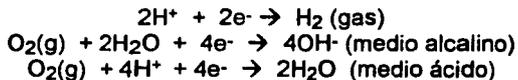
1.2.3. Corrosión electroquímica.

En presencia de un medio acuoso, la corrosión es de naturaleza electroquímica. Este proceso denota la existencia de una zona anódica (que sufre la corrosión), una zona catódica, una diferencia de potencial y contacto eléctrico entre ambas zonas y un electrolito (solución conductora de la electricidad, debido a la presencia de iones, pudiendo ser cualquier solución, lluvia o incluso la humedad condensada del aire), siendo imprescindible la presencia de estos elementos para que pueda existir este tipo de corrosión.⁷. (Ver figura 1.2.).

La zona anódica o ánodo es aquella porción de una superficie metálica en la que tiene lugar la corrosión (disolución) y en la cual se liberan electrones (oxidación) como consecuencia del paso del metal en forma de iones, al electrolito. La reacción que sucede en el ánodo es:



La zona catódica o cátodo 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 (reducción). Las reacciones catódicas más comunes en presencia de agua son:



El conocimiento del potencial de electrodo (ánodo o cátodo) es de la mayor importancia para interpretar los mecanismos de corrosión electroquímica. Su medida permite determinar el grado de polarización del electrodo e incluso estimar la velocidad de corrosión metálica; conocer si un metal está en estado "activo" (si tiene tendencia a la corrosión) o "pasivo" (en donde el metal posee una capa protectora de óxidos que lo protegen contra la corrosión); seguir la formación y rotura de películas superficiales; estudiar el efecto sobre el metal de eventuales sustancias inhibitoras estimuladoras de los procesos de corrosión; establecer las regiones anódicas (en las que el metal se ataca) y las catódicas en grandes estructuras, o entre metales diferentes en contacto, etc. ⁹

Cuando un metal M_1 , en contacto con sus sales en disolución M_1^{n+} es medido en condiciones estándar (valores idénticos de presión, temperatura y concentración de los electrolitos) contra otro metal diferente M_2 haciendo de igual manera contacto con sus sales M_2^{n+} , la lectura de la diferencia de potencial resultante entre los dos sistemas será irrelevante si es que se desconocen los valores absolutos de cada una de las interfases metal/solución. De hecho, es posible conocer el valor absoluto del potencial de cualquier interfase metal/solución, ya que en el intento de efectuar una medición con cualquier instrumento, siempre se tendrá que emplear una segunda terminal para cerrar el circuito de medida, introduciendo así una segunda interfase, cuyo potencial absoluto también se desconoce. Por lo tanto, nunca se podrá conocer el potencial "verdadero" o absoluto de un metal sumergido en una solución de sus propias sales. Ante esta situación, se seleccionó arbitrariamente la interfase del hidrógeno como patrón de referencia y así medir relativamente todos los demás potenciales de electrodo. La reacción de equilibrio del hidrógeno:



se lleva a cabo sobre un electrodo de platino y bajo las mismas condiciones estándares. A esta configuración de referencia se le conoce como *Electrodo Estándar de Hidrógeno* y se le asigna un valor de 0.000V. A partir de esta convención es posible medir potenciales estándar de electrodo de cualquier metal relativos a la reacción de hidrógeno e indicarlos de esta manera: E°_H .⁷

A la lista de metales en equilibrio con sus propios iones junto con sus potenciales estándares obtenidos de tales mediciones, se le llama Serie de Fuerza Electromotriz.

A continuación se presenta una tabla que muestra los potenciales normales de electrodo con respecto al electrodo estándar de hidrógeno.

TABLA 1.1. SERIE DE FUERZA ELECTROMOTRIZ.

REACCION EN EQUILIBRIO					E°_H (V)		
NOBLE							
Au^{+2}	+	$2e$		\leftrightarrow	Au	+1.7	
$1/2 O_2$	+	$2H^+$	+	$2e$	\leftrightarrow	H_2O	+1.23
Pt^{+2}	+	$2e$		\leftrightarrow	Pt	+1.20	
Ag^{+1}	+	$1e$		\leftrightarrow	Ag	+0.80	
Cu^{+2}	+	$2e$		\leftrightarrow	Cu	+0.34	
$2H^+$	+	$2e$		\leftrightarrow	H_2	0.00 (Por def.)	
Ni^{+2}	+	$2e$		\leftrightarrow	Ni	- 0.13	
Fe^{+2}	+	$2e$		\leftrightarrow	Fe	- 0.44	
Cr^{+3}	+	$3e$		\leftrightarrow	Cr	- 0.70	
Zn^{+2}	+	$2e$		\leftrightarrow	Zn	- 0.76	
Al^{+3}	+	$3e$		\leftrightarrow	Al	- 1.66	
BASE							

La información contenida en esta tabla representa simplemente la tendencia termodinámica (el potencial) de los sistemas listados destinados a corroerse. Cuanto más negativo sea el valor del potencial E°_H mayor será la tendencia a la corrosión.^{7,9,10}

Como se mencionó anteriormente, al estar presentes los elementos necesarios se inicia el proceso de corrosión electroquímica, el cual se describe a continuación.

La diferencia de potencial creada entre los electrodos provoca una migración de electrones desde el ánodo al cátodo a lo largo del conductor metálico externo, como se indica en la figura 1.2.

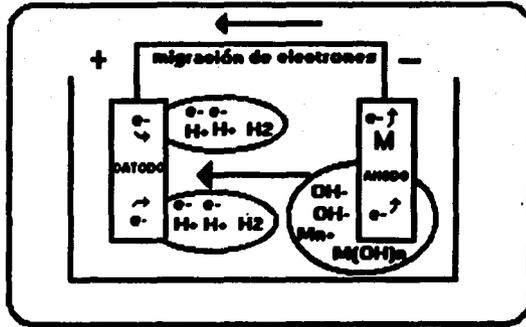


Figura 1.2. Proceso de corrosión electroquímica.

En el ánodo, al perder electrones, quedan iones cargados positivamente, Mn^+ , los cuales pueden combinarse con iones cargados negativamente, OH^- , que se encuentran en las inmediaciones del ánodo, formándose hidróxidos metálicos (productos de corrosión), por ejemplo, en el caso del hierro, el hidróxido férrico, $Fe(OH)_3$, la familiar y conocida herrumbre.⁷

En el cátodo, y procedentes del ánodo van llegando a través del conductor metálico externo, electrones. Estos, al llegar a la interfase cátodo/solución, se combinan con los iones hidrógeno, cargados positivamente, para formar hidrógeno gas, H_2 . Cuando los iones hidrógeno se convierten en hidrógeno gaseoso, al combinarse con los electrones procedentes del ánodo, se crea un exceso de iones OH^- en las inmediaciones del cátodo, lo cual puede cambiar el pH del electrolito.

El proceso de disolución de un metal en un ácido es igualmente un proceso electroquímico. La infinidad de burbujas que aparecen sobre la superficie metálica corresponden a la formación de hidrógeno gaseoso, poniendo de manifiesto la existencia de infinitos cátodos, mientras en los ánodos se va disolviendo el metal.

Al cambiar continuamente de posición estas zonas anódicas y catódicas, llega un momento en que el metal se disuelve continuamente. Este tipo de corrosión se caracteriza porque casi siempre es más pronunciada en unas zonas que en otras, y su forma característica de manifestarse es la aparición de picaduras.⁷

Por lo anterior, se puede concluir, que la corrosión más frecuente es toda de naturaleza electroquímica y resulta de la formación de multitud de zonas anódicas y catódicas sobre la superficie metálica, siendo el electrolito, caso de no estar sumergido o enterrado, el agua de condensación de la atmósfera (corrosión atmosférica), para lo cual se necesita que la humedad relativa del aire sea del orden de 80% o superior.⁷

La corrosión atmosférica difiere de la que ocurre en presencia de agua o en el subsuelo, en que siempre existe un suministro pleno de oxígeno.⁹

1.3. CORROSION ATMOSFERICA.

La corrosión atmosférica puede ser definida como el proceso por medio del cual los metales o aleaciones se deterioran en la atmósfera como resultado de reacciones químicas y electroquímicas que tienen lugar sobre sus superficies. Este tipo de corrosión es la forma más difundida de deterioro metálico debido a que la mayoría de los equipos y construcciones metálicas operan al aire libre, por lo tanto, cualquier medida tendiente a la prevención del fenómeno aunque obtenga sólo éxito parcial puede suponer el ahorro de grandes sumas de dinero, la prolongación de la vida útil de una pieza, equipo o estructura metálica y una mayor seguridad en su operación y servicio.^{5,10}

1.3.1. Mecanismo.

La corrosión metálica progresa a velocidades muy pequeñas si se desarrolla en una atmósfera perfectamente seca y a temperatura ambiente, de modo que, a efectos prácticos, puede ser ignorada; en cambio, adquiere especial relevancia sobre superficies humedecidas donde el mecanismo es electroquímico.⁹

En este tipo de corrosión, el electrolito está constituido ya sea por una película de humedad extremadamente delgada, o por una película acuosa, cuando el metal aparece perceptiblemente mojado, por ejemplo, debido a la lluvia o al rocío. La formación de rocío depende de la humedad relativa (HR) del aire y del cambio de temperatura del metal. Cuanto más seco esté el ambiente, mayor ha de ser el descenso de temperatura que motive la condensación de humedad; por el contrario, si el ambiente presenta altos niveles de humedad, basta una ligera reducción de temperatura para llevar a la atmósfera al estado de saturación, es decir, para propiciar la condensación de humedad. La fracción de tiempo en que la atmósfera presenta niveles elevados de humedad relativa se ha revelado como un buen indicador de su agresividad potencial.

Se ha demostrado que la humedad relativa ejerce un papel importante en la corrosión atmosférica. Por debajo de un determinado nivel de HR no es probable la corrosión, generalmente 80%, pues no existe película apreciable de electrolito sobre el metal.

La velocidad de las reacciones de corrosión aumenta con la concentración de sustancias capaces de ionizarse en la película de humedad. Bajo esta película, el metal se corroe por medio del proceso catódico de reducción de oxígeno procedente del aire. Únicamente en el caso de un alto grado de contaminación por productos ácidos adquiere importancia la reacción de descarga de iones hidrógeno. El proceso anódico de corrosión del metal (M), supuesto bivalente, y los mencionados procesos catódicos pueden expresarse de modo simplificado por las reacciones¹²:

PROCESO ANODICO: $M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$

PROCESO CATODICO NORMAL: $1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$

PROCESO CATODICO POR PROD. ACIDOS: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

En síntesis, el proceso de corrosión atmosférica es la suma de los procesos parciales (individuales) de corrosión que tienen lugar cada vez que se forma la capa de electrolito sobre el metal. Las precipitaciones acuosas (lluvia, nieve, rocío, niebla) y la condensación de humedad por cambios de temperatura son, sin duda, los principales promotores de la corrosión atmosférica.⁵

Sin embargo, algunos materiales metálicos muestran un alto grado de estabilidad en la atmósfera; por ejemplo, el aluminio y el acero inoxidable, desarrollan espontáneamente películas delgadas y protectoras de óxido, mientras que el cobre y acero patinable, se cubren de capas compactas de productos de corrosión que frenan el ataque de la atmósfera.⁵

1.3.2. Factores que inciden sobre la corrosión atmosférica.

Entre los principales factores que atacan a los materiales, en especial los metálicos, hay que destacar:

a) la humedad relativa del aire (HR), pues la corrosión electroquímica requiere la formación de una película de humedad sobre el metal; el valor de la HR sirve de referencia para conocer qué tan cerca o lejos está la atmósfera del estado de saturación y puede expresarse como la relación (en porcentaje) entre la presión parcial de vapor de agua en el aire (P_{H_2O}) y la presión de saturación del aire en vapor de agua (P_s) a la misma temperatura; esto es:

$$HR = (P_{H_2O} / P_s) 100 \dots (1.1)$$

pero en realidad, la corrosión metálica en la atmósfera depende del llamado *tiempo de humectación* (TDH), correspondiente al tiempo durante el cual la superficie del metal está recubierta de la película de humedad. ^{12,5}

b) composición química de la atmósfera, en cuanto que la contaminación del aire, natural o provocada, acelera el proceso de corrosión. La alta corrosión que se observa en zonas costeras, ricas en iones cloruro, y en zonas industriales, donde abundan emisiones gaseosas, en especial de dióxido de azufre, SO_2 , pone de manifiesto la acción de estas especies sobre dicho proceso. Por lo tanto, se puede decir que los principales contaminantes atmosféricos con influencia en los fenómenos de corrosión son:

* Dióxido de azufre (SO₂): Procede de fuentes tanto naturales como artificiales. La principal fuente natural de SO₂ es la actividad volcánica, mientras que otras actividades naturales, como la actividad microbiana y el aerosol marino, no originan SO₂ sino otros contaminantes azufrados, tales como sulfatos y sulfuros orgánicos e inorgánicos.

Las emisiones artificiales de SO₂ proceden principalmente del quemado de los combustibles fósiles donde el azufre está presente, de fundiciones y fabricación de ácido sulfúrico.

Aproximadamente alrededor de la mitad del SO₂ emitido procede de fuentes naturales mientras que la otra mitad procede de la actividad humana, principalmente de los procesos de combustión en centrales térmicas de carbón o petróleo.2,5,12

* Cloruros: El origen principal de los cloruros atmosféricos corresponde al agua de mar que puede arrastrar al ión cloruro disuelto o como sal sódica, tras la evaporación. Otra fuente natural de emisión a la atmósfera son los gases procedentes de volcanes en erupción.

Asimismo, las actividades de naturaleza antropogénica son responsables de la emisión a la atmósfera de cantidades importantes de estos compuestos; de esta manera, los cloruros pueden estar presentes en el aire atmosférico como consecuencia de procesos de fabricación de ácido clorhídrico, procesos de combustión e incineración de materiales que contienen cloro, fabricación de pinturas y lanzamiento de cohetes al espacio.⁵

* Oxidos de nitrógeno: Pueden ser emitidos por fuentes naturales, como incendios forestales, actividad volcánica y procesos microbianos en suelos. Alrededor del 75% de los óxidos de nitrógeno artificiales proceden de fuentes móviles y del quemado de combustibles fósiles en centrales térmicas.2,5

* Otras partículas atmosféricas: La materia particulada en la atmósfera consta de partículas sólidas y líquidas emitidas por numerosas fuentes tanto naturales como artificiales. Esta materia particulada es una mezcla variable y compleja de partículas de diferentes tamaños y con muy diversos componentes químicos. Las partículas más grandes proceden del polvo arrastrado por el viento procedentes de actividad industrial o volcánica. Las partículas más finas se forman, generalmente, por el proceso de la combustión.⁵

c) dirección de exposición de las muestras, la orientación de la superficie metálica puede afectar al proceso corrosivo en la atmósfera, por modificarse el régimen de aporte de contaminante, el TDH, la acumulación de polvo, la acción de lavado por lluvia, etc. Las probetas utilizadas en los estudios de corrosión suelen exponer a la atmósfera dos caras principales de orientación diametralmente opuesta; a menudo, una dirigida hacia el cielo y la otra mirando hacia el suelo (caras superior e inferior, respectivamente) sobre las que

la corrosión puede adquirir rasgos diferenciales. Existe el convenio de exponer las muestras metálicas mirando al Sur en países situados en el hemisferio Norte, y mirando al Norte en países correspondientes al hemisferio Sur. De este modo, se obtiene la máxima exposición al sol. En circunstancias especiales, es deseable orientarlas en dirección del agente corrosivo; por ejemplo, mirando al mar para el tipo de atmósfera marina.¹²

d) variables meteorológicas :

- Temperatura, pues un cambio en ésta puede afectar directa o indirectamente al proceso de corrosión. Al aumentar la temperatura, se incrementa la velocidad de las reacciones electroquímicas, pero, al mismo tiempo, se acelera la evaporación de la humedad depositada sobre el metal, desciende la concentración de oxígeno y de otros gases disueltos en ella e incluso pueden producirse cambios en las propiedades protectoras de las capas de productos de corrosión. A veces, no se detecta ningún efecto apreciable de esta variable en un amplio intervalo de temperaturas. Por debajo de 0°C, cuando la película de electrolito está helada, la corrosión se detiene prácticamente, pero conviene tener en cuenta que en una atmósfera muy contaminada puede haber corrosión aún a -5°C, debido a la elevada concentración salina en la capa de electrolito retenida sobre el metal, que retarda la congelación. Como producto del trabajo de los investigadores Feliu y Morcillo⁵, se conoce que la velocidad de corrosión se mantiene prácticamente constante entre unos 5 y 15°C, cuando la humedad y contaminación de la superficie metálica es apreciable. En general, el efecto de la temperatura es considerablemente menor que el de la contaminación ambiental y del tiempo de humectación.^{5,12}

- dirección y velocidad del viento, éste, arrastrando los contaminantes sobre los metales influye directamente en las cifras de corrosión medidas. Se ha encontrado que las mayores corrosiones se localizan sobre las superficies expuestas verticalmente de cara al viento, en tanto que las probetas montadas con una inclinación de 45° respecto a la horizontal no revelan ninguna diferencia significativa entre la corrosión de la cara que mira hacia arriba (cara superior) y la que mira hacia tierra (cara inferior).¹²

-precipitación pluvial (lluvia, nieve, rocío, niebla), en los períodos de precipitación la superficie metálica se recubre de un depósito visible de agua, lo que acelera el proceso de corrosión, ya que la difusión de oxígeno a través de la capa acuosa suele ser el factor controlante de la velocidad de corrosión. Es difícil precisar cuál de estos fenómenos de precipitación es más perjudicial desde el punto de vista de la corrosión. La lluvia, aunque sea el que de modo más manifiesto moja la superficie metálica, puede no ser el de peores consecuencias al limpiarla de polvo y contaminantes, eliminando así una de las causas intensificadoras de la corrosión atmosférica. Por esta razón, las gotas de rocío y las minúsculas de niebla que no "lavan" la superficie metálica pueden ejercer, a veces, un papel más importante que la propia lluvia, siempre, claro está, que los períodos de humectación sean del mismo orden, pues no parece probable que unas pocas horas de rocío tengan mayor acción que un día lluvioso por ejemplo.^{5,12}

Los elementos anteriormente mencionados constituyen la base para la determinación del tipo de clima.

El término *clima* se refiere a un régimen de ciertas condiciones meteorológicas que prevalecen en la atmósfera. Siempre aplica a condiciones atmosféricas para un período dado de tiempo, a lugares y regiones.

Los elementos en los que se basa la determinación del tipo de clima son: energía solar, temperatura, humedad-precipitación, y en un menor grado, la intensidad y duración de los vientos.

Debido a la gran variedad de datos existentes en torno al clima, se establecen diversas clasificaciones.

El esquema de clasificación de Köppen es el más ampliamente utilizado debido a su relativa facilidad y a que ha demostrado ser aceptado extensamente por más de cuatro décadas.

La clasificación de Köppen está basada en las temperaturas y precipitaciones mensuales y anuales de las diferentes regiones y zonas del mundo. Acepta la vegetación nativa como la mejor expresión de la totalidad de un clima, por lo que la mayoría de las fronteras climáticas son seleccionadas de acuerdo a los límites de vegetación existentes. Köppen reconoce que la efectividad de la precipitación pluvial en el desarrollo y crecimiento de una planta no depende sólo de la cantidad de precipitación, sino también de la intensidad de la evaporación y transpiración que originan la pérdida de agua en la vegetación. La parte de lluvia que es evaporada no es de valor directo en el crecimiento de la vegetación. El método de Köppen de indicar la intensidad de la evaporación y la efectividad de la precipitación es combinar ésta con la temperatura en una fórmula. Así, el mismo número de pulgadas de lluvia cayendo en un clima caliente, o concentrado en una estación caliente cuando la evaporación es grande, es menos efectiva para plantas que la misma cantidad cayendo en una estación o clima más frío. 2.15

Una característica única del sistema de Köppen es su ingeniosa nomenclatura simbólica para los tipos de clima. Cada tipo principal de clima es descrito por una fórmula que consiste de un par de letras con significados precisos.

La clasificación de Köppen reconoce cinco grandes grupos de climas, y éstos, en conjunto con los once tipos principales de clima dentro de los cuales los grupos están divididos, proporcionan un modelo o patrón del clima de la Tierra.15

Los cinco grupos principales de clima mundial, corresponden a cinco grupos de vegetación, y son designados con una letra mayúscula:

- A:** Clima tropical lluvioso con temperatura media mensual superior a 18°C y lluvias anuales superiores a 750mm.
- B:** Clima seco.
- C:** Clima templado húmedo donde la temperatura media del mes más cálido es superior a 18°C y la temperatura del mes más frío es superior a 0°C.
- D:** Clima frío o boreal donde la temperatura media del mes más cálido es superior a 10°C y la temperatura media del mes más frío es inferior a 0°C.
- E:** Clima polar donde la temperatura media del mes más cálido es inferior a 10°C y la temperatura media del mes más frío es inferior a 0°C..

Cada uno de ellos se subdivide en tipos climáticos basados en la distribución de lluvia, frío o grado de sequedad durante las diferentes estaciones a lo largo del año. Las letras minúsculas indican el grado de precipitación:

- f:** Estación húmeda (lluvias en todo el año).
- m:** Estación con lluvias monzónicas (con ciclones tropicales en verano).
- s:** Estación seca en verano y con lluvias en invierno.
- w:** Estación seca en invierno y con lluvias en verano.
- x:** Lluvia escasa todo el año.

Las letras mayúsculas son empleadas para designar los tipos de vegetación^{2,18}:

- B:** Alta montaña.
- F:** Hielos perpetuos.
- S:** Estepa.
- T:** Tundra.
- W:** Desierto.

Los procesos de corrosión atmosférica, que dependen de la naturaleza del material, están ampliamente afectados por las características climáticas del lugar donde se encuentre ubicado dicho material, la tabla 1.2 muestra cómo se ve afectada la velocidad de corrosión de los principales materiales metálicos empleados en la industria debido al tipo de clima en donde se encuentren ubicados¹⁴.

TABLA 1.2. EFECTO DEL CLIMA EN LA CORROSION ATMOSFERICA.

Prom.año T, °C	Prom.año HR %	CLIMA	INDICE KOPPEN	ACERO Corr. µ/año	ZINC Corr. µ/año	COBRE Corr. µ/año	ALUMINIO Corr. µ/año
16	37	Semiárido	Bs	15.0	0.19	0.19	desp.
16	55	Verano Seco	Cs	12.6	0.27	0.97	0.06
16	59	Invierno Seco	Cw	12.3	0.14	0.28	0.02
14	69	Sin estac. Seca	Cf	14.1	0.28	0.89	0.07
21	56	Sabana Tropical	Aw	15.2	1.16	0.23	desp.
25	84	Selva Tropical	Af	15.7	0.98	0.56	0.01

1.3.3. Evaluación de la corrosividad atmosférica.

Para realizar la evaluación de la corrosividad de la atmósfera según su agresividad, es necesario establecer una clasificación que resulta útil para prever el comportamiento de los materiales y, así, optimizar las medidas técnicas a tomar para su protección y vida útil.

Los procesos de corrosión atmosférica dependen de factores meteorológicos y de contaminación del aire en la zona de exposición. Así, la corrosividad de la atmósfera es básicamente función de los siguientes factores: temperatura, humedad relativa y composición química del aire (contaminación). Por tanto, un condicionante básico en los estudios de corrosión en los que se valora la agresividad de la atmósfera, es la adecuada medida de los factores climáticos y de la concentración y velocidad de depósito de los contaminantes atmosféricos. Estas medidas deben realizarse según prácticas normalizadas (ASTM, ISO, DIN, etc.) para que los resultados sean reproducibles y comparables¹².

De acuerdo a la concentración de SO₂ y NaCl, principales contaminantes presentes en la atmósfera, se ha dividido a ésta en tres tipos¹⁴:

* *Rural* (o de baja contaminación) cuando las concentraciones medias de SO₂ y NaCl son inferiores a 15 mg/m²día.

* *Urbana o industrial*, cuando la concentración media en NaCl se mantiene inferior a 15 mg/m²día, pero la concentración de SO₂ adquiere valores medios superiores a 15 mg/m²día.

* *Marina o costera*, cuando la concentración de NaCl es superior a 15mg/m²día, independientemente de la concentración que alcance el SO₂.

Basados en la norma ISO 9223 se puede establecer la siguiente clasificación:

a) Clasificación del tiempo de humectación.

Los valores clasificados están basados en características de larga duración de zonas macroclimáticas para condiciones típicas de categorías o tipos de localización. Por lo tanto, el tiempo de humectación depende de la zona macroclimática y de la localización y puede clasificarse de acuerdo a la tabla 1.3.

TABLA 1.3. CLASIFICACION DEL TIEMPO DE HUMECTACION DE SUPERFICIES METALICAS.

CATEGORIA	TIEMPO DE HUMECTACION	
	HORAS/AÑO	% AÑO
T1	< 10	< 0.1
T2	10- 250	0.1- 3
T3	250-2500	3 - 30
T4	2500-5000	30 - 60
T5	> 5000	> 60

b) Clasificación de las categorías de contaminación.

Para fines de clasificación, la contaminación atmosférica se divide en dos categorías: contaminación por dióxido de azufre (SO₂) y por cloruro de sodio (NaCl). Estos dos tipos de contaminación son representativos de los diferentes tipos de atmósfera: rural, urbana, industrial, marina y costera o una combinación de ellas.

La clasificación de la contaminación por SO₂ se presenta en la tabla 1.4.

TABLA 1.4 CLASIFICACION DE LA CONTAMINACION POR EL NIVEL DE SO₂.

CATEGORIA	VELOCIDAD DE DEPOSITACION SO₂ mg/m² día	CONCENTRACION SO₂ mg/m³
P ₀	< 10 rural	< 0.012
P ₁	10-35 urbana	0.012- 0.04
P ₂	35-80 industrial	0.04 - 0.09
P ₃	> 80 excepcional	> 0.09

El cloruro de sodio es un contaminante natural muy importante en la corrosión de los metales, ya que origina en ellos una ataque localizado. Sin embargo, su influencia se limita a regiones frente a la costa (atmósfera de tipo costera) o cercanas a la costa (atmósfera de tipo marina). A medida que el sitio está más alejado de la costa, el nivel de cloruros en la atmósfera disminuye haciendo su efecto poco importante^{5,12}.

La clasificación de la contaminación por cloruros se presenta en la tabla 1.5.

TABLA 1.5. CLASIFICACION DE LA CONTAMINACION POR NaCl.

CATEGORIA	VELOCIDAD DE DEPOSITACION DE Cl mg/m² día
S ₀	< 3 rural
S ₁	3 - 60 marina
S ₂	60 - 300 costera
S ₃	300 - 1500 excepcional

c) Categorías de corrosividad de la atmósfera.

La corrosividad de la atmósfera se divide en cinco categorías, como lo muestra la tabla 1.6.

TABLA 1.6. CATEGORIAS DE CORROSIVIDAD DE LA ATMOSFERA.

CATEGORIA (C)	CORROSIVIDAD
1	MUY BAJA
2	BAJA
3	MEDIA
4	ALTA
5	MUY ALTA

d) Clasificación de la corrosividad basada en mediciones de velocidad de corrosión de especímenes estándar.

Los valores numéricos de las velocidades de corrosión del primer año para metales estándar (acero al carbón, zinc, cobre y aluminio) son dados en la tabla 1.7 para cada una de las categorías de corrosividad. Estos valores no pueden ser extrapolados para la predicción de comportamientos de larga duración.

TABLA 1.7. VELOCIDADES DE CORROSION PARA EL PRIMER AÑO DE EXPOSICION EN DIFERENTES CATEGORIAS DE CORROSIDAD.

CATEGORIA (C)	ACERO (P.PESO)	CINCO (P.PESO)	COBRE (P.PESO)	ALUMINIO (P.PESO)
1 (µm/a)	<1.3	<0.1	<0.1	DESPR.
2 (µm/a)	1.3 - 25	0.1 - 0.7	0.1 - 0.6	<0.6
3 (µm/a)	25 - 50	0.7 - 2.1	0.6 - 1.3	0.6 - 2
4 (µm/a)	50 - 80	2.1 - 4.2	1.3 - 2.8	2 - 5
5 (µm/a)	80 - 200	4.2 - 8.4	2.8 - 5.6	5 - 10

e) Clasificación de la corrosividad basada en datos ambientales.

Las categorías de contaminación y tiempo de humectación son empleadas para la determinación de la categoría de corrosividad para metales individuales (zinc, acero al carbón, aluminio y cobre). Estas categorías de corrosividad se presentan en la tabla 1.8.

TABLA 1.8. CATEGORIAS DE CORROSIDAD ESTIMADAS DE LA ATMOSFERA.

ACERO AL CARBON (Fe)

TDH	T1			T2			T3			T4			T5		
Cont.	S0-S1	S2	S3	S0-S1	S2	S3	S0-S1	S2	S3	S0-S1	S2	S3	S0-S1	S2	S3
P0-P1	1	1	1-2	1	2	3-4	2-3	3-4	4	3	4	5	4	5	5
P2	1	1	1-2	1-2	1-2	3-4	3-4	3-4	4-5	4	4	5	5	5	5
P3	1-2	1-2	2	2	3	4	4	4-5	5	5	5	5	5	5	5

ZINC Y COBRE

TDH	T1			T2			T3			T4			T5		
Cont.	S0-S1	S2	S3	S0-S1	S2	S3	S0-S1	S2	S3	S0-S1	S2	S3	S0-S1	S2	S3
P0-P1	1	1	1	1	1-2	3	3	3	3-4	3	4	5	4	5	5
P2	1	1	1-2	1-2	2	3	3	3-4	4	3-4	4	5	5	5	5
P3	1	1-2	2	2	3	3-4	3	3-4	4	4-5	5	5	5	5	5

ALUMINIO

TDH	T1				T2				T3				T4				T5			
Cont.	S0	S1	S2	S3	S0	S1	S2	S3	S0	S1	S2	S3	S0	S1	S2	S3	S0	S1	S2	S3
P0-P1	1	1	2	2	1	1	2-3	4	3	3	3-4	4	3	3-4	3-4	5	4	5	5	5
P2	1	1	2	2-3	1-2	1-2	3-4	4	3	3	4	4-5	3-4	4	4	5	4	5	5	5
P3	1	1	2-3	3	2	3-4	4	4	3	4	4-5	5	4-5	5	5	5	5	5	5	5

En el caso de la categoría T1 del tiempo de humectación, la categoría de la corrosividad es siempre 1, excepto en atmósferas altamente contaminadas.

1.4. TÉCNICAS PARA LA EVALUACION DE LA CORROSION.

La corrosión atmosférica de los metales y aleaciones depende de múltiples factores, como se mencionó anteriormente. Por otra parte, en la mayoría de los casos, la corrosión atmosférica es afortunadamente un fenómeno lento, y la medida directa de la corrosión requiere períodos de tiempo considerables para llegar a resultados significativos, por lo que determinarla no es tarea fácil. Surge, pues, la necesidad de recurrir a técnicas de evaluación que proporcionen la información real del proceso corrosivo, entre ellas se encuentran las técnicas gravimétricas, métodos visuales, técnicas electroquímicas y rayos X, las cuales se describen brevemente a continuación.

1.4.1. Técnicas gravimétricas.

Consisten en obtener una medida directa de la velocidad de corrosión pesando al inicio y al final de la exposición la muestra metálica (probeta) una vez que se han eliminado los productos de corrosión. Por diferencia de peso, se determina la velocidad media de corrosión en el período de tiempo considerado mediante la ecuación:

$$R = \frac{W_i - W_f}{\rho A t} \quad \dots (1.2)$$

en donde: R : velocidad de corrosión (mm/año)

W_i : peso inicial (mg)

W_f : peso final (mg)

ρ : densidad del material (mg/mm³)

A : área de exposición (mm²)

t : tiempo de exposición (años)

Esta técnica de pérdida de peso es la más ampliamente utilizada en los estudios de corrosión atmosférica, dado que es relativamente simple y precisa. Se debe asegurar que los productos de corrosión se puedan retirar de la muestra sin gran ataque del metal base. Para ello, se emplean distintas soluciones específicas para cada metal y los productos de corrosión se eliminan mediante ciclos sucesivos de limpieza en estas soluciones.

Este tratamiento de ciclos se repite hasta la completa eliminación de los productos de corrosión.

Esta técnica de inmersiones sucesivas, aunque lenta, además de garantizar la eliminación total de los productos de corrosión, permite diferenciar la pérdida de peso del metal debida a la corrosión atmosférica de la debida al ataque por la solución empleada en la limpieza.¹²

1.4.2. Métodos visuales.

Además de determinaciones cuantitativas, es conveniente realizar un examen visual de las probetas después de la exposición, e incluso fotografiar determinadas muestras para mantener esta información. La inspección permite comparar con probetas estándar para establecer un escalado de resultados. La figura 1.3. muestra una escala de grados de corrosión en función de la superficie oxidada.¹²

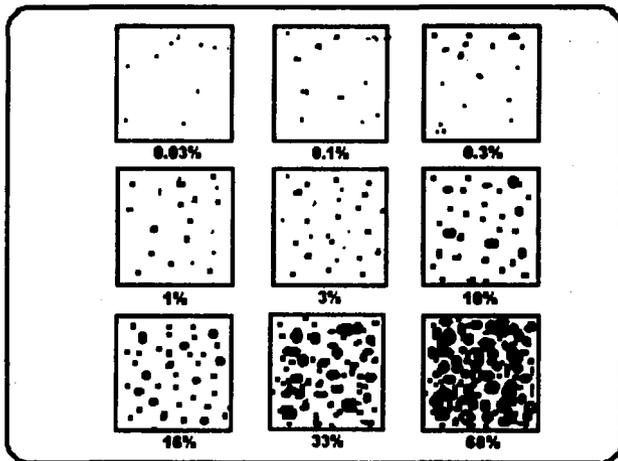


Figura 1.3. Escala de corrosión en función de la superficie oxidada.

1.4.3. Técnicas electroquímicas.

Como se ha visto hasta el momento, la corrosión atmosférica de los metales y aleaciones depende de múltiples factores, de entre los que cabe destacar, aparte de la naturaleza del metal, el tipo y concentración de contaminantes atmosféricos, el TDH y el carácter más o menos protector de los productos de corrosión formados.

Dada la naturaleza electroquímica de la corrosión, las técnicas más indicadas para profundizar en su estudio parecen las electroquímicas. Tales técnicas son lo suficientemente sensibles que no modifican la naturaleza del fenómeno, lo que exige no perturbar al material en el procedimiento de medida, ni intensificar los factores de corrosión varios órdenes de magnitud. Así, las técnicas electroquímicas constituyen una valiosa fuente de información para el estudio del mecanismo y determinación de la cinética del fenómeno de corrosión atmosférica, complementaria a la información representada por los ensayos de exposición natural. Algunas de estas técnicas son^{12,20}:

a) Extrapolación de Tafel.

El método de Extrapolación de Tafel para la determinación de la velocidad de corrosión fue empleado por Wagner y Traud para verificar la Teoría del Potencial Mixto, la cual establece que la reacción anódica (oxidación) y la catódica (reducción) en una reacción electroquímica se llevan a cabo simultáneamente, de modo que la densidad de corriente total (flujo de electrones en Coulombs por segundo por unidad de área), i , es igual a la diferencia de las densidades de corriente de las dos reacciones²⁰:

$$i = i_c - i_a \quad \dots (1.3)$$

donde i : densidad total de corriente

i_c : densidad de corriente catódica

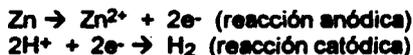
i_a : densidad de corriente anódica.

Al flujo de electrones generados en la reacción de oxidación, el cual es igual al flujo de electrones consumidos en la reacción de reducción, se le llama *densidad de corriente de intercambio*, i_0 , constituyendo una característica de un metal en equilibrio. Pero, como las velocidades de oxidación y de reducción son iguales en magnitud, pero de signo opuesto, no habrá flujo de electrones neto y, por lo tanto, será imposible medir la i_0 en un instrumento, así^{10,20}:

$$i_0 = i_c = i_a \quad \dots (1.4)$$

Cualquier desviación que haya de la condición de equilibrio, desplazará el potencial del electrodo y entonces modificará las magnitudes de las velocidades anódicas y catódicas, produciéndose un flujo neto de electrones. Dicho flujo de electrones propicia que los potenciales de equilibrio de cada una de las fases se desvíen de su valor inicial, es decir, el potencial de equilibrio se desplaza hacia otro valor por medio de un flujo de corriente eléctrica (polarización)^{10,20}.

La utilización de la Teoría del Potencial Mixto, se puede demostrar considerando electrodos mixtos. Un electrodo mixto es un electrodo o metal muestra que está en contacto con dos o más sistemas de oxidación-reducción. Para ejemplificarlo, considérese el caso del zinc inmerso en ácido clorhídrico. Bajo estas condiciones, el zinc es rápidamente corroído por el ácido y las reacciones electroquímicas que ocurren son las siguientes¹⁰:



Cada una de estas reacciones posee su propio potencial de electrodo y densidad de corriente de intercambio, como se representa en la figura 1.4.

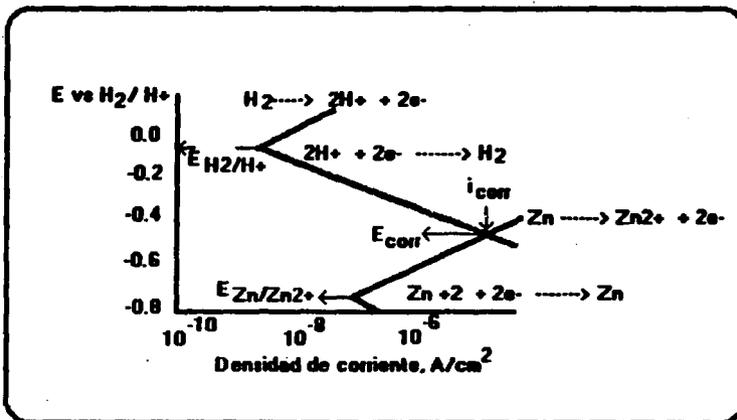


Figura 1.4. Comportamiento de un electrodo de zinc en una solución ácida.

El punto de este sistema donde las velocidades de oxidación y reducción son iguales es en la intersección de las líneas que representan las reacciones anódica y catódica o potencial de corrosión, E_{corr} . En este punto, la velocidad de disolución del zinc es igual a la velocidad de formación del hidrógeno expresado en términos de densidad de corriente de corrosión, i_{corr} .¹⁰

Las velocidades de las reacciones anódica y catódica usualmente siguen el comportamiento de Tafel:

$$\eta = a + b \log i \quad \dots (1.5)$$

donde η : sobrepotencial ($\eta = E_{aplicado} - E_{equilibrio}$)

i : densidad de corriente de la reacción electroquímica

a, b : constantes.

El valor de la constante a está relacionada con el valor de la velocidad de las reacciones anódicas y catódicas, bajo condiciones de equilibrio, es decir, cuando $\eta = 0$; la constante b es comúnmente referida como la pendiente de Tafel y se expresa en mV/década seg. Así la corriente de corrosión puede ser estimada si el proceso de corrosión electroquímico sigue este comportamiento de Tafel. (Ver figura 1.5).

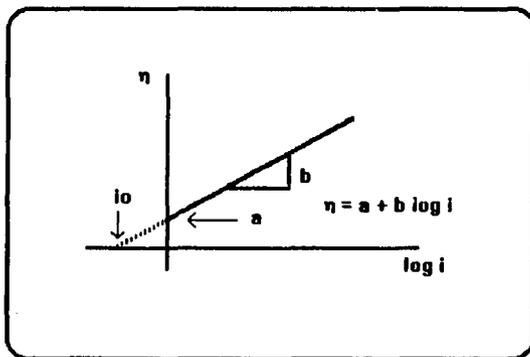


Figura 1.5. Gráfica que muestra la ecuación de Tafel.

Cuando la desviación del potencial de equilibrio es positiva ($+\eta$) se dice que el proceso es anódico, o sea, el metal se oxida o disuelve; si la desviación es negativa, ($-\eta$), el potencial aplicado toma valores más negativos que el de equilibrio y el proceso es catódico, originándose reacciones de reducción en el material.³

El comportamiento exponencial de la densidad de corriente con el potencial significa que la contribución anódica a la densidad de corriente neta puede ser generalmente ignorada si el potencial del material es 50mV más negativo que el valor del circuito abierto, mientras que la contribución catódica es despreciable a potenciales de 50mV más positivos que el valor del circuito abierto. Estas relaciones se muestran gráficamente en la figura 1.6.

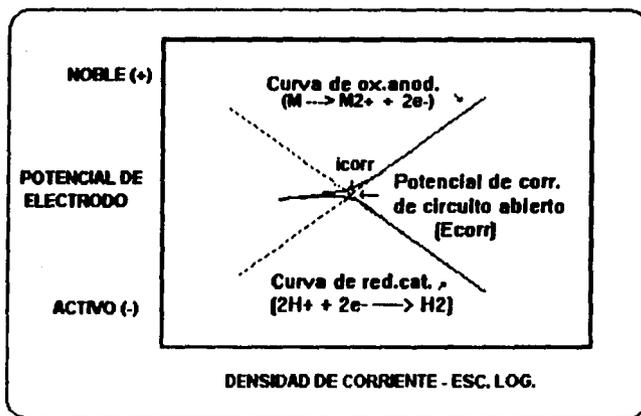


Figura 1.6. Esquema que muestra las curvas de polarización anódica y catódica.

Basados en estas observaciones, se utilizan diversas técnicas para la estimación de las corrientes de corrosión:

1) el material puede ser polarizado a potenciales de al menos 50mV más negativo que el potencial de corrosión de circuito abierto, y obtener así suficientes datos para obtener una línea de Tafel confiable. Entonces el valor de la densidad de corriente puede ser extrapolado utilizando una gráfica semilogarítmica para obtener el valor de densidad de corriente de corrosión;

2) esta segunda técnica es análoga a la primera, el material puede ser polarizado anódicamente a potenciales más grandes que 50mV más positivos que el potencial de corrosión y se aplica el mismo procedimiento que en la técnica anterior;

3) en una tercera técnica, se requiere que ambas polarizaciones, anódica y catódica, sean llevadas a cabo, como se describe en las técnicas anteriores y que la corriente de corrosión se obtenga en la intersección de las líneas anódica y catódica extrapoladas.³

Estas tres técnicas se ilustran en la figura 1.7.

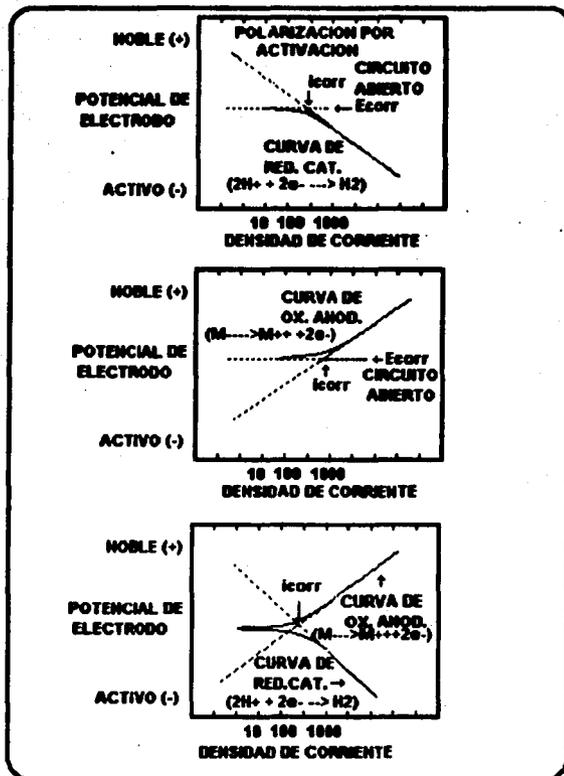


Figura 1.7. Ilustración de los métodos de extrapolación de Tafel para la estimación de la velocidad de corrosión.

b) Resistencia de polarización.

Otro método para realizar la medición de la velocidad de corrosión electroquímica es la aplicación de sólo una pequeña diferencia de potencial (ΔE) al material y medir la corriente que este tipo de cambio produce. El procedimiento se basa en que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un pequeño entorno de E_{corr} ; por lo general, se aplica una pequeña polarización o ΔE de $\pm 10\text{mV}$ y se mide el Δi correspondiente. La pendiente de este trazo en términos de potencial dividido por la densidad de corriente tiene unidades análogas a las de una resistencia eléctrica y se denomina *resistencia de polarización*, la cual está relacionada con la densidad de corriente de corrosión por la relación:

$$i_{corr} = B (i_0 / \Delta E) = B / R_p \dots (1.6)$$

donde $i_0 / \Delta E$: cambio en la densidad de corriente del material por unidad de cambio en el potencial.

R_p : resistencia de polarización

B : constante de Stern-Geary del sistema

i_{corr} : densidad de corriente de corrosión

El valor de la constante B está relacionado con el metal y el medio en el que se expone; se le ha asignado, de manera general, para todos los materiales, un valor de 0.026. 3.6.20

La ventaja esencial de este método reside en que las polarizaciones aplicadas son tan pequeñas que no se altera prácticamente el electrodo en el proceso de medida y una misma probeta permite innumerables medidas y seguir la evolución del proceso de corrosión con el transcurso del tiempo.^{3,9}

Una vez obtenida la densidad de corriente por cualquiera de los métodos descritos anteriormente, se procede a obtener la velocidad de corrosión, en unidades de penetración, por medio de la ecuación de la Ley de Faraday.

Como se sabe, las reacciones electroquímicas liberan o consumen electrones. Así, la velocidad del flujo de electrones en la interfase reaccionante es una medida de la velocidad de la reacción. El flujo de electrones se mide como corriente, i , en amperes, donde $1\text{A} = 1\text{C}$ de carga ($6.2 \times 10^{18}e^-$) por segundo. La proporcionalidad entre i y la masa que reacciona, m , en una reacción electroquímica está dada por la Ley de Faraday:

$$m = (i t a) / (n F) \dots (1.7)$$

donde F : constante de Faraday (96,500 C/ equivalente)
 n : número de equivalentes intercambiados
 a : peso atómico
 t : tiempo
 m: masa que reacciona

Dividiendo la ecuación anterior entre el tiempo y el área de la superficie, A, se obtiene la velocidad de corrosión:

$$r = (m) / (t A) = (i a) / (n F) \dots (1.8)$$

donde i : densidad de corriente (I / A).

Esta última ecuación muestra una proporcionalidad entre la pérdida de masa por unidad de área por unidad de tiempo y densidad de corriente.

La densidad de corriente (i_{corr}) es proporcional a la velocidad de corrosión, debido a que la misma corriente concentrada en una pequeña área resulta en una gran velocidad de corrosión.

La densidad de corriente puede ser medida en valores tan bajos como 10^{-9} A/cm². Así, las mediciones electroquímicas son herramientas muy sensibles y convenientes para el estudio de la corrosión.*

Las unidades de penetración por unidad de tiempo resultan de dividir la última ecuación por la densidad del material, D. Para expresar la velocidad de corrosión en mm/año, dicha ecuación se convierte en¹⁰:

$$r = (0.00327 a i) / (n D) \dots (1.9)$$

*En esta tesis, se presenta brevemente un estudio para determinar la protectividad de óxidos formados sobre probetas de aluminio, cobre, hierro y zinc en una atmósfera de Brasil (Caratinga).

1.4.4. Rayos X.

El estudio de una reacción química precisa de la descripción de los reactivos y de los productos de reacción. En el caso de la reacción de corrosión atmosférica, se suelen conocer los reactivos: metal, aire, contaminantes, humedad; sin embargo, los productos de corrosión, tanto los finales como los intermedios, son muchas veces difíciles de identificar. Para reconocer los elementos presentes en las probetas expuestas, se puede utilizar un microscopio electrónico de barrido. En éste, un fino haz de electrones, emitido por un filamento de wolframio (o de hexaboruro de lantano), se acelera mediante un potencial eléctrico que puede variar entre 1 y 50 kV. Dicho haz se enfoca sobre la muestra mediante un sistema de lentes electromagnéticas. La interacción del haz de electrones con la superficie del sólido origina electrones secundarios, electrones Auger, electrones retrodispersados, rayos X, etc., que pueden ser empleados para obtener información diversa (morfología, fases cristalográficas, composición elemental, etc.) de la muestra examinada. Los rayos X originados son característicos de los elementos presentes en la muestra y proporcionan información sobre la composición elemental.¹²

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Como ya se ha mencionado, la corrosión atmosférica es una de las formas más comunes de deterioro de los materiales. Estos, expuestos a la intemperie, con el tiempo, quedan dañados más o menos severamente, según la naturaleza de los mismos y las características del medio.⁵

La problemática de la estabilidad de los materiales en el aire tiene indudable trascendencia en cuanto que de ella dependen tanto el buen desarrollo de la tecnología como la seguridad que proporcionan. Por otra parte, la valoración económica de su deterioro ocasionado por la corrosión alcanza cifras que no pueden ser ignoradas.

Con la colaboración del Gobierno del Estado de Tabasco y Pemex, el Instituto de Investigaciones Eléctricas realizó un estudio que proporcionara resultados a corto plazo, por lo que se estableció con una duración de seis meses (junio 1994-diciembre 1994); período durante el cual se expusieron probetas metálicas para determinar velocidades de corrosión en las mismas; y con el objeto de calcular los niveles de dióxido de azufre y cloruro de sodio, se utilizaron dispositivos cuya renovación fue mensual.

En este capítulo se expone la planificación del estudio de la agresividad atmosférica en el estado y se presentan las técnicas para evaluarla. Las conclusiones obtenidas pueden ser útiles para elegir los materiales más convenientes en función de las características ambientales, con el fin de evitar, o por lo menos atenuar, el desarrollo de la corrosión.

2.1. SELECCION DE SITIOS.

Con objeto de evitar o aminorar los efectos de la corrosión, es conveniente disponer de información acerca del deterioro de los materiales en los puntos o lugares donde han de ser expuestos.¹²

Esta idea conduce a la instalación de estaciones de ensayo que cubran el área bajo estudio, es decir, la región que se pretende caracterizar.⁵

Como se mencionó anteriormente, los factores climatológicos afectan de manera directa al proceso de corrosión, por lo que es importante conocer los parámetros meteorológicos que prevalecen en la zona de estudio. Para ello, se presenta los siguientes mapas de la República Mexicana y de Tabasco donde se indican sus tipos de clima y su correspondiente clasificación simplificada de acuerdo a Köppen.



Figura 2.1. Mapa que presenta la climatología simplificada de Koppen para la República Mexicana.

TIPOS DE CLIMAS SEGUN KOPPEN

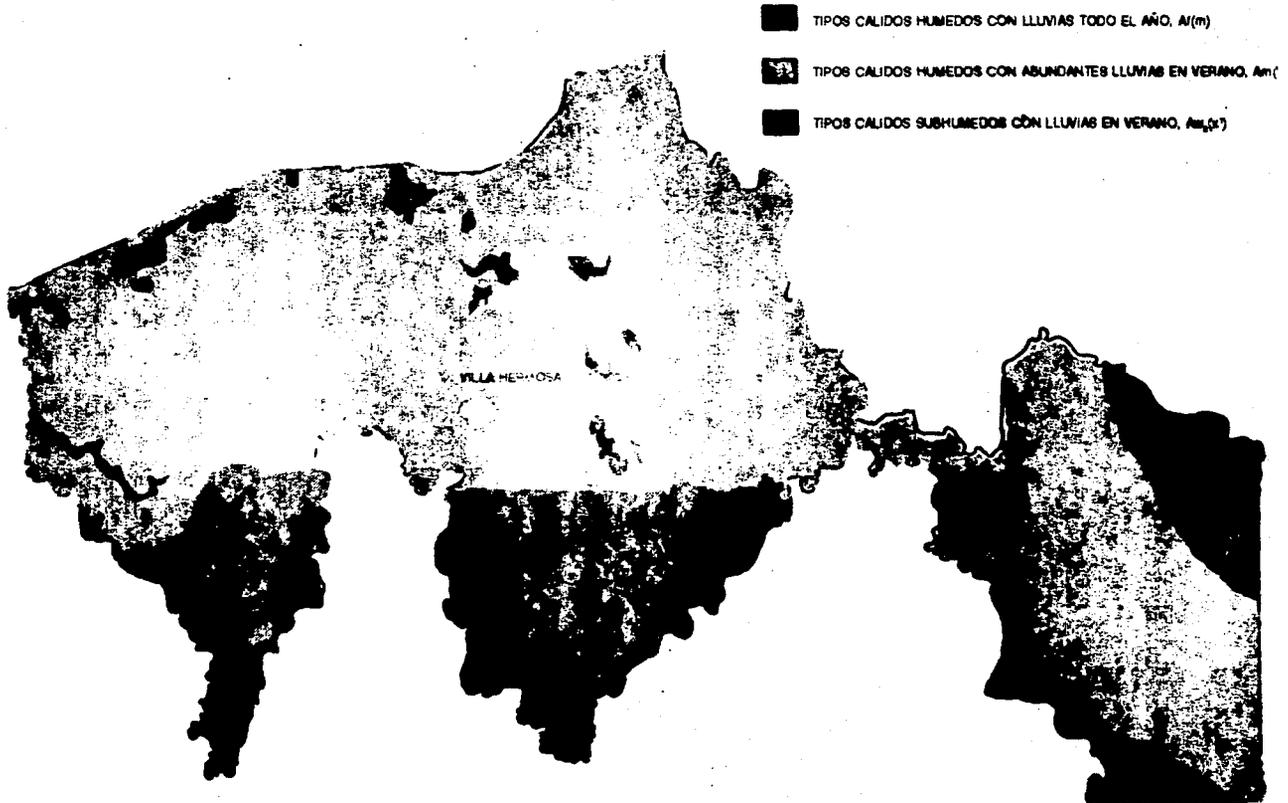


Figura 2.2. Mapa que muestra los tipos de climas de Tabasco según Köppen.

De aquí, se puede observar que al estado de Tabasco le corresponde, de manera general, una clasificación A, es decir, un clima tropical lluvioso. Posee una temperatura media de 26°C y un intervalo de precipitación pluvial que varía de 1500mm en la costa a más de 3000mm en la subregión de la sierra, característico de un clima de sabana tropical; se localiza sobre tres tipos de paisaje dominante: franja costera, planicie costera y lomeríos asociados con llanuras; estos últimos en el sur y sureste de la entidad.

Las fuentes potenciales de emisión de gases corrosivos en el ámbito de la Subdirección P.E.P. Región Sur, son, principalmente, las baterías de separación, las cuales se encuentran concentradas, en su mayor parte, hacia el norte y oeste de la entidad, sumando aproximadamente 60 unidades frecuentemente asociadas con estaciones de recolección y/o compresión.

Las principales instalaciones generadoras de contaminantes dentro del área de petroquímica básica son los complejos petroquímicos de La Venta, Nuevo Pemex, Cd. Pemex y Cactus, localizados los tres primeros en los municipios tabasqueños de Huimanguillo, Centro y Macuspana, respectivamente, y el último ubicado en Reforma, Chiapas. (Figura 2.3.)

En la actualidad, las áreas más conflictivas por reclamaciones de corrosión en alambre de púas y láminas de zinc se concentran alrededor de las baterías Samaria, Agave y Cunduacán, cubriendo áreas de los municipios de Centro, Jalapa y Cunduacán, respectivamente. (Figura 2.3.)

Para la realización del proyecto, el estado se dividió en seis regiones o focos emisores y tres de control; cada una de éstas posee varios sitios de medición (estaciones de ensayo o muestreo) ubicados a diferentes distancias y puntos cardinales respecto al foco emisor.

Para determinar los focos emisores, se consideraron diferentes efectos:

- de complejo petroquímico emisor : Cd. Pemex
- de complejo petroquímico no emisor : La Venta
- aislado de batería no costera: Agave
- aislado de batería costera : Pijije
- combinado de baterías no costeras : Samaria-Irde-Cunduacán
- combinado de baterías costeras : Golpe-Tupilco-Castarrical

y los controles:

- rural : Emiliano Zapata
- urbana : CODEZPET (Comisión para el Desarrollo de las Zonas Petroleras del Estado de Tabasco), ubicada en la Cd. de Villahermosa.
- marina : Frontera

En la tabla 2.1 se presentan los nombres de los focos emisores, número y nombre de los sitios de exposición o estaciones de muestreo, así como su localización y distancia del foco emisor. Para la selección de los sitios se requirió de acceso y seguridad de los mismos para evitar la pérdida de la información.

TABLA 2.1. ZONAS DE ESTUDIO Y ESTACIONES DE MUESTREO.

FOCO EMISOR Y No. ESTACION DE MUESTREO.	UBICACION	DISTANCIA (Km)
C.P.Q.CD. PEMEX		
1. Cd. Pemex.	Foco Emisor	-----
2. J. Colomo	Norte	8
3. A. Serdán	Sur	8
4. Vernet	Oeste	9
5. Belém	Suroeste	18
GOLPE-TUPILCO-CASTARRICAL		
6. El Golpe	Foco Emisor	-----
7. C. Greene	Sur	10
8. Tecolutilla	Sureste	11
9. Puerto Ceiba	Norte	30
PIIJE		
10. Pijje	Foco Emisor	-----
11. V. Guerrero	Oeste	8
12. S. Sarfat	Sur	8
13. Tabasquillo	Este	10
U.P.LA VENTA		
14. U.P.Q. LaVenta	Foco Emisor	-----
15. B. La Venta	Sur	4
16. R. Tonalá (E. Migración)	Oeste	5
17. Zona Arqueológica	Norte	3
18. Factoría de Agua Dulce	Oeste	11
AGAVE		
19. B.Agave	Foco Emisor	-----
20. UJAT	Oeste	5
21. M.Pedrero	Sur	4
22. Hueso de Puerco	Norte	4
SAMARIA-IRIDE-CUNDUACAN.		
23. B.Samaria II	Foco Emisor	-----
24. Pta.Inyección A.S.	Sur	2
25. Archivo Muerto	Suroeste	5
26. E.Compresión II	Oeste	10
27. CAB.Cunduacán	Norte	8
28. Cárdenas (La Parisina)	Oeste	30
CONTROL		
29. PEP.Frontera	Control Marina	-----
30. P.E.Zapata	Control Rural	-----
31. Ofnas.Codezpet.	Control Urbana	-----

TABASCO

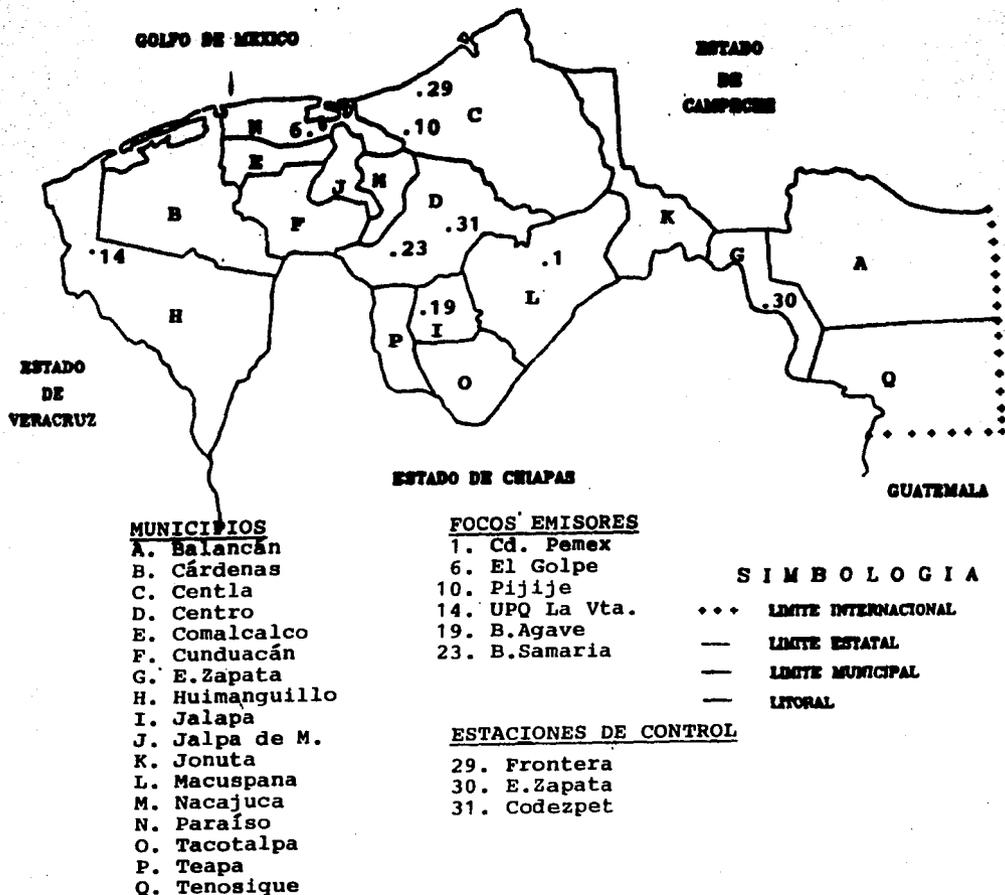


Figura 2.3. Mapa que muestra la división municipal de Tabasco y la ubicación de los focos emisores y estaciones de control considerados en el estudio.

2.2. ESTACIONES DE ENSAYO.

Cada punto seleccionado para la exposición de materiales constituye una estación de corrosión. La estación dispone básicamente de un pupitre en el que se exponen las probetas y alojan los dispositivos de determinación de los niveles de contaminantes que interesen, además de asegurar las probetas en una determinada posición.¹²

Los bastidores utilizados en este estudio fueron similares al tipo que se muestra en la figura 2.4., los cuales fueron construidos con ángulos perforados de acero galvanizado.

En cada pupitre, las probetas o placas se fijaron utilizando arandelas de cerámica sujetas con tornillos de acero galvanizado; además se colocó una pequeña estructura que sujetaba los platos de sulfatación y, en las estaciones de la zona costera, una que sostenía las mechas para la determinación de los niveles de cloruros.

La mayoría de los pupitres se colocaron en las azoteas de los lugares seleccionados para evitar que la vegetación existente sobre el terreno o que las salpicaduras motivadas por precipitaciones atmosféricas intensas afectaran a los materiales expuestos.

Todos los pupitres fueron orientados hacia el Sur según el convenio mencionado en el capítulo anterior.

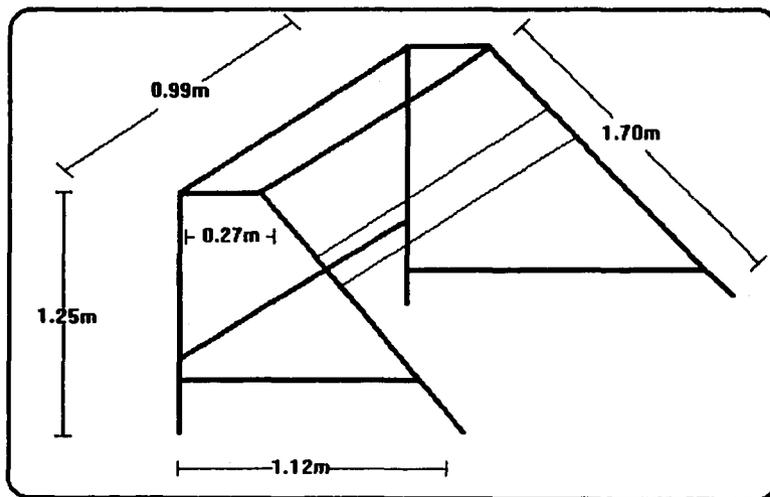


Figura 2.4. Pupitre para monitoreo de corrosión atmosférica.

2.3. RECOPIACION DE DATOS METEOROLOGICOS.

Como se mencionó anteriormente, el proceso de corrosión atmosférica depende de diversos factores, entre los principales se encuentran los de tipo meteorológico: velocidad y dirección del viento, tiempo de humectación, humedad relativa y precipitación pluvial.

En el estudio realizado no se instalaron equipos para la medición de estos parámetros, sino que éstos fueron proporcionados por una estación meteorológica perteneciente al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) ubicada en Ciudad Peñon, así como datos históricos del Sistema Meteorológico Nacional (SMN) y del Instituto Nacional de Geografía e Informática (INEGI).

La estación meteorológica del IMP registra los datos de dirección y velocidad del viento, humedad relativa y la hora de registro de acuerdo al siguiente formato:

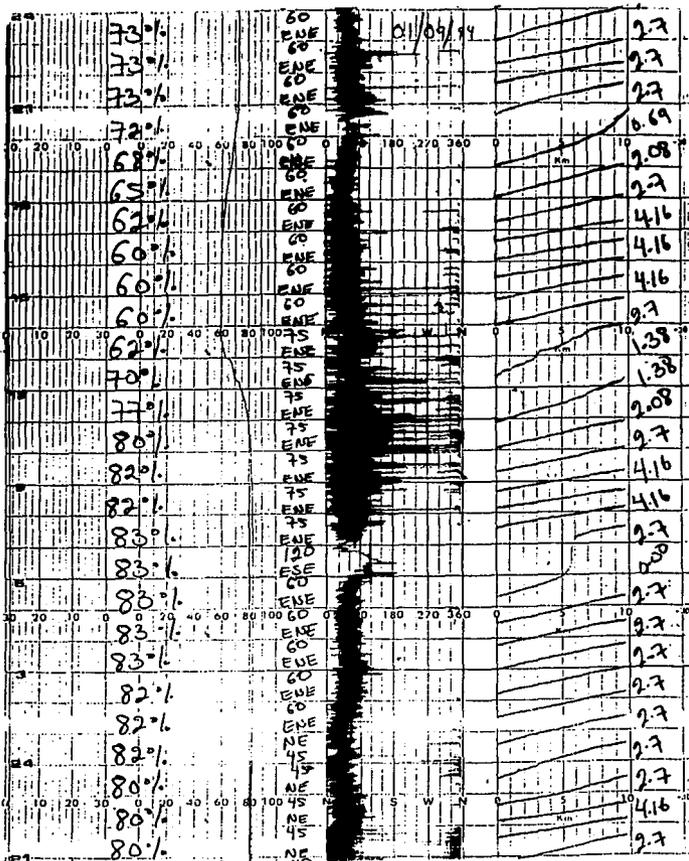


Figura 2.5. Formato de registro de datos meteorológicos.

2.4. PREPARACION DE MUESTRAS.

Para la realización de la investigación, se recurrió a una serie de procedimientos basados en normas internacionales que indican la metodología a seguir en la preparación de los dispositivos empleados para la medición de contaminantes.

2.4.1. Medición del dióxido de azufre. (Método de platos de sulfatación).

El grado de contaminación por anhídrido sulfuroso (SO_2) se determinó por el método del peróxido de plomo basado en la norma ISO 9225, utilizando platos de sulfatación:

*** Preparación de platos de sulfatación.**

Reactivos (8 platos)

1.16 g	Goma de tragacanto
1.16 g	Papel filtro Whatman (finamente picado)
36. 50 g	Dióxido de plomo
300 ml	Agua destilada
8	Cajas Petri de plástico
6	Papel filtro Whatman núm. 2 (9.0 cm de diámetro)
	Acetona

Equipo

Parrilla eléctrica
Estufa (horno de secado)
Desecador
Balanza analítica

Material

1 Vaso de precipitados(700 ml)
1 Probeta graduada (50 ml)
1 Cucharilla de metal
1 Vaso de precipitados (100 ml)
2 Pizetas
1 Agitador magnético
Cinta adhesiva

Procedimiento:

1. En el vaso de precipitados de 700 ml se colocaron 300 ml de agua destilada y se agregaron 1.16 g de papel filtro finamente picado.
2. La mezcla se agitó constantemente durante 1 hora.
3. Posteriormente, se añadió la goma de tragacanto y se continuó agitando durante tres horas.
4. Durante el tiempo en que se agitó la mezcla, se prepararon las cajas Petri adheriendo los círculos de papel filtro en el fondo de los platos y bañándolos con acetona hasta que el papel se saturara, presionando firmemente el papel con la cucharilla de metal con el fin de que todas las partes del papel hicieran contacto con el plato (para evitar que quedara aire atrapado).
5. Después de agitar durante tres horas la mezcla, se retiraron 60 ml de la misma para utilizarla posteriormente.
6. Se agregó el dióxido de plomo y se agitó durante 2 o 3 min.
7. La mezcla se repartió entre los ocho platos, aproximadamente 30 ml por plato, los cuales ya se encontraban secos debido a la evaporación de la acetona.
8. Los restos de la pasta adheridos al vaso se enjuagaron con los 60 ml extraídos anteriormente y se repartió en los platos proporcionalmente.
9. Los platos se colocaron en el horno de secado (previamente calentado y estabilizado a una temperatura no mayor de 40 °C) y se dejaron durante 24 horas o secado completo.
10. Ya secos, se taparon y sellaron con cinta adhesiva. Se guardaron en un desecador quedando preparados para su exposición.

Mensualmente se preparaban 98 platos de sulfatación: 3 platos por estación y 5 platos testigos. Los platos, para su exposición, se colocaron en posición invertida para minimizar la captura de dióxido de azufre proveniente de precipitación ácida o aerosoles de ácido sulfúrico.

El mecanismo en que se basa esta técnica, es la reacción química del dióxido de azufre atmosférico con el dióxido de plomo, que se encuentra en el plato de sulfatación, produciéndose sulfato de plomo. Esto se representa mediante la siguiente reacción:



Este método determina un nivel medio efectivo de dióxido de azufre en la atmósfera a lo largo de un intervalo de 30 días y tiene la ventaja de ser relativamente barato.⁹

2.4.2. Medición de la salinidad. (Método de la candela húmeda).

La salinidad está compuesta principalmente por cloruros, por lo que la determinación analítica de este ión suministra un índice del grado de contaminación salina de la atmósfera. La captación de cloruros se realizó basados en la norma ISO 9225, utilizando el método de la candela húmeda:

*** Preparación de mechas para la captación de cloruros (Candelas).**

Reactivos (4 mechas)

200 ml	Glicerina
800 ml	Agua destilada
1 g	Ácido benzoico

Material

- 4 Recipientes de plástico (500 ml)
- 4 Tubos de ensayo (de preferencia núm. 9800)
- 4 Tapones de hule (de tamaño acorde a la boca del recipiente de plástico)
- Guantes desechables de polietileno
- Gasa de poro ancho (de preferencia marca PROTEC de 9 cm x 4.57 m)
- Agitador magnético
- Parrilla eléctrica
- Aguja
- Hilo
- Tijeras

Procedimiento :

1. Se cortaron cuatro tramos de gasa cuya longitud era la de los tubos más la de los recipientes de plástico.
2. Utilizando guantes, en cada tubo se colocó la gasa doble y se envolvió hasta que quedara cubierto. Las gasas fueron cosidas partiendo de la boca del tubo (parte inferior) hacia la punta del mismo (parte superior), evitando que quedaran hilos salientes.
3. Una vez cosida, la gasa sobrante de la parte inferior de los tubos, se cortó longitudinalmente por la mitad hasta el borde del mismo.

4. Los tapones de hule se perforaron de acuerdo al tamaño de los tubos, de modo que éstos no pasaran completamente a través de ellos y se mantuvieran erguidos; además en los tapones se perforaron dos ranuras a los lados para permitir el paso de la gasa.

5. Preparación de la solución.

En un vaso de precipitados se colocaron 800 ml de agua destilada, 200ml de glicerina y el ácido benzoico (para evitar la formación de hongos), la mezcla se agitó hasta que presentara una consistencia homogénea.

6. La solución se repartió en los cuatro recipientes de plástico (250 ml en cada uno). Los frascos se cerraron y quedaron así preparados para su exposición.

7. En el lugar de exposición, utilizando guantes, se colocó la parte inferior del tubo dentro del tapón (sellándolo con el sobrante del mismo) y se hicieron pasar las gasas de la mecha a través de los pequeños orificios hechos en el tapón. El recipiente se tapó con este arreglo, introduciendo la gasa de la mecha en la solución. (Ver figura 2.6.). De esta manera quedó preparada la mecha para su exposición. Se colocaron 3 mechas por estación y se guardó un testigo para cada una de ellas, es decir, tres testigos.

Esta técnica fue aplicada solamente en tres estaciones de monitoreo: Frontera, Pijije y Puerto Ceiba, debido a que se localizan en regiones cercanas a la costa y a que la concentración de cloruros disminuye en función de la distancia a ella.

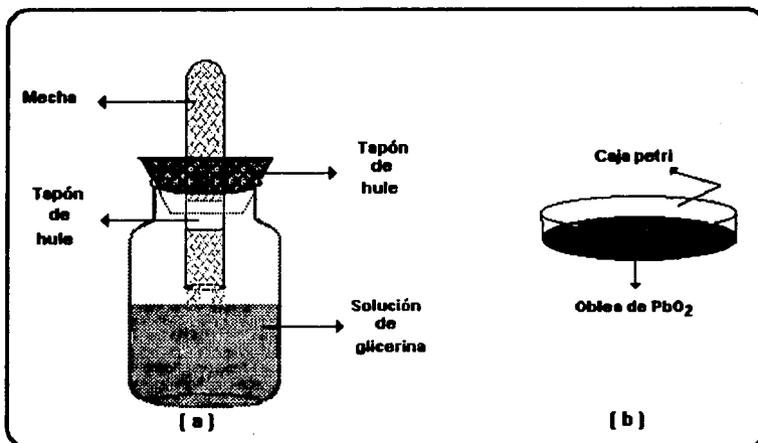


Figura 2.6. Dispositivos para medición de contaminantes, (a) candela húmeda, (b) plato de sulfatación.

2.5. ANALISIS DE LAS MUESTRAS

2.5.1. Determinación de dióxido de azufre (SO₂).

Después de un mes de exposición se retiraron los platos tapándolos y sellándolos para transportarlos hacia el lugar de análisis (Laboratorio de Corrosión Electroquímica del Instituto de Investigaciones Eléctricas en Cuernavaca, Mor.).

La determinación del contenido de sulfatos en los platos de sulfatación se debe realizar utilizando una técnica de análisis cuantitativo ya establecida. El método empleado para realizar esta determinación es conocido como *método turbidimétrico*, establecido en la norma ISO 9225.

En el método citado, se realizan mediciones en el espectrofotómetro expresadas como porcentajes de transmitancia, por lo cual es necesario establecer una relación entre este porcentaje y la concentración de sulfatos presentes en el plato, denominada *curva de calibración*.

a) Preparación de la curva de calibración.

Reactivos.

Cloruro de Bario (BaCl ₂)	3-5 g
Agua destilada	2 lts.
Sulfato de sodio (Na ₂ SO ₄)	0.1479 g
Solución reforzadora:	
Alcohol etílico (CH ₃ CH ₂ OH)	100 ml
Glicerina (CH ₂ OHCHOHCH ₂ OH)	50 ml
Cloruro de sodio (NaCl)	75 g
Ácido clorhídrico (HCl)	80 ml (36-38%)

Equipo

Espectrofotómetro
pHmetro
Balanza analítica
Parrilla eléctrica

Material

- 10 Matraces aforados 100 ml
- 1 Pipeta graduada 1 ml
- 2 Pipetas graduadas 10 ml
- 2 Perillas
- 10 Vasos de precipitados 100 ml
- 2 Vasos de precipitados 1000 ml
- 1 Pizeta
- 1 Agitador magnético

Procedimiento.

* Preparación de la solución reforzadora.

1. En un vaso de precipitados (1000 ml) se colocaron 300 ml de agua destilada
2. Se agregaron 75 g de cloruro de sodio, agitándose hasta su disolución.
3. Posteriormente se añadieron 100 ml de alcohol etílico y se continuó agitando.
4. A esta solución se agregó el ácido clorhídrico.
5. Finalmente, se añadieron los 50 ml de glicerina y se agitó hasta su homogeneización.

Obtención de datos para la curva.

1. Se prepararon 10 soluciones de sulfato de sodio con concentraciones de 10 a 100 ppm de sulfatos en los matraces aforados de 100 ml.
2. El espectrofotómetro se ajustó a 420 nm de longitud de onda y se encendió de 30 a 60 min antes de realizar las mediciones para su calentamiento y estabilización a cero de transmitancia.
3. Se prepararon 250 ml de agua destilada adicionándole solución reforzadora hasta ajustar al pH de trabajo (pH 3.0).
4. Para la calibración del espectrofotómetro, a 20 ml del agua destilada preparada se le agregaron 0.3 g de cloruro de bario, fue agitada y colocada en la celda correspondiente para ajustar el espectrofotómetro a 100% de transmitancia.
5. De cada solución de sulfato de sodio se extrajeron 10 ml y se colocaron en un vaso de precipitados.
6. Se ajustaron a pH 3.0 utilizando la cantidad necesaria de solución reforzadora y completando a 20 ml con el agua destilada anteriormente preparada.
7. A cada nueva solución se añadió 0.3 g de cloruro de bario, se agitó y se midió su transmitancia en el espectrofotómetro.

Construcción de la curva de calibración.

1. Con los datos obtenidos en el punto anterior, se construyó la curva de calibración graficando los porcentajes de transmitancia vs. las concentraciones de las soluciones preparadas de sulfato de sodio.

b) Análisis de los platos de sulfatación.

El método turbidimétrico se basa en la remoción y disolución del contenido de los platos de sulfatación empleando una solución de carbonato de sodio. El sulfato es precipitado con el ión bario y medido turbidimétricamente.

Reactivos (para análisis de aprox. 100 platos)

Carbonato de sodio (Na_2CO_3)	50 g/l
Agua destilada	
Cloruro de bario	30 g
Solución reforzadora	

Equipo

Espectrofotómetro
Bomba de vacío
Parrilla eléctrica
Balanza analítica

Material

2 Cucharillas de metal
2 Pipetas graduadas 10 ml
1 Pipeta graduada 1ml
1 Matraz aforado 1 lt
20 Vasos de precipitados 100 ml
1 Matraz kitazato 500 ml
1 Embudo de plástico (adecuado para el matraz kitazato)
2 Pizetas
2 Perillas
Recipientes de plástico 150 ml
Matraces aforados 100 ml
Guantes de plástico (para su uso durante el procedimiento)
Papel filtro Whatman núm. 2 (diámetro adecuado al embudo de plástico)
Recipiente para baño maría

Procedimiento

1. Se prepararon dos litros de una solución de carbonato de sodio al 5% peso.

2. Utilizando las cucharillas de metal, se desprendieron las obleas de los platos, raspándolos y lavando con 10 ml de la solución de carbonato de sodio y depositando esta pasta en los recipientes de plástico donde se adicionaron 10ml más de dicha solución.

3. Los recipientes fueron tapados y marcados para su identificación.

4. Se dejaron reposar durante 3 h con agitaciones periódicas.

5. Los recipientes fueron destapados y colocados en baño maría durante 30min.

6. Al retirarlos del baño, se taparon y dejaron enfriar a temperatura ambiente.

7. Se prepararon 250 ml de agua destilada a pH 3.0 utilizando solución reforzadora.

8. Posteriormente, las pastas fueron filtradas añadiendo un poco de agua destilada para enjuagar los recipientes en los que se encontraban, sin que esta cantidad rebasara los 60 ml, y se aforaron a 100 ml (eliminación de carbonato de plomo).

9. De cada solución, ahora de sulfato de sodio, se extrajeron 10 ml y se ajustaron a pH 3.0 con solución reforzadora. Se completó a 20 ml con agua destilada a pH 3.0.

10. A cada nueva solución fueron añadidos 0.3g de cloruro de bario, se agitó y se procedió a la medición de su porcentaje de transmitancia en el espectrofotómetro.

Esta técnica fue aplicada tanto a los platos expuestos como a los platos testigos o blancos.

Es importante mencionar que durante las mediciones se presentaron tres casos :

a) Valores altos en transmitancia, aprox. 96-100%, (pocos sulfatos). En estos casos, se midieron 10 ml de la muestra y acidularon al pH de trabajo con la solución reforzadora, después se agregaron 5 ml de una solución de sulfato de sodio de concentración conocida (100 ppm) y se completó a un total de 20 ml con agua destilada y acidulada al pH de trabajo. Fue agregado el cloruro de bario, agitado y entonces realizada la medición.

b) Valores bajos en transmitancia, de 1-35% aprox., (muchos sulfatos). Cuando esto se presentó, se midieron 5 ml de la solución problema y se ajustó al pH de trabajo con solución reforzadora, se completó a un volumen de 20 ml con agua destilada acidulada y se agregaron 0.3 g de cloruro de bario. Se realizó la lectura del porcentaje de transmitancia.

c) Valores intermedios, se les aplicó el procedimiento descrito inicialmente.

Las muestras que presentaron valores bajos de transmitancia fueron las pertenecientes a las estaciones Batería Agave y Batería Samaria; y las de Tabasquillo mostraron valores altos de transmitancia; el resto presentó valores intermedios y no hubo necesidad de realizarles estos procedimientos.

c) Expresión de resultados.

Una vez obtenidos los datos de iones sulfato presentes en los platos de sulfatación expuestos y en los blancos o testigos, y convertidos a unidades de partes por millón, se determinó la velocidad de depositación de SO_2 en unidades de mg/m^2 día a través de la siguiente fórmula:

$$R = [(S_m - S_t) / (A t)] (64/96) \dots (2.1)$$

donde S_m : cantidad de iones sulfato en la muestra expuesta [mg]
 S_t : cantidad de iones sulfato en la muestra testigo o blanco [mg]
 A : área de exposición en el plato de sulfatación [0.00541060 m^2]
 t : tiempo de exposición [días]
(64/96) : factor de conversión de iones sulfato a iones sulfito.
 R : velocidad de depositación de SO_2 [$\text{mg} / \text{m}^2\text{día}$]

2.5.2. Determinación de cloruros.

Después de un mes de exposición, se retiraron las candelas. Las mechas fueron enjuagadas con agua destilada, vertiendo el agua de lavado dentro del mismo recipiente así como las gasas que cubrían los tubos, lo anterior se realizó utilizando guantes. Estos recipientes fueron tapados y sellados para su transporte hacia el lugar de análisis.

La técnica empleada para la determinación de los niveles de cloruros, *método del ión selectivo*, requiere del establecimiento de una relación entre concentraciones de los mismos y valores de mV, proporcionados por un pHmetro analógico y un electrodo de combinación de cloruros, por lo que fue necesario desarrollar una *curva de calibración*.

a) Preparación de la curva de calibración.

Reactivos

Agua destilada

Solución ISA:

Nitrato de sodio (NaNO_3) 42.5 g
Cloruro de sodio (NaCl) 0.5844 g

Equipo

Balanza analítica

pHmetro analógico (Mod. 301)

Electrodo de combinación de cloruros

Material

- 12 Matracas aforados 100 ml
- 1 Cucharilla de metal
- 1 Pipeta graduada 1ml
- 1 Pipeta graduada 10 ml
- 1 Perilla
- 2 Vasos de precipitados 150 ml

Calibración del pHmetro.

1. Se prepararon 100 ml de una solución 0.1M de cloruro de sodio
2. La denominada solución ISA fue preparada con el nitrato de sodio y aforada a 100 ml para obtener una concentración 5M.
3. En un vaso de precipitados de 150 ml, se colocaron 100 ml de agua destilada y 2 ml de solución ISA.
4. El electrodo fue sumergido en esta solución y el pHmetro ajustado a cero, permaneciendo en estas condiciones para su estabilización durante aproximadamente 30 min.
5. A la solución mencionada en el punto 3, se le agregó 1 ml de la solución 0.1M de cloruro de sodio.
6. La lectura fue tomada con previa agitación de la solución
7. A esta solución le fueron agregados 10 ml de la solución de cloruro de sodio 0.1M, fue agitada y después se le tomó la lectura correspondiente.
8. La diferencia entre la primera y segunda lectura se encontraba dentro del rango de 57 ± 2 mV, por lo que se consideró al equipo calibrado, según su instructivo de manejo.

Obtención de datos para la curva.

1. Se prepararon 10 soluciones de cloruro de sodio de 10 a 100 ppm de cloruros en los matraces aforados de 100 ml.

2. De cada solución fueron extraídos 50 ml y les fue agregado 1 ml de solución ISA.

3. Utilizando el pHmetro y el electrodo se midieron cada una de estas soluciones y fueron registrados los valores obtenidos para la construcción de la curva de calibración.

NOTA. Intermedio a cada medición el electrodo era enjuagado con agua destilada y sumergido dentro de la solución utilizada para la calibración.

Construcción de la curva de calibración.

Con los datos obtenidos en el punto anterior se construyó la curva graficando los valores de concentración de cloruros vs. las lecturas expresadas en mV.

b) Análisis de las candelas.

Reactivos

Agua destilada

Solución ISA

Solución 0.1M de cloruro de sodio

Equipo

Balanza analítica

pHmetro analógico (Mod.301)

Electrodo de combinación de cloruros

Bomba de vacío

Material

10 Recipientes de plástico 500 ml

1 Matraz kitazato

1 Embudo de plástico (adecuado para el matraz kitazato)

1 Probeta 500 ml

1 Pizeta

Papel filtro Whatman núm.2 (adecuado para el embudo de plástico)

5 Vasos de precipitados 150 ml

Procedimiento

1. Las soluciones expuestas fueron filtradas para eliminar residuos que pudieran presentar.
2. En la probeta se midió el volumen de cada una de estas soluciones.
3. Fueron medidos 50 ml de cada una de las soluciones expuestas al medio ambiente y se les agregó 1 ml de solución ISA.
4. Se midieron los valores de estas soluciones, con previa agitación, utilizando el equipo calibrado anteriormente.
5. Finalmente, se obtuvieron los datos de concentración de cloruros sustituyendo los valores en mV de las soluciones expuestas en la curva de calibración.

c) Expresión de resultados

Una vez obtenidos los datos de concentración de cloruros presentes en las mechas expuestas y en las testigos o blancos se procedió a determinar la velocidad de depositación de cloruros a través de la siguiente ecuación:

$$R = (W - W_0) / (A t) \dots (2.2)$$

$$W = C V, W_0 = C_0 V_0 \dots (2.3)$$

- donde
- W : peso de cloruros en la mecha expuesta [mg]
 - W₀ : peso de cloruros en la mecha testigo [mg]
 - C : concentración de cloruros en la mecha expuesta [mg / lt]
 - C₀ : concentración de cloruros en la mecha testigo [mg / lt]
 - V : volumen de la solución en la mecha expuesta [lt]
 - V₀ : volumen de la solución en la mecha testigo [lt]
 - A : área de exposición de la mecha [0.01021 m²]
 - t : tiempo de exposición de la mecha [días]
 - R : velocidad de depositación de cloruros [mg Cl⁻ / m² día]

2.6. METODOLOGIA PARA EVALUACION DE VELOCIDADES DE CORROSION.

Por lo general, en los ensayos de corrosión atmosférica se utilizan placas metálicas (probetas), para evaluar la agresividad de la atmósfera. La norma ASTM G50 recomienda un tamaño de 10 x 15 cm² y un espesor mínimo de 0.75 mm para que las muestras sean lo suficientemente rígidas.

2.6.1. Preparación de probetas de ensayo.

Los materiales utilizados para el estudio fueron: placas de acero con bajo contenido de carbón, pues sirve para representar el comportamiento a la corrosión de la mayoría de los aceros de construcción; placas de cobre, como material representativo de la familia de los metales no féreos, tanto por su comportamiento característico y representativo de la mayor parte de ellos, como por la abundancia y utilización de este metal y sus aleaciones en la industria moderna; y placas de galvanizado. En este caso, las probetas de acero se emplearon para evaluar la velocidad de corrosión por el método de pérdida de peso, las de cobre para evaluar los productos de corrosión y determinar qué elementos están presentes por medio de rayos X, y, por último, las placas de galvanizado para visualizar la eficiencia del galvanizado a lo largo del período de exposición (con la superficie previamente ranurada en forma de X para estimular la corrosión).

En cada estación de ensayo se colocaron dos probetas de acero, una de cobre y una de galvanizado; fueron marcadas con un número en la superficie para su identificación a lo largo del estudio.

Las placas de metal, debido a su manipulación (laminación, transporte, matriculación, etc.) suelen presentar productos de oxidación, grasas, aceites y suciedades diversas. Por lo tanto, es aconsejable una limpieza previa a su exposición a la atmósfera.¹²

La preparación superficial o limpieza se realizó de la siguiente manera:

a) las probetas de acero al carbón fueron inmersas durante 5 min en un baño de ácido clorhídrico con 2 g/l de hexametileno tetramino, lavadas con agua abundante, neutralizadas en una solución de carbonato sódico saturado, lavadas con abundante agua y secadas con aire a presión. Posteriormente se lijaron hasta que presentaron una superficie uniforme (lija de carburo de silicio núm. 600).

b) las probetas de galvanizado solamente se desengrasaron con tricloroetileno.

c) las placas de cobre fueron inmersas durante unos segundos en ácido nítrico al 60% seguidas de un lavado con agua corriente y secadas con aire a presión, lijándose posteriormente (lija de carburo de silicio núm. 1200).

Después de realizada la limpieza, las probetas de acero fueron medidas para determinar su área superficial.

Posteriormente, las probetas de acero y cobre fueron pesadas en una balanza analítica con precisión de ± 0.0001 g.

2.6.2. Medición de la velocidad de corrosión.

Las probetas metálicas (de acero, cobre y galvanizado) se retiraron después de seis meses de exposición (junio 94 - diciembre 94) y se procedió a aplicarles el siguiente tratamiento.

a) Probetas de acero.

Para la evaluación de la velocidad de corrosión en las probetas de acero se aplicó el método gravimétrico de pérdida de peso, por lo que fue necesario practicarles una limpieza química que removiera los productos de corrosión presentes.

La técnica de limpieza que se aplicó para probetas de este material se encuentra establecida en la norma ISO 9226 y se describe a continuación:

Reactivos

Agua destilada
Acetona
Acido clorhídrico 500 ml
Hexametilén-tetramino 3.5 g

Equipo

Balanza analítica
Mascarilla de seguridad

Material

- 1 Matraz aforado 1 lt.**
- 2 Pizetas**
- Pinzas**
- Guantes**
- Cepillo para limpieza**
- Recipiente de vidrio (de dimensiones que permitan sumergir las probetas en la solución limpiadora).**

Procedimiento

1. Preparación de la solución limpiadora:

La solución fue preparada agregando ácido clorhídrico al matraz aforado que contenía agua destilada, adicionando el hexametileno-tetramino y aforando a 1 litro.

2. Las probetas fueron pesadas antes de realizarles la limpieza.

3. A cada probeta se le practicaron 3 ciclos de limpieza de 10, 8 y 6 minutos sumergidas en la solución de limpieza respectivamente. Al concluir cada ciclo de limpieza, la probetas se enjuagaban con agua corriente y posteriormente con acetona para facilitar su secado; una vez secas se pesaban y registraban estos valores.

4. Al no existir diferencia de peso entre un baño y otro y productos de corrosión en la superficie de las probetas, se consideró terminada su limpieza.

El procedimiento de limpieza debe ser repetido varias veces después de que se ha terminado de remover los productos de corrosión. Como ejemplo, la norma ISO 8407 establece una relación entre la masa del material corroído y el número de ciclos de limpieza que le son aplicados, esto se muestra gráficamente en la figura 2.7.

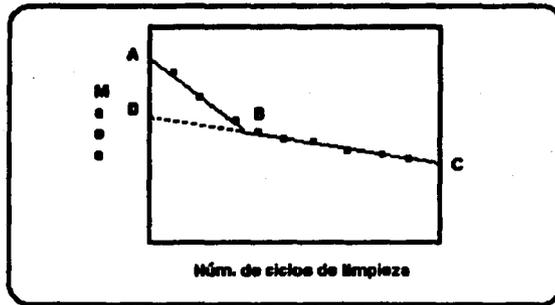


Figura 2.7. Masa de las probetas después de varios ciclos de limpieza.

En muchos casos, entre las masas obtenidas de los ciclos de limpieza (aplicados después de la remoción de los productos de corrosión) y dichos ciclos existirá una relación lineal. Son obtenidas dos líneas, AB y BC; la línea AB caracteriza la remoción de productos de corrosión y puede no ser siempre visible. La línea BC caracteriza la remoción del sustrato metálico después de eliminados los productos de corrosión. Por extrapolación de la línea BC hacia el eje de las ordenadas, se obtiene el punto D el cual caracteriza la masa a cero números de ciclos de limpieza.

La masa real de la muestra después de la remoción de los productos de corrosión, se encontrará entre los puntos B y D, dependiendo del grado de protección proporcionada por los productos de corrosión durante el procedimiento de limpieza.

Con el peso inicial y final de cada probeta es determinada la velocidad de corrosión por medio de la siguiente fórmula:

$$R = (W_i - W_f) / (\rho A t) \dots(2.4)$$

donde W_i : peso inicial [g]

W_f : peso final [g]

A : área de exposición [cm^2]

t : tiempo de exposición [años]

ρ : densidad del acero, 7.86 g/cm^3

R : velocidad de corrosión [$\text{cm} / \text{año}$]

b) Probetas de cobre.

Para la determinación de los elementos presentes en los productos de corrosión formados sobre las probetas de cobre por medio de rayos X, solamente se les realizó una limpieza que eliminara polvo y residuos que pudieran presentar sobre su superficie.

Esta limpieza solamente consistió en un enjuague a cada probeta con agua destilada seguida de un secado perfecto empleando toallas de papel y por último fueron pesadas para conocer su peso final.

Con el peso inicial y final de cada probeta se determinó el porcentaje de ganancia de peso durante el tiempo de exposición.

c) Probetas de galvanizado.

Para evaluar la velocidad de corrosión en las probetas de galvanizado se aplicó el método de inspección visual, por lo que durante el tiempo de exposición fueron fotografiadas mensualmente con el fin de observar el progreso del fenómeno de corrosión sobre la superficie del material. Como se mencionó, a estas probetas se les realizó una incisión en forma de X para estimular la corrosión del acero y poder observar la acción de la protección catódica por sacrificio del zinc.

2.6.3. Pruebas electroquímicas.

Con la finalidad de adquirir un mayor conocimiento acerca de los mecanismos de la corrosión atmosférica y de establecer expresiones matemáticas que permitan el cálculo de este tipo de corrosión en función de parámetros climáticos y de contaminación, en agosto de 1988, se constituyó en Caracas, Venezuela, el grupo iberoamericano de trabajo para desarrollar el Mapa Iberoamericano de Corrosión Atmosférica (MICAT), participando los países de Argentina, Brasil, Chile, Colombia, Costa Rica, Cuba, Ecuador, España, México, Panamá, Perú, Portugal, Uruguay y Venezuela.

Cada país participante en el proyecto, ha constituido, a su vez, un grupo de trabajo en el que están presentes especialistas en corrosión atmosférica pertenecientes a centros de investigación, universidades y compañías privadas.

La investigación se realiza a nivel de laboratorio y en una red de 71 estaciones de ensayo repartidas por toda la región iberoamericana, que cubre un amplio espectro de condiciones climáticas y de contaminación atmosférica¹⁴.

Se expusieron probetas de diferentes materiales (acero, cobre, zinc y aluminio) durante distintos períodos de tiempo (1, 2 y 3 años) para evaluar su corrosión.

Las probetas de ensayo consistieron en láminas de estos materiales de 10x15 cm y de 1mm de espesor.

PROCEDIMIENTO DE MEDICION.

En esta tesis, se aplicó la prueba electroquímica de Resistencia de Polarización para determinar velocidades de corrosión y evaluar, a través de estos parámetros la protectividad de los óxidos formados sobre probetas de acero, cobre, aluminio y zinc expuestas durante 1 año en la estación de ensayo de Caratinga, Brasil, empleando un electrolito de baja concentración en sales y de pH neutro con la finalidad de no afectar el material metálico.

A continuación se presenta la metodología realizada a dichas probetas.

Reactivos

Sulfato de sodio (Na_2SO_4)

Agua destilada

Material

- 1 matraz aforado 100 ml
- 1 cucharilla metálica
- 8 tubos de cloruro de polivinilo (2.5cm de altura y 2.20 cm de diámetro)
- 4 probetas expuestas
- 4 probetas blancas
- 1 soporte universal
- 1 pinza de tres dedos
- 1 vaso de precipitados 100 ml
- sellador de silicón

Equipo

Potenciostato (Gill8ACM Instruments)

Balanza analítica

Electrodo de Calomel

Electrodo de grafito

Computadora con software del equipo Gill8ACM Instruments.

Procedimiento

1. Se cortaron 8 tubos de cloruro de polivinilo de 2.5 cm de altura y 2.20 cm de diámetro.

2. Los tubos fueron adheridos a las caras expuestas de las probetas utilizando sellador de silicón y se dejaron reposar durante 24 horas con el fin de permitir la fijación del tubo al material. Este procedimiento también se aplicó a probetas blancas, es decir, a probetas limpias que no se expusieron al medio agresivo.

3. Se preparó una solución 0.1M de sulfato de sodio en un matraz de 100 ml.

4. Posteriormente, fue formada una celda electroquímica para llevar a cabo la técnica de resistencia de polarización. El sistema de la celda fue conformado por un electrodo de referencia (electrodo de calomel), un electrodo auxiliar (barra de grafito), un electrodo de trabajo (que corresponde al metal de la probeta) y electrolito (solución de sulfato de sodio) (figura 2.8.). Dicha celda se encontraba conectada a un potenciostato que controlaba una computadora por medio del programa Old Gill 8 AC.

5. Después de una hora de colocado el electrolito sobre la probeta (tiempo para estabilizar el sistema), se aplicó un pequeño potencial de 20 mV a dicho sistema.

6. Con el potencial aplicado, se obtuvo una gráfica de potencial (mV) vs. densidad de corriente (A/cm^2) cuya pendiente es la resistencia de polarización, y con este dato, se calculó la densidad de corriente de corrosión.

7. Ese mismo potencial se aplicó después de 24 y 48 horas para obtener la resistencia de polarización y la i_{CORR} a través de la fórmula 1.6.

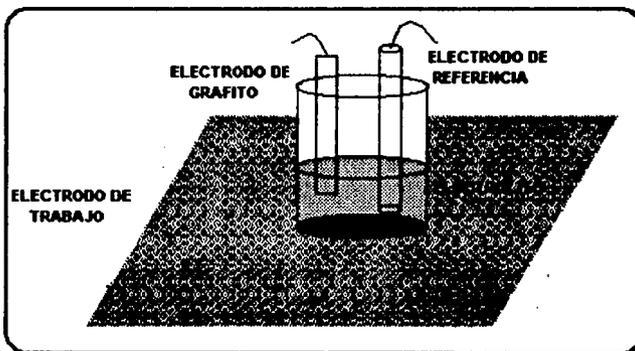


Figura 2.8. Celda electroquímica.

RESULTADOS Y DISCUSION.

En el capítulo 2 se describió la metodología empleada para la evaluación de la agresividad atmosférica del área en estudio de acuerdo a parámetros meteorológicos, de contaminación y velocidades de corrosión en probetas metálicas.

En el presente capítulo, se presentan los resultados obtenidos con la metodología descrita y su clasificación de acuerdo a las normas ISO9223 - ISO9226 para la obtención del grado de corrosividad del tipo de atmósfera en la que se llevó a cabo el estudio.

3.1. EVALUACION DE LA AGRESIVIDAD ATMOSFERICA DE ACUERDO A PARAMETROS METEOROLOGICOS.

Dentro de los parámetros meteorológicos, un factor primordial en el desarrollo de la corrosión atmosférica lo constituye la humedad relativa del aire, pues repercute en la frecuencia y duración de los períodos de lluvia, rocío y niebla, durante los cuales las superficies de los materiales aparecen visiblemente mojadas y en los que las micropilas de corrosión desarrollan plenamente su actividad; al tiempo durante el cual la superficie permanece húmeda, se le denomina tiempo de humectación. Por lo tanto, la humedad relativa y el tiempo de humectación se encuentran estrechamente relacionados.

Como se ha mencionado anteriormente, los datos meteorológicos fueron obtenidos a través de la estación del Instituto Mexicano del Petróleo instalada en Cd. Pemex (Macuspana) y fueron considerados representativos para aplicarlos a Tabasco debido a la uniformidad climática que prevalece en todo el estado.

La tabla 3.1. expone los valores mensuales en horas del tiempo de humectación en los que la humedad relativa es superior al 80% y la temperatura mayor a 0°C además del porcentaje promedio mensual de humedad relativa en el estado de Tabasco.

TABLA 3.1. HUMEDAD RELATIVA MENSUAL MEDIA DE TABASCO.

MES	TIEMPO DE HUMECTACION (T>0°C, HR>80%)	HUMEDAD RELATIVA MEDIA.(%)
ENERO	508	75
FEBRERO	265	72
MARZO	300	70
ABRIL	367	69
MAYO	273	71
JUNIO	251	69
JULIO	257	71
AGOSTO	385	71
SEPTIEMBRE	500	72
OCTUBRE	440	72
NOVIEMBRE	420	73
DICIEMBRE	500	75
PROMEDIO	372	72
TOTAL	4466	

La tabla 3.2. muestra los parámetros meteorológicos de cuatro zonas representativas de la climatología del estado.

TABLA 3.2. PARAMETROS METEOROLOGICOS EN EL ESTADO DE TABASCO.

SITIO	CLASIF. KOPPEN	TEMP	HR AÑO	PRECIP. MEDIA ANUAL (mm)	INSOLACION MEDIA ANUAL (días)	DIAS DESP. AÑO (días)
		PROM(°C) Min. Med.Max.	Prom. Hrs.HR. (%) T>0 °C HR>80%			
VILLAHMSA.	Am(f)	22 27 34	75 ----	2219	----	114
MACUSPANA	Af(m)	20 26 33	72 4466	2453	----	----
COMALCALCO	Am	21 26 33	--- ----	2250	2130	----
TEAPA	Am(f)	20 25 30	--- ----	3835	2256	107

En esta tabla se puede observar que la clasificación de Köppen para establecer el tipo de clima, es muy similar para todo Tabasco.

De esta manera, se obtiene un total de 4466 horas anuales de tiempo de humectación y una humedad relativa media anual de 72%; lo que indica que los materiales metálicos son propensos al fenómeno de corrosión aún en ausencia de contaminantes⁵.

De acuerdo a la clasificación del tiempo de humectación de la norma ISO 9223 (Tabla 1.3.), al estado de Tabasco le corresponde una clasificación T4.

3.2. EVALUACION DE LA AGRESIVIDAD ATMOSFERICA DE ACUERDO A PARAMETROS DE CONTAMINACION.

Los contaminantes atmosféricos, como el dióxido de azufre y cloruro de sodio principalmente, juegan un papel importante dentro del proceso de la corrosión atmosférica, pues determinan la intensidad con que se lleva a cabo el fenómeno.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para realizar la evaluación de la agresividad atmosférica de acuerdo a los parámetros de contaminación: niveles de SO₂ y cloruros, de acuerdo a la metodología descrita en el capítulo 2.

3.2.1. Resultados obtenidos en las determinaciones de las velocidades de depositación de SO₂.

Para el caso del dióxido de azufre los datos para la curva de calibración se presentan en la tabla 3.3. y la curva obtenida es mostrada en la gráfica 3.1.

TABLA 3.3. DATOS PARA LA OBTENCION DE LA CURVA DE CALIBRACION PARA SULFATOS

ppm SO4	%Transmitancia
10	97
20	90
30	82
40	75
50	67
60	58
70	50
80	46
90	41
100	37

A partir de la gráfica, se observa que las cantidades de sulfato presentes en las soluciones muestran un comportamiento aproximadamente lineal con respecto al porcentaje de transmitancia que presentan.

La tabla 3.4. muestra los valores de transmitancia obtenidos mensualmente de cada una de las soluciones de platos de sulfatación en las diferentes estaciones de monitoreo, así como los días durante los cuales estuvieron expuestos.

TABLA 3.4. TIEMPO DE EXPOSICION Y VALORES DE TRANSMITANCIA DE LOS PLATOS DE SULFATACION.

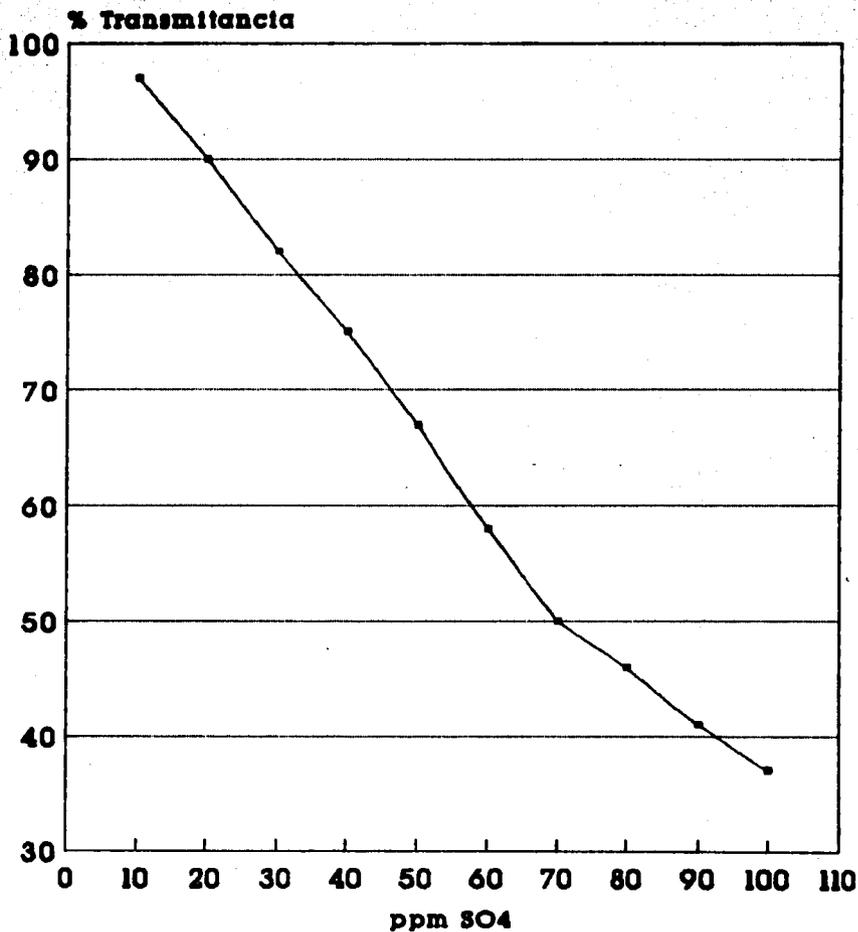
No. estación de muestreo	MES 1 (JUL)		MES 2 (AGO)		MES 3 (SEP)		MES 4 (OCT)		MES 5 (NOV)		MES 6 (DIC)	
	días exp.	% tran	días exp.	% tran	días exp.	% tran	días exp.	% trans	días exp.	% tran	días exp.	% tran
Testigo 1	0	93	0	93	0	95	0	96	0	98	0	98
Testigo 2	0	91	0	93	0	95	0	96	0	98	0	98
Testigo 3	0	92	0	93	---	---	0	96	0	98	0	97
Testigo 4	---	---	---	---	---	---	0	96	0	98	0	97
Testigo 5	---	---	---	---	---	---	0	96	0	98	---	---

TABLA 3.4. TIEMPO DE EXPOSICIÓN Y VALORES DE TRANSMITANCIA DE LOS PLATOS DE SULFATACION (CONTINUACION).

No. estación de muestreo	MES 1 (JUL)		MES 2 (AGO)		MES 3 (SEP)		MES 4 (OCT)		MES 5 (NOV)		MES 6 (DIC)		
	días exp.	% tran											
1. Cd. Pemex	1	---	27	63	33	64	28	75	30	95	27	96	
	2	---	27	61	33	67	28	81	30	94	27	92	
	3	---	27	63	33	70	28	79	30	95	27	91	
2. J. Colomo	1	---	27	64	33	93	28	89	30	91	27	96	
	2	31	78	27	65	33	92	28	90	30	92	27	96
	3	---	27	60	33	93	28	91	30	93	27	95.5	
3. A. Serdán	1	31	88	27	60	33	92	28	93	30	93	28	95.6
	2	31	90	27	65	33	91	28	89	30	93	28	91.5
	3	---	27	66	33	90	28	86	30	93	28	94	
4. Vernet	1	31	75	27	91	33	88	28	93	30	93	28	96
	2	31	76	27	91	33	77	28	72	30	93	28	95
	3	---	27	92	33	82	28	93	30	93	28	95	
5. Belém	1	31	85	27	66	33	90	28	91	30	95	27	97
	2	---	27	60	33	90	28	88	30	95	27	96	
	3	---	27	63	33	90	28	85	30	95	27	95.5	
6. El Golpe	1	30	87	26	65	34	91	28	92	30	94	26	94
	2	30	88	26	64	34	91	28	93	30	94	26	96
	3	30	86	26	66	34	92	28	93	30	94	26	93
7. C. Greene	1	30	84	26	90	34	91	28	95	30	93	26	95
	2	30	86	26	90	34	90	28	95	30	93	26	96
	3	---	26	90	34	90	28	93	30	94	26	96	
8. Tecolutilla	1	30	87	26	64	34	88	28	88	30	93	26	96
	2	---	26	63	34	89	28	90	30	92	26	95	
	3	---	26	63	34	90	28	89	30	92	26	96	
9. Puerto Ceiba	1	30	84	26	88	34	87	28	95	30	89	27	94
	2	---	26	91	34	85	28	95	30	90	27	96	
	3	---	26	89	34	87	28	95	30	91	27	95.5	
10. Pijije	1	31	73	25	90	34	88	28	94	30	93	26	95
	2	---	25	89	34	87	28	95	30	93	26	95	
	3	---	25	89	34	88	28	94	30	92	26	95	
11. V. Guerrero	1	30	82	26	90	34	84	28	93	30	95	---	---
	2	---	26	90	34	86	28	92	30	96	---	---	
	3	---	26	90	34	85	28	91	30	95	---	---	
12. S. Sariat	1	---	26	89	33	86	28	94	30	97	27	95	
	2	---	26	91	33	86	28	93	30	98	27	95	
	3	---	26	88	33	95	28	94	30	97	27	96	
13. Tebasquillo	1	---	26	67	33	42	28	94	30	95	27	95	
	2	---	26	65	33	43	28	95	30	94	27	95	
	3	---	26	59	33	41	28	94	30	93	27	96	
14. UPQ La Vta.	1	27	75	27	89	33	39	28	88	30	91	28	95
	2	27	78	27	90	33	42	28	89	30	92	28	96
	3	---	27	66	33	41	28	90	30	90	28	97	
15. B. La Venta	1	27	85	27	92	33	41	28	92	30	90	29	94
	2	---	27	92	33	41	28	91	30	89	29	92	
	3	---	28	87	33	40	28	93	30	89	29	95	
16. E. Migración	1	27	70	27	89	33	83	28	92	30	91	29	91
	2	27	71	27	89	33	90	28	89	30	89	29	91.5
	3	---	27	91	33	84	28	88	30	90	29	91	

TABLA 3.4. TIEMPO DE EXPOSICION Y VALORES DE TRANSMITANCIA DE LOS PLATOS DE SULFATACION.(CONTINUACION)

No. estación de muestreo	MES 1 (JUL)		MES 2 (AGO)		MES 3 (SEP)		MES 4 (OCT)		MES 5 (NOV)		MES 6 (DIC)		
17. Zona Arq.	1	27	81	27	92	33	92	28	95	30	98	29	95
	2	—	—	27	90	33	92	28	95	30	95	29	97
	3	—	—	27	92	33	92	28	95	30	97	29	98
18. Agua Dulce	1	27	82	27	90	33	91	29	92	29	98	29	89
	2	—	—	27	90	33	92	29	95	29	97	29	88.5
	3	—	—	27	90	33	91	29	93	29	98	29	92
19. B. Agave	1	27	78	29	75	32	74	28	91	30	64	27	42
	2	—	—	29	81	32	68	28	94	30	65	27	41.5
	3	—	—	29	79	32	62	28	94	30	70	27	40
20. UJAT	1	27	82	29	89	32	92	28	94	30	92	27	96
	2	—	—	29	89	32	92	28	93	30	94	27	95
	3	—	—	29	85	32	92	28	95	30	95	27	95
21. M. Pedrero	1	—	—	29	84	32	86	28	91	30	94	27	91
	2	—	—	29	84	32	91	28	89	30	93	27	91
	3	—	—	29	82	32	91	28	91	30	95	27	90
22. H. de Puerco	1	27	90	29	59	32	90	28	95	30	98	27	92.5
	2	27	87	29	58	32	90	28	94	30	97	27	91
	3	—	—	29	60	32	91	28	95	30	98	27	91
23. B. Samaria II	1	32	44	26	60	33	48	28	80	30	52	28	72
	2	32	30	26	40	33	51	28	80	30	66	28	71
	3	—	—	28	41	33	74	28	84	30	56	28	71
24. P. Inyec. A.S.	1	32	65	28	86	33	90	28	94	30	95	28	95
	2	—	—	26	90	33	89	28	94	30	96	28	96
	3	—	—	28	83	33	89	28	89	30	93	28	95
25. Arch. Muerto	1	32	80	28	86	33	44	28	94	30	95	28	95.5
	2	—	—	26	89	33	44	28	95	30	94	28	90.5
	3	—	—	26	85	33	44	28	94	30	92	28	94
26. E. Compresión	1	33	78	25	89	33	88	28	93	30	98	28	95.5
	2	33	69	25	90	33	91	28	94	30	97	28	95
	3	33	65	25	60	33	81	28	92	30	98	28	95
27. B. Cunduacán	1	31	56	28	85	33	92	28	76	30	97	27	90.5
	2	—	—	28	88	33	92	28	79	30	98	27	94
	3	—	—	28	87	33	92	—	—	—	—	27	89
28. Cárdenas	1	—	—	27	91	33	93	28	91	30	98	28	90
	2	—	—	27	90	33	93	28	92	30	98	28	90
	3	—	—	27	90	33	93	28	92	30	98	28	90.5
29. PEP. Frontera	1	31	81	25	90	34	92	28	90	30	98	26	89
	2	31	79	25	91	34	92	28	88	30	98	26	90
	3	—	—	25	90	34	91	28	89	30	96	26	89
30. P. E. Zapata	1	31	85	27	61	34	91	27	95	30	96	27	90
	2	—	—	27	61	34	88	27	95	30	98	27	88
	3	—	—	27	60	34	93	27	95	30	95	27	89
31. Of. Codezpet	1	27	86	27	84	34	94	28	86	29	98	29	88
	2	27	81	27	85	34	90	28	85	29	97	29	87
	3	—	—	27	85	34	89	28	89	29	98	29	89



Gráfica 3.1. Curva de calibración para sulfatos.

Empleando la curva de calibración y los valores de transmitancia de las soluciones de platos de sulfatación, se obtuvieron las concentraciones de sulfatos correspondientes.

Con los datos anteriores se determinaron las velocidades de depositación de SO₂ en mg/m² día mediante la fórmula 2.1. Estos resultados se presentan en la tabla 3.5.

TABLA 3.5. DEPOSITACION DE SO₂ (mg/m² * día).

ESTACION	MES 1	MES 2	MES 3	MES 4	MES 5	MES 6	PROMTOT
1.C Pemex							
1	—	5.20	78.55	25.87	7.77	7.45	
2	—	7.80	29.14	19.80	7.77	11.30	
3	—	5.20	26.21	21.77	8.63	12.29	
prom.		6.07	44.63	22.48	8.06	10.35	18.32
2.J.Colomo							
1	19.06	3.88	7.22	12.38	9.50	7.45	
2	—	2.65	7.94	11.50	10.38	7.45	
3	—	9.17	7.22	10.63	11.27	7.92	
prom.	19.06	5.23	7.46	11.50	10.38	7.61	10.21
3.A.Serdán							
1	10.47	9.17	7.94	8.92	9.50	7.64	
2	8.87	2.65	8.67	12.38	9.50	11.85	
3	—	1.37	9.41	13.27	9.50	9.02	
prom.	9.67	4.40	8.67	11.52	9.50	9.50	8.88
4.Vernet							
1	21.85	9.73	10.91	8.92	9.50	7.18	
2	20.91	9.73	19.84	29.09	9.50	8.10	
3	—	8.83	15.63	8.09	9.50	8.10	
prom.	21.38	9.43	15.46	15.64	9.50	7.79	13.20
5.Belém							
1	12.94	1.73	9.41	10.83	7.77	6.51	
2	—	9.17	9.41	13.27	7.77	7.45	
3	—	5.20	9.41	16.01	7.34	7.92	
prom.	12.94	5.37	9.41	13.30	7.62	7.29	9.32
6.El Golpe							
1	11.66	2.75	8.42	9.77	8.63	9.72	
2	10.82	4.03	8.42	8.92	8.63	7.74	
3	12.51	1.42	7.71	8.92	8.63	10.72	
prom.	11.67	2.73	8.18	9.20	8.63	9.39	8.30
7.C.Greena							
1	14.24	11.04	8.42	7.24	9.50	8.72	
2	12.51	11.04	9.13	7.24	9.50	7.74	
3	—	11.04	9.13	8.92	8.63	7.74	
prom.	11.67	11.04	8.89	7.80	9.21	8.06	9.45

TABLA 3.5. DEPOSITACION DE SO₂ (mg/m² *dia).(CONTINUACION).

ESTACION	MES 1	MES 2	MES 3	MES 4	MES 5	MES 6	PROMTOT	
8.Tecolut.	1	11.66	4.03	10.59	13.27	9.50	7.74	
	2	—	5.40	9.86	11.50	10.38	8.72	
	3	—	5.40	9.13	12.38	10.38	7.74	
	prom.	11.66	4.94	9.86	12.39	10.09	8.08	
9.P.Ceiba	1	14.24	12.95	11.33	7.24	13.08	9.36	
	2	—	10.10	12.84	7.24	12.17	7.45	
	3	—	11.99	11.33	7.24	11.27	7.92	
	prom.	14.24	11.68	11.84	7.24	12.17	8.24	
10.Pijije	1	23.77	11.48	10.59	8.08	9.50	8.72	
	2	—	12.47	11.33	7.24	9.50	8.72	
	3	—	12.47	11.33	8.08	10.38	8.72	
	prom.	23.77	12.14	11.08	7.80	9.79	8.72	
11.V.Gro.	1	16.02	11.04	13.61	8.92	7.77	—	
	2	—	11.04	12.08	9.77	7.34	—	
	3	—	11.04	12.84	10.63	7.77	—	
	prom.	16.02	11.04	12.84	9.77	7.62	—	
12.S.Sariat	1	—	11.99	12.45	8.08	6.07	8.40	
	2	—	10.10	12.45	8.92	5.23	8.40	
	3	—	12.95	5.79	8.08	6.07	7.45	
	prom.	—	11.68	10.23	8.36	5.79	6.08	
13.Tabas- quillo	1	—	—	3.29	8.08	7.77	8.40	
	2	—	1.85	3.45	7.24	8.20	8.40	
	3	—	2.77	3.13	8.08	9.06	7.45	
	prom.	—	2.31	3.29	7.80	8.34	8.08	
14..P.LaVta	1	25.09	11.54	2.80	13.27	10.82	8.10	
	2	21.08	10.63	3.29	12.38	10.38	7.18	
	3	—	—	3.13	11.50	11.72	6.28	
	prom.	23.49	11.09	3.07	12.39	10.98	7.19	
15.La Vta.	1	14.86	8.83	3.13	9.77	11.72	8.71	
	2	—	8.83	3.13	10.63	12.63	10.52	
	3	—	13.40	2.97	8.92	12.63	7.82	
	prom.	14.86	10.36	3.08	9.77	12.32	8.02	

TABLA 3.5. DEPOSITACION DE SO₂ (mg/m² *dia).(CONTINUACION).

ESTACION	MES 1	MES 2	MES 3	MES 4	MES 5	MES 6	PROMTOT
16R.Tonalá							
1	30.73	11.54	14.82	9.77	11.72	11.44	
2	29.57	11.54	9.41	12.38	12.63	10.98	
3	—	9.73	14.02	13.27	12.17	11.44	
prom.	30.15	10.94	12.75	11.81	12.17	11.29	14.85
17.Zona A.Venta							
1	18.80	8.85	7.94	7.24	6.49	7.82	
2	—	10.63	7.94	7.24	6.91	6.06	
3	—	8.63	7.94	7.24	6.07	6.94	
prom.	18.80	9.43	7.94	7.24	6.49	6.94	9.47
18.A. Dulce							
1	17.80	10.63	8.67	9.43	5.84	13.32	
2	—	10.63	7.94	6.99	6.28	13.79	
3	—	9.73	8.67	8.61	6.71	10.52	
prom.	17.80	10.33	8.43	8.34	6.28	12.54	10.62
19.B.Ageve							
1	121.20	117.28	23.20	61.77	66.41	82.29	
2	—	93.66	29.03	51.55	63.87	83.38	
3	—	101.47	35.40	51.55	72.88	86.71	
prom.	121.20	104.20	29.21	54.96	61.05	84.13	79.13
20.UJAT							
1	17.80	10.75	8.19	8.08	9.94	7.45	
2	—	10.75	8.19	8.92	8.20	8.40	
3	—	14.25	8.19	7.24	7.77	8.40	
prom.	17.80	11.91	8.19	8.08	8.63	8.08	10.45
21.Pedrero							
1	—	15.15	12.84	10.63	9.50	12.29	
2	—	15.15	8.94	12.38	9.06	12.29	
3	—	16.98	8.94	10.63	7.77	13.29	
prom.	—	15.76	10.24	11.21	8.78	12.63	11.72
22H.Puerco							
1	10.19	9.81	9.70	7.24	5.65	10.81	
2	12.96	11.15	9.70	8.08	6.07	12.29	
3	—	8.72	8.94	8.08	5.65	12.29	
prom.	11.57	9.89	9.45	7.80	5.79	11.80	9.36
23.B.Sam.							
1	253.00	208.56	223.13	102.38	236.97	146.68	
2	358.63	344.19	206.92	102.38	167.95	151.57	
3	—	335.81	107.37	87.00	216.13	151.57	
prom.	305.61	295.52	109.14	97.25	207.01	149.94	194.11
24.P.Inyec- ción							
1	31.03	14.90	9.41	8.08	7.77	8.10	
2	—	11.04	10.16	8.08	7.34	7.18	
3	—	17.91	10.16	12.38	9.06	8.10	
prom.	31.03	14.62	9.91	8.51	8.06	7.79	13.49

TABLA 3.5. DEPOSITACION DE SO₂ (mg/m² *dia).(CONTINUACION).

ESTACION	MES 1	MES 2	MES 3	MES 4	MES 5	MES 6	PROMTOT
25A. Muerto							
1	16.72	14.90	57.26	8.08	7.34	7.64	
2	—	11.99	57.26	7.24	8.20	12.33	
3	—	15.89	57.26	8.08	9.94	9.02	
prom.	16.72	14.26	57.26	7.80	8.49	9.66	19.03
26. E.Com.							
1	17.90	12.47	10.91	8.92	5.23	7.64	
2	26.10	11.48	8.67	8.08	6.07	8.10	
3	30.09	9.46	16.45	9.77	5.23	8.10	
prom.	24.70	11.11	12.01	8.92	5.51	7.64	11.70
27. Cund.							
1	42.64	14.75	7.94	24.82	5.23	12.79	
2	—	12.02	7.94	21.77	6.07	9.36	
3	—	12.82	7.94	—	—	14.30	
prom.	42.64	13.23	7.94	23.30	5.65	12.15	17.49
28. Cárđ.							
1	—	9.73	7.22	10.63	5.23	12.82	
2	—	10.63	7.22	9.77	5.23	12.82	
3	—	10.63	7.22	10.63	5.23	12.33	
prom.	—	10.33	7.22	10.34	5.23	12.66	9.16
29. Frontera							
1	16.37	11.48	7.71	11.50	5.23	14.85	
2	18.15	10.51	7.71	13.27	5.23	13.60	
3	—	11.48	8.42	12.38	6.91	14.85	
prom.	17.26	11.16	7.94	12.39	5.79	14.50	11.51
30. Zapata							
1	12.94	7.80	8.42	7.51	6.91	13.29	
2	—	7.80	10.59	7.51	5.23	15.33	
3	—	9.17	7.00	7.51	7.77	14.30	
prom.	12.94	8.26	8.67	7.51	6.64	14.31	9.72
31. Codaz.							
1	13.90	16.27	6.31	15.08	5.23	14.27	
2	18.80	15.30	9.13	16.01	6.07	15.23	
3	—	15.30	9.86	12.38	5.23	13.32	
prom.	16.35	15.62	8.43	14.49	5.51	14.27	12.45

NOTA : — las muestras se extraviaron.

En la tabla anterior se puede observar que los valores promedio presentan una gran variabilidad mensual; esto se debe, principalmente, a la influencia de los parámetros meteorológicos que inciden directamente en el comportamiento de los contaminantes y a la distancia de cada estación con respecto a su foco emisor.

3.2.2. Resultados obtenidos en las determinaciones de las velocidades de deposición de cloruros.

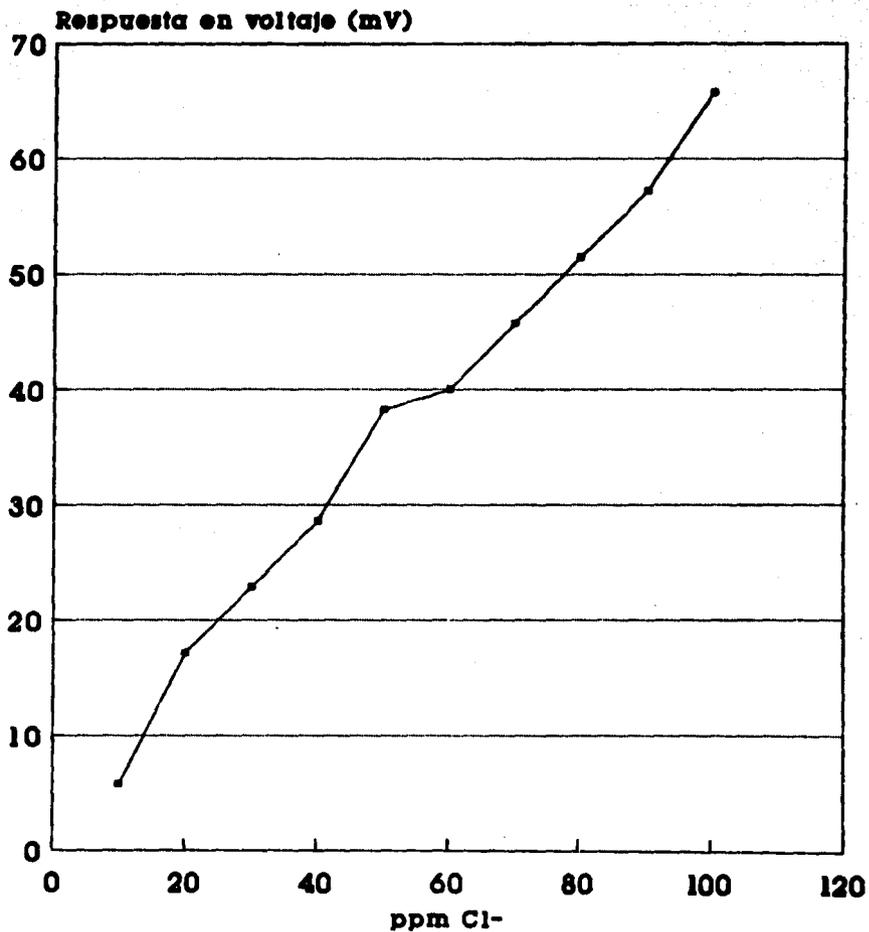
En el caso de los cloruros, los datos para la curva de calibración se presentan en la tabla 3.6. y la curva obtenida se muestra en la gráfica 3.2.

TABLA 3.6. DATOS PARA LA OBTENCIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN PARA CLORUROS.

ppm Cl-	Respuesta en voltaje (mV)
10	5.71420
20	17.1428
30	22.8571
40	28.5714
50	38.2837
60	40.0000
70	45.7142
80	51.4285
90	57.1428
100	65.7142

En la gráfica, se observa que la cantidad de cloruros presentes en las soluciones muestran un comportamiento aproximadamente lineal con respecto a la respuesta en voltaje que presentan.

La tabla 3.7. presenta los valores mensuales de respuesta en voltaje, el volumen de las soluciones y los días durante los cuales estuvieron expuestas las candelas.



Gráfica 3.2. Curva de calibración para cloruros.

TABLA 3.7. TIEMPO DE EXPOSICION, VOLUMEN DE LAS SOLUCIONES Y VALORES DE RESPUESTA EN VOLTAJE DE LAS CANDELAS HUMEDAS.

	Testigo	9. Puerto Ceiba			10. PIJJE			29. FRONTERA					
		1	2	3	1	2	3	1	2	3			
Días Exp.	0	0	0	30	30	30	31	31	31	31	31	31	
MES 1 (JUL)	Vol. Sol.	250	250	250	225	175	215	255	290	175	165	245	250
	mV	5.7142	0	0	51.428	45.714	51.428	62.857	57.142	62.857	62.857	62.857	62.571
Días Exp.	0	0	---	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26
MES 2 (AGO)	Vol. Sol.	250	250	---	170	220	165	300	270	290	190	290	245
	mV	10.286	10.286	---	54.285	45.714	60.000	40.000	51.428	42.857	40.000	34.285	37.142
Días Exp.	0	0	0	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34
MES 3 (SEP)	Vol. Sol.	250	250	250	190	220	160	225	305	165	280	230	280
	mV	0	5.7142	0	57.142	57.142	62.857	34.285	40.000	34.285	45.714	45.714	45.714
Días Exp.	0	0	0	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
MES 4 (OCT)	Vol. Sol.	250	250	250	210	260	305	420	330	330	370	330	235
	mV	0	11.428	5.7142	51.428	57.142	57.142	57.142	45.714	45.714	28.571	34.285	40.000
Días Exp.	0	0	0	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
MES 5 (NOV)	Vol. Sol.	250	250	250	120	115	150	215	180	210	225	120	260
	mV	5.7142	5.7142	8.5714	51.428	57.142	45.714	28.571	34.285	34.285	22.857	26.571	22.857
Días Exp.	0	0	0	27	27	27	26	26	26	26	26	26	26
MES 6 (DIC)	Vol. Sol.	250	250	250	165	220	230	275	290	320	270	275	315
	mV	5.7142	5.7142	5.7142	45.714	57.142	54.285	45.714	42.857	34.286	34.285	40.000	42.857

Los datos anteriores se sustituyeron en la fórmulas 2.2 y 2.3. La tabla 3.8. resume los valores obtenidos de velocidad de deposición de cloruros durante el período de estudio.

TABLA 3.8. DEPOSITACIÓN DE CLORUROS (MG CL/M²*DIA).

ESTACION	MES 1	MES 2	MES 3	MES 4	MES 5	MES 6	Prom Tot.
B.Pijje							
1	74.03	66.86	54.78	141.73	54.27	96.57	
2	78.34	72.55	74.78	103.72	53.29	97.48	
3	72.25	44.71	44.44	129.27	59.16	93.07	
Prom.	74.87	61.38	58.00	124.91	55.57	95.70	78.41
P.Ceiba							
1	47.36	53.76	61.55	77.02	48.84	63.84	
2	78.08	37.87	68.75	95.13	49.37	86.57	
3	48.69	51.20	56.37	108.24	53.88	87.63	
Prom.	50.71	47.61	62.22	93.46	50.70	79.35	64.01
Frontera							
1	45.19	41.94	74.90	86.08	48.45	81.79	
2	58.35	64.09	64.38	88.51	38.29	90.23	
3	58.35	68.63	74.90	74.42	51.82	104.07	
Prom.	52.63	58.22	71.39	83.01	46.19	92.03	67.25

Con los valores de velocidad de deposición de SO_2 y de cloruros se obtuvo la clasificación de los niveles de contaminantes de acuerdo a las tablas 1.4. y 1.5. respectivamente, las cuales están basadas en la norma ISO 9223.

Puesto que las probetas de acero al carbón fueron expuestas para efectuar los cálculos de velocidades de corrosión, una vez establecida las clasificaciones anteriores y considerando la categoría T4 del tiempo de humectación, se empleó la tabla 1.8. (de acero al carbón) para la determinación de las categorías de corrosividad en cada una de las estaciones de monitoreo.

La tabla 3.9. muestra las clasificaciones mencionadas.

TABLA 3.9. CLASIFICACIÓN DE LA AGRESIVIDAD ATMOSFÉRICA DE ACUERDO A NIVELES DE CONTAMINANTES.

No. de estación de muestreo	Depositación de SO ₂	Depositación de cloruros	Categorías de corrosión
1. Cd. Pemex.	P1	S0	C3
2. J. Colomo	P1	S0	C3
3. Aquiles Serdán	P0	S0	C3
4. Vernet	P1	S0	C3
5. Belén	P0	S0	C3
6. El Golpe	P0	S0	C3
7. Carlos Greene	P0	S0	C3
8. Tecolutilla	P0	S0	C3
9. Puerto Ceiba	P1	S2	C4
10. Pijje	P1	S2	C4
11. V. Guerrero	P1	S0	C3
12. Simón Sarfat	P0	S0	C3
13. Tabasquillo	P0	S0	C3
14. U.P.Q..LaVenta	P1	S0	C3
15. B. La Venta	P0	S0	C3
16.R.Tonalá(E. Migrac.)	P1	S0	C3
17. Zona Arqueológica	P0	S0	C3
18.Factoría Agua Dulce	P1	S0	C3
19. B.Agave	P2	S0	C4
20. UJAT	P1	S0	C3
21. M.Pedrero	P1	S0	C3
22. Hueso de Puerco	P0	S0	C3
23. B.Samaria II	P3	S0	C5
24. P.Inyección A.S.	P1	S0	C3
25. Archivo Muerto	P1	S0	C3
26. E.Compresión II	P1	S0	C3
27. B.Cunduacán	P1	S0	C3
28. Cárđ.(La Parisina)	P0	S0	C3
29. PEP.Frontera	P1	S2	C4
30. P.E.Zapata	P0	S0	C3
31. Ofnas.Codezpet.	P1	S0	C3

De esta tabla se puede deducir que, de acuerdo a los niveles de contaminantes, la categoría de corrosión que predomina en el estado es C3 correspondiente a una corrosividad media, aunque se presentan cuatro casos (estaciones 9, 10, 19 y 29) con corrosividad alta, probablemente debido a su proximidad a la costa, y la estación ubicada en Batería Samaria II registró una categoría C5 correspondiente a una corrosión muy alta.

3.3. EVALUACION DE LA AGRESIVIDAD ATMOSFERICA DE ACUERDO A VELOCIDADES DE CORROSION EN PROBETAS METALICAS.

En el procedimiento experimental se señaló que la velocidad de corrosión para las probetas de acero sería calculada por el método de pérdida de peso, por medio de la fórmula 2.4.

De esta manera fueron calculadas las velocidades de corrosión en $\mu\text{m/año}$ para cada una de las probetas expuestas; los resultados obtenidos, así como su clasificación de corrosividad (ver tabla 1.8) son mostrados en la tabla 3.10.

TABLA 3.10. VELOCIDADES DE CORROSIÓN EN PROBETAS DE ACERO Y SU CLASIFICACIÓN DE CORROSIVIDAD.

No. ESTACION	AREA PROB. (mm ²)	P.Inic.	P.Fin.	V.Corr.(μ /año)	PROMEDIO V.Corr(μ /año)	CLASIF. DE CORR.
1. Cd. Pemex.	7748.98	161.9151	158.8339	107.6	109.70	C5
	7908.30	168.1556	164.6771	111.8		
2. J. Colomo	8098.23	170.8670	167.8148	95.8	97.50	C5
	2841.99	159.3722	158.3901	99.2		
3. Aquiles Serdán	7994.43	169.3254	166.7903	80.6	82.00	C5
	8114.59	171.7980	169.1340	83.4		
4. Vemet	8127.60	173.1721	168.8232	136.0	132.75	C5
	8205.73	171.3231	167.1403	129.5		
5. Belém	8065.90	170.7816	168.0807	84.5	86.10	C5
	8034.18	170.9088	168.1368	87.7		
6. El Golpe	7986.40	173.3114	169.7945	112.2	108.10	C5
	8158.80	170.5061	167.1674	104.0		
7. Carlos Greene	7940.10	165.9700	162.5502	109.5	111.50	C5
	8302.90	174.8415	171.1325	113.5		
8. Tecolutilla	8026.20	165.9733	163.1019	90.9	91.45	C5
	7958.94	168.8051	165.9243	92.0		
9. Puerto Ceiba	8415.90	176.6837	173.5109	95.2	95.15	C5
	8380.00	175.4717	172.3426	95.1		

TABLA 3.10. VELOCIDADES DE CORROSIÓN EN PROBETAS DE ACERO Y SU CLASIFICACIÓN DE CORROSIVIDAD (CONTINUACION).

No. ESTACION	AREA PROB. (mm ²)	P.Inic. P.Fin. V.Corr.(u/año)			PROMEDIO V.Corr(u/año)	CLASIF. DE CORR.
10. Pijje	8088.39	170.4735	167.3653	97.7	95.05	C5
	8588.00	178.3606	175.2445	92.4		
11. V. Guerrero	7931.79	169.7244	167.2796	78.3	77.85	C4
	8020.87	169.2676	166.8246	77.4		
12. Simón Sarlat	-----	170.3960	**	**	**	**
	-----	172.6942	**	**		
13. Tabasquillo	7960.00	168.5682	166.0636	80.0	79.30	C4
	8326.00	175.5039	172.9295	78.6		
14.U.P La Venta	8123.50	171.4436	166.7749	146.1	139.65	C5
	8026.96	169.3205	165.1131	133.2		
15.B. La Venta	7966.72	168.0180	164.7746	103.4	102.55	C5
	8160.70	172.8320	169.5655	101.7		
16. R.Tonalá (E. Migración)	7884.60	162.8224	158.6608	137.6	139.80	C5
	8317.59	172.7784	168.1295	142.0		
17.Z.Arqueológica	7874.48	162.2764	158.6188	118.0	115.95	C5
	8231.80	172.9649	169.2745	113.9		
18. F. Agua Dulce	8363.04	176.8258	172.4068	134.3	133.55	C5
	7967.00	169.3277	165.1650	132.8		
19. B. Agave	8041.41	169.7499	163.0333	212.3	162.25	C5
	8486.00	174.8807	169.1298	172.2		
20.UJAT	8005.75	169.2422	166.1549	98.0	97.25	C5
	8210.96	175.4101	172.2916	96.5		
21.M.Pedrero	8140.45	170.4725	166.3652	112.6	112.05	C5
	7947.40	165.9411	162.4549	111.5		
22.Hueso de Puerco	8034.00	173.0358	170.4396	82.1	79.20	C4
	8034.18	166.8372	166.4237	76.3		
23.B.Samaria II	7990.06	166.5845	145.2282	679.3	657.00	---
	7883.96	164.7338	145.0421	634.7		
24.P.Inyección A.S.	8600.64	160.1310	175.9873	122.4	122.20	C5
	8182.26	170.1233	166.1949	122.0		
25.Archivo Muerto	8240.00	173.1841	169.3449	118.4	120.00	C5
	7802.85	160.6288	156.9478	121.6		
26.E.Compresión II	7869.15	162.8187	159.0894	120.4	119.20	C5
	8404.20	175.6479	171.7457	118.0		
27.CAB.Cunduacán	8181.36	170.4361	166.3201	127.9	127.25	C5
	7821.00	163.3556	159.4592	126.6		
28. Cárdenas (La Parisina).	7972.20	169.7405	166.5262	102.5	99.35	C5
	8247.60	170.8204	167.6979	96.2		
29.PEP.Frontera	8051.68	171.7930	19.22799	81.0	80.75	C5
	8339.10	173.5388	170.8976	80.5		
30.P.E.Zapata	8367.25	173.6669	171.7977	56.6	56.80	C4
	8211.42	170.1065	168.2646	57.0		
31.Of.Codezpet.	8083.04	170.5980	168.1190	77.9	77.35	C4
	8069.12	170.4361	167.9982	76.8		

--- El valor es tan alto que la norma no lo contempla. ** La probeta se extravió durante el período de estudio.

En la tabla anterior se observa que la estación de Batería Samaria registró valores tan altos de velocidades de corrosión que la norma ya no establece una categoría de clasificación; pero se puede afirmar, de manera general, que la categoría predominante es la C5, que corresponde a una corrosividad muy alta; y solamente cinco estaciones (núm. 11,13,22 30 y 31) presentan una corrosividad alta (C4) esto, de acuerdo a los valores de velocidades de corrosión.

3.4. CONTRASTACION DE LA AGRESIVIDAD ATMOSFERICA POR PARAMETROS AMBIENTALES Y POR PARAMETROS DE CORROSION.

Anteriormente se obtuvieron las clasificaciones de la agresividad atmosférica de acuerdo a parámetros de contaminación y de velocidades de corrosión; en este apartado se realiza una comparación entre dichas clasificaciones. La tabla 3.11, muestra las clasificaciones del grado de corrosividad obtenidos de acuerdo a los parámetros mencionados.

TABLA 3.11. CLASIFICACIÓN DE LA AGRESIVIDAD ATMOSFÉRICA DE ACUERDO A LOS DIFERENTES CRITERIOS EXISTENTES.

No. ESTACION DE MUESTREO.	PARAMETROS AMBIENTALES	CORROSION ACERO
1. Cd. Pemex.	C3	C5
2. J. Colomo	C3	C5
3. Aquiles Serdán	C3	C5
4. Vernet	C3	C5
5. Belém	C3	C5
6. El Golpe	C3	C5
7. Carlos Greene	C3	C5
8. Tecolutilla	C3	C5
9. Puerto Ceiba	C4	C5
10. Pijije	C4	C5
11. V. Guerrero	C3	C4
12. Simón Sertat	C3	---
13. Tabasquillo	C3	C4
14. U.P.Q. La Venta	C3	C5
15. B. La Venta	C3	C5
16. R. Tonalié (E.Migración)	C3	C5
17. Zona Arqueológica	C3	C5
18. Factoría Agua Dulce	C3	C5

TABLA 3.11. CLASIFICACIÓN DE LA AGRESIVIDAD ATMOSFÉRICA DE ACUERDO A LOS DIFERENTES CRITERIOS EXISTENTES (CONTINUACION).

No. ESTACION DE MUESTREO.	PARAMETROS AMBIENTALES	CORROSION ACERO
19. B. Agave	C4	C5
20. UJAT	C3	C5
21. M. Pedrero	C3	C5
22. Hueso de Puercos	C3	C4
23. B. Samaria II	C5	**
24. P. Inyección A.S.	C3	C5
25. Archivo Muerto	C3	C5
26. E. Compresión II	C3	C5
27. CAB. Cunduacán	C3	C5
28. Cárđ. (La Parisina).	C3	C5
29. PEP. Frontera	C4	C5
30. P.E. Zapata	C3	C4
31. Ofnas. Códazpet.	C3	C4

*No se tienen datos porque se perdió la probeta.

**El valor es tan alto que la norma no lo contempla.

Como se puede observar, la clasificación de corrosividad proporcionados por los parámetros ambientales y de velocidades de corrosión en probetas de acero no coinciden, por lo que entonces se puede deducir que los contaminantes que afectaron al proceso de corrosión de las probetas expuestas no fueron únicamente los considerados en el estudio (SO_2 y NaCl) sino que existen otros parámetros de contaminación que ejercen un gran efecto sobre los materiales.

3.4.1. Análisis de las probetas de cobre.

Por lo anterior, para identificar qué otros contaminantes están presentes en la atmósfera de Tabasco, fueron utilizadas las probetas de cobre para realizarles un análisis a los productos de corrosión formados sobre la superficie expuesta por medio de rayos X y así conocer los elementos presentes sobre la superficie del metal.

La tabla 3.12. muestra los valores del peso inicial y final de cada probeta así como su porcentaje de ganancia de peso al final del estudio.

TABLA 3.12. PORCENTAJES DE GANANCIA DE PESO EN PROBETAS DE COBRE.

No. ESTACION DE MUESTREO	COBRE		
	P.Inic.	P.Fin.	% G. Peso
1. Cd. Pemex.	*22.1310	22.4880	1.604
2. J. Colomo	94.4815	94.7830	0.319
3. Aquiles Serdán	94.6211	94.8138	0.204
4. Vernet	158.5321	158.6245	0.058
5. Belén	94.7526	94.9525	0.211
6. El Golpe	94.3272	**	**
7. Carlos Greene	94.0323	94.2583	0.240
8. Tecolutilla	162.6421	162.6895	0.029
9. Puerto Ceiba	155.9016	158.0260	0.080
10. Pijje	94.4781	94.7295	0.266
11. V. Guerrero	94.9755	95.2264	0.264
12. Simón Sariat	165.7927	165.8872	0.057
13. Tabasquillo	165.7263	165.8370	0.066
14. U.P. La Venta	94.4781	94.3146	0.271
15. B. La Venta	94.9755	91.5013	0.258
16. R. Tonalá (EM)	165.7927	94.3427	0.327
17. Z. Arqueológica	*38.0627	38.3782	0.629
18. F. Agua Dulce	90.8123	91.0637	0.277
19. B. Agave	94.1799	94.8747	0.738
20. UJAT	95.1021	95.3482	0.257
21. M. Pedrero	159.1485	159.2723	0.078
22. Hueso de Puerco	95.1876	95.3922	0.215
23. B. Samaria II	93.4113	94.9521	1.649
24. P. Inyección A.S.	94.4013	94.6774	0.292
25. Archivo Muerto	94.2461	94.5108	0.281
26. E. Compresión II	94.5787	94.8361	0.272
27. CAB. Cunduacán	168.9356	169.1151	0.106
28. Cárdenas	94.3404	94.5409	0.213
29. PEP. Frontera	164.0113	164.0608	0.030
30. P.E. Zapata	94.8865	95.0783	0.202
31. Ofnas. Codezpet.	94.6287	94.8362	0.219

*La probeta original se perdió por lo que éstas fueron expuestas durante 4 meses.

**Probeta no recuperada al final del estudio.

El análisis de los productos de corrosión de las probetas de cobre expuestas fue realizado mediante la técnica de rayos X por dispersión de energía (EDAX), por medio de la cual se puede establecer una determinación semicuantitativa del porcentaje en peso de cada elemento presente en los productos de corrosión. La tabla 3.13. muestra los elementos presentes así como su porcentaje en peso de acuerdo a la estación en la que se ubicó la probeta metálica.

TABLA 3.13. ELEMENTOS PRESENTES EN PROBETAS DE COBRE.

No. DE ESTACION DE MUESTREO	PORCENTAJE EN PESO DE LOS ELEMENTOS PRESENTES EN LOS PRODUCTOS DE CORROSION DEL COBRE					
	S	Cl	Si	P	Ca	Cu
1. Cd. Pemex.	1.22	0.22	---	---	---	98.56
2. J. Colomo						
3. Aquiles Serdán	0.09	0.13	0.33	---	---	99.45
4. Vernet	0.62	0.17	---	---	---	99.21
5. Belém	0.13	0.08	0.01	---	---	99.78
6. El Golpe	*---	*---	*---	*---	*---	*---
7. Carlos Greene	0.54	0.12	---	---	---	99.33
8. Tecolutilla	0.71	0.19	0.02	---	---	99.08
9. Puerto Ceiba	0.85	0.36	---	---	---	98.79
10. Pijje	1.07	0.21	---	---	---	98.73
11. V. Guerrero	0.21	0.22	---	---	---	99.57
12. Simón Sarlat	0.88	---	---	---	---	99.12
13. Tabasquillo	0.57	---	---	0.04	0.31	99.08
14. U.P.Q. La Venta	0.47	0.16	---	---	---	99.37
15. B. La Venta	0.30	0.19	---	---	---	99.51
16. R. Tonalá (E. Migción)	1.08	0.14	0.07	---	---	98.71
17. Zona Arqueológica	0.23	0.18	---	---	---	99.59
18. Fact. Agua Dulce	0.24	0.37	---	---	---	99.39
19. B. Agave	3.34	---	---	---	---	96.66
20. UJAT	0.61	---	---	---	---	99.39
21. M. Pedrero	0.90	---	---	---	---	99.10
22. Hueso de Puerco	0.20	0.09	---	---	---	99.71
23. B. Samaria II	4.89	---	---	---	---	95.11
24. P. Inyección A.S.	2.10	0.17	---	---	---	97.73
25. Archivo Muerto	0.82	0.06	---	---	---	99.12
26. E. Compresión II	0.88	0.08	---	---	---	99.04
27. B. Cunduacán	2.25	0.10	---	---	---	97.65
28. Cárd. (La Parisina).	0.19	0.11	---	---	---	99.70
29. PEP. Frontera	0.23	0.22	---	---	---	99.56
30. P. E. Zapata	0.10	0.09	---	---	---	99.81
31. Ofnas. Codezpet.	0.48	0.06	---	---	---	99.46

*--- La probeta se extravió durante el período de estudio.

Como se puede observar, en todas las estaciones se encuentra azufre (S) presente generalmente en la atmósfera como dióxido de azufre y especialmente en la región de Tabasco, también como ácido sulfhídrico; lo anterior, debido a la presencia de petroquímicas en las que se llevan a cabo procesos de separación de hidrocarburos que emiten estos compuestos a través de quemadores y válvulas de presión-vacío de los tanques de almacenamiento de techo fijo y, además, por la gran cantidad de zonas pantanosas ubicadas en la región y que también origina emisiones de este tipo por la actividad microbiana que ocurre en la degradación de materia orgánica realizada dentro de ellas.

De acuerdo a la ubicación de la estación con respecto a las petroquímicas y pantanos se presenta el porcentaje de azufre en los productos de corrosión del cobre. Así, por ejemplo, en la estación no.1, Cd. Pemex, existe un valor mayor de azufre que en la estación no.30, E. Zapata, catalogada como una estación ubicada dentro de una atmósfera rural; pues la primera se encuentra en las inmediaciones de las instalaciones donde se lleva a cabo el proceso de endulzamiento de gas, originando emisiones azufrosas y la segunda está alejada de petroquímicas o de pantanos que propicien valores altos de azufre.

En las estaciones de Batería Agave (No. 19) y Batería Samaria (No. 23) existen niveles altos de azufre debido a que son focos emisores en los que se realizan separaciones de hidrocarburos que originan la emisión de SO_2 y ácido sulfhídrico. Así, éste último, al entrar en contacto con la humedad de la atmósfera se torna muy agresivo y origina en el cobre la formación de sulfuro cúprico, manifestándose como un producto de corrosión con coloración negra.

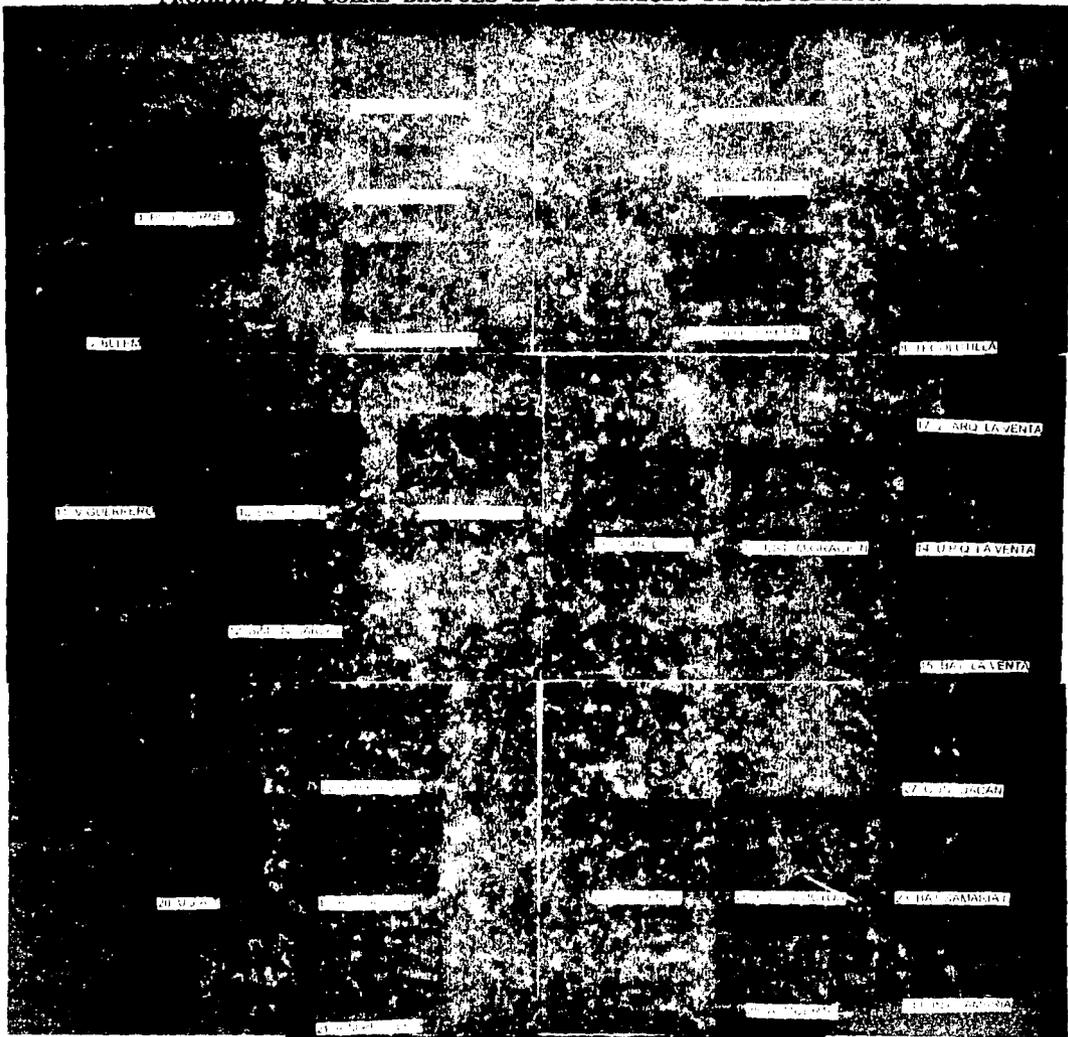
En cuanto al cloro, éste se encuentra presente en la mayoría de las estaciones, excepto en seis (12. S. Sarlat, 13. Tabasquillo, 19. B. Agave, 20.UJAT, 21. M. Pedrero y 23. B. Samaria), lo que indica que en todas las estaciones restantes se debieron de haber colocado dispositivos para su medición (candelas húmedas) y no solamente en las cercanas a la costa como se hizo en este estudio.

En las estaciones no. 3 y 5, correspondientes a A. Serdán y C.S. Vernet, respectivamente, se detectó la presencia del elemento silicio debido a la presencia de arena en los alrededores.

Un caso especial, lo constituye la estación no. 13, Tabasquillo, en donde además de los contaminantes anteriormente mencionados, existe fósforo y calcio, elementos que probablemente provengan de fertilizantes o de sales presentes únicamente dentro de esa área.

En la siguiente página se presentan fotografías de las probetas de cobre expuestas, agrupadas de acuerdo a sus sitios de exposición.

PROBETAS DE COBRE DESPUES DE SU PERIODO DE EXPOSICION.

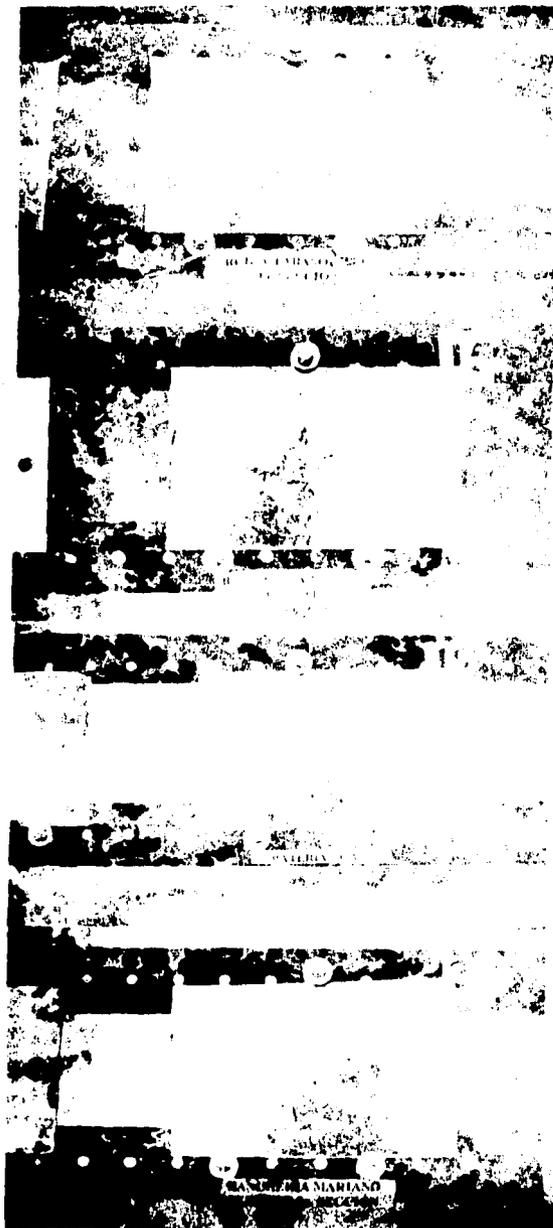


Como se puede observar, las probetas presentan diferentes coloraciones proporcionadas por los contaminantes presentes en las diversas regiones de estudio, destacándose el color negro (por ejemplo, en la probeta de J. Colomo y Bateria Agave) que indica la presencia de sulfuro de cobre como consecuencia del ácido sulfhídrico emanado por las instalaciones petroquímicas.

-3.4.2. Análisis visual de las probetas de galvanizado.

En cuanto a las probetas de galvanizado, éstas presentaron una alta resistencia al fenómeno de la corrosión, ya que al final de su período de exposición se encontraron en buenas condiciones, con excepción de algunas que mostraron productos de corrosión (puntos blancos) en una pequeña área de la superficie expuesta; a continuación son mostradas algunas fotografías representativas del comportamiento de este material tanto al inicio como al final de su exposición.

PROBETAS DE GALVANIZADO ANTES Y DESPUES DE
SU PERIODO DE EXPOSICION.



13. TABASQUILLO



15. B. LA VENTA



13. B. AGAVE



11. R.M. PEDRERO

3.5. EVALUACION DE LA PROTECTIVIDAD DE LOS OXIDOS FORMADOS EN PROBETAS METALICAS EXPUESTAS EN UNA ATMOSFERA CONTAMINADA DE BRASIL (CARATINGA).

Debido a que la magnitud de la corrosión y formación de capas protectoras de óxidos sobre los metales está fijada por una combinación de factores meteorológicos (precipitación pluvial, humedad relativa, temperatura y tiempo de humectación) y de contaminación (niveles de dióxido de azufre y de cloruros) que determinan el ataque sobre los materiales, en este apartado se presentan los resultados de la evaluación de la protectividad de los óxidos formados sobre probetas de cobre, fierro, aluminio y zinc expuestas en la estación brasileña de Caratinga durante un periodo de un año; tal evaluación se realizó por medio de velocidades de corrosión empleando la técnica de Resistencia de Polarización Lineal.

Brasil está situado entre las latitudes 5°N y 33°S y entre las longitudes 35°O y 73°O con un área de 8.5 millones de kilómetros cuadrados; esta gran variedad de climas que va desde templado en el sur hasta ecuatorial en el norte, abarcando regiones tropicales, subtropicales y semiáridas.

Dentro del proyecto MICAT, en Brasil se ubicaron diez estaciones de ensayo, en las que se colocaron probetas de cobre, fierro, zinc y aluminio.

A continuación se presentan los datos meteorológicos y de contaminación correspondientes a la estación en estudio:

TABLA 3.14. DATOS METEOROLOGICOS DE CARATINGA.

ESTACIÓN	CLASIF. KOPPEN	T(°C) PROM. ANUAL	HR (%) ANUAL	TDH (%) ANUAL	PREC. PLUVIAL MM/AÑO	SO ₂ MG/M2D	CL- MG/M2D
Caratinga	Cw	21.5	73.5	0.482	847	1.22	desp.

Caratinga posee una clasificación Köppen de Cw, lo que indica que se trata de un clima templado húmedo con lluvias en verano.

De acuerdo a los parámetros anteriores, se puede decir que se trata de un área en donde la contaminación por cloruros es despreciable y que el principal contaminante es el dióxido de azufre y éste no se encuentra presente en grandes cantidades, por lo que tiene una atmósfera catalogada como rural debido a los bajos niveles de contaminación. Sin embargo, y de acuerdo a que existe una humedad relativa superior al 70%, los parámetros meteorológicos y de contaminación ejercen una acción severa sobre los materiales. 1.13,5

Una vez terminado el período de exposición de las probetas, se le asignó a Caratinga categorías de corrosividad de acuerdo a los parámetros mencionados y basándose en la norma ISO 9223. Así, por parámetros ambientales y por velocidades de corrosión de acero, zinc y cobre, le corresponde una categoría C3 (corrosividad media), y por velocidad de corrosión del aluminio C2 (corrosividad baja), por lo que se establece una categoría de corrosividad media-baja para la región.¹

Para realizar la determinación de las características protectoras o la resistencia a la disolución de los óxidos formados, la técnica de Resistencia de Polarización Lineal se aplicó tanto a las probetas expuestas como a probetas blancas (probetas sin exponer y perfectamente limpias) empleando el equipo de software GILL8AC.

Una vez obtenida la Resistencia de Polarización, se obtuvo la densidad de corriente de corrosión a través de la fórmula 1.6.

La protectividad de los óxidos se refleja en la tendencia que muestran los resultados obtenidos por la técnica de Resistencia de Polarización (RP), representados por i_{corr} , pues éstos relacionan el valor de RP obtenido y el tiempo durante el cual el electrolito permaneció sobre la superficie expuesta (1, 24 y 48h). La tabla 3.15. muestra las condiciones en las que se realizó la experimentación y la tabla 3.16 los resultados obtenidos.

TABLA 3.15. CONDICIONES DE EXPERIMENTACION.

INICIO DE POTENCIAL	-15.0000 mV
TERMINO DE POTENCIAL	+30.0000 mV
VELOCIDAD	400 mV/min
MEDIO	Neutro (Na ₂ SO ₄ 0.1M)
TEMPERATURA	Ambiente
AREA DEL ELECTRODO	3.83 cm ²

TABLA 3.16. VELOCIDADES DE CORROSION PARA LAS PROBETAS EXPUESTAS EN CARATINGA.

METAL	MUESTRA	HORA	E _{corr} (mV)	RP(Ωcm ²)	I _{corr} (A/cm ²)
ALUMINIO	Blanco	1	-594.000	2.41E03	1.0788E-05
		24	-367.000	4.74E05	5.4800E-08
		48	-356.000	1.31E05	1.9847E-07
	Expuesto	1	-612.000	2.98E05	8.7837E-08
		24	-419.000	2.58E05	1.0156E-07
		48	-524.000	1.02E06	2.5490E-08
COBRE	Blanco	1	-43.0000	1.61E04	1.6149E-06
		24	-38.0000	1.85E04	1.4100E-06
		48	-31.0000	4.72E04	5.5084E-07
	Expuesto	1	-19.8000	9.84E03	2.6422E-06
		24	-17.8000	1.24E04	2.0967E-06
		48	-24.4000	7.99E03	3.2540E-06
HIERRO	Blanco	1	-795.000	2.41E03	1.0788E-05
		24	-806.000	1.12E02	2.3200E-04
		48	-800.000	4.08E03	6.4039E-06
	Expuesto	1	-109.000	2.79E03	9.3189E-06
		24	-579.000	7.51E01	3.4620E-04
		48	-600.000	8.03E07	3.2378E-10
ZINC	Blanco	1	-1123.00	4.68E02	5.5555E-05
		24	-1103.00	4.65E02	5.5900E-05
		48	-1105.00	5.27E02	4.9336E-05
	Expuesto	1	-612.000	2.98E05	8.7837E-08
		24	-419.000	2.58E05	1.0156E-07
		48	-524.000	1.02E06	2.5490E-08

Los resultados anteriores permitieron evaluar las características protectoras o la resistencia a la disolución de los óxidos formados en las probetas expuestas de la siguiente manera:

*** ALUMINIO:**

El comportamiento del potencial de corrosión de la muestra blanco indica que el metal tiende a hacerse más noble conforme aumenta el tiempo de inmersión, es decir, a presentar una mayor resistencia al fenómeno de la corrosión. Inicialmente se presenta un valor mayor para, posteriormente, disminuir en aproximadamente 200 mV, lo que señala que después de la primera hora de inmersión, se formó una capa de óxido (trióxido de aluminio) que lo protegió del ataque de la solución electrolítica.

En cambio en la probeta expuesta, los valores que presentó el potencial de corrosión, tienen un comportamiento oscilante, pues tal vez, en las primeras 24h, los óxidos formados protegieron al metal y después una parte de la capa formada se rompió, reflejándose en un nuevo aumento de este parámetro.

El comportamiento anterior se observa también en los valores obtenidos de Resistencia de Polarización y de densidad de corriente de corrosión, pues los valores de i_{corr} obtenidos en la probeta expuesta son menores que en la muestra blanco, lo que señala que la capa de óxido que recubre al metal posee cualidades protectoras; en la muestra expuesta, la i_{corr} también tiende a disminuir en función del tiempo de inmersión, lo que confirma la protectividad de los óxidos formados (Gráficas 3.3. y 3.4.)

En Caratinga, la cantidad de cloruros presentes en la atmósfera se considera despreciable lo que se refleja en los resultados obtenidos, pues "los iones cloruro tienden a perforar y destruir las películas naturales de óxido que protegen al aluminio."⁵

El aluminio forma películas de óxido relativamente estables que le protegen frente a la acción de las atmósferas de agresividad suave, y Caratinga, con respecto a la corrosividad del aluminio, posee una categoría C2, lo que se puede catalogar como una atmósfera de corrosividad suave, por lo que los óxidos formados tienen características protectoras.

* COBRE:

En la probeta blanco, el potencial de corrosión disminuye, tendiendo a hacerse más noble el metal; mientras tanto, en la probeta expuesta, las primeras 24h el valor disminuye y luego se incrementa, pero a valores menores que en la probeta blanco ya que los óxidos formados protegen al metal de la corrosión. Los valores de Resistencia de Polarización obtenidos en una y otra probetas muestran valores de magnitudes semejantes.

Los datos obtenidos para la probeta expuesta presentan valores mayores de i_{corr} que en la muestra blanco; en la muestra expuesta también tienden a aumentar de acuerdo al tiempo de inmersión, lo que indica que los óxidos formados sobre la superficie metálica son solubles al electrolito y tienden a dejar al material libre a la corrosión (ver gráficas 3.5. y 3.6.).

La velocidad de corrosión de este metal tiende a aumentar lentamente en función del tiempo, sobre todo en los primeros 5-10 años, debido a la pátina protectora que se forma con el paso de los años⁶; en este caso, el metal permaneció solamente un año expuesto, por lo que los resultados obtenidos demuestran que la pátina formada aún no es muy estable y tiende a disolverse en la solución empleada como electrolito.

*HIERRO:

La muestra blanco presenta valores muy negativos de potencial de corrosión, indicando que el metal está en un estado "activo" y tiene tendencia a la corrosión; la probeta expuesta inicialmente mostró una tendencia noble, debido a la capa de óxidos formada, pero al aumentar el tiempo de inmersión, el potencial tomó valores más negativos, es decir, características activas.

En este material, la probeta expuesta y la probeta blanco presentaron un comportamiento similar (gráficas 3.7 y 3.8); en ambas la i_{corr} tiende a aumentar en las primeras 24h y después disminuye hasta aproximarse al valor inicial de 1h, por lo que no está claro si existe una relación de este dato con el tiempo de inmersión o quizá la tendencia observada se deba a que inicialmente (primeras 24h) parte de los óxidos formados se disolvieron en el electrolito y posteriormente mostraron sus cualidades protectoras al estar más compactos los de la parte inferior de la capa formada.

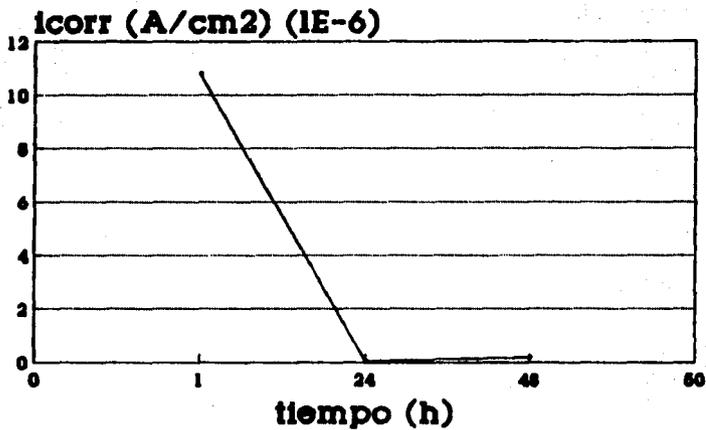
El hierro después de ser expuesto en ambientes contaminados y de diversas humedades relativas forma óxidos más o menos compactos, adherentes y protectores.⁵

*ZINC:

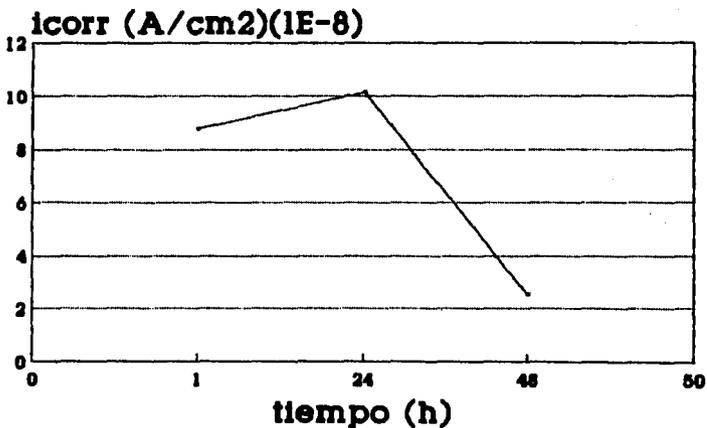
Los potenciales de corrosión para la probeta blanco muestran el comportamiento activo de este metal; los correspondientes a la probeta expuesta tienen valores menores como consecuencia de la protección que proporciona la capa de hidróxido de zinc formada.

La i_{corr} en la probeta blanco muestra valores superiores que en la probeta expuesta; en ésta el valor de i_{corr} tiende, en un principio, a aumentar ligeramente debido a que los productos de corrosión presentes en la parte superior de la capa formada experimentan cierta disolución para posteriormente mostrar sus características protectoras al disminuir el valor de la densidad de corriente de corrosión. (Gráficas 3.9 y 3.10).

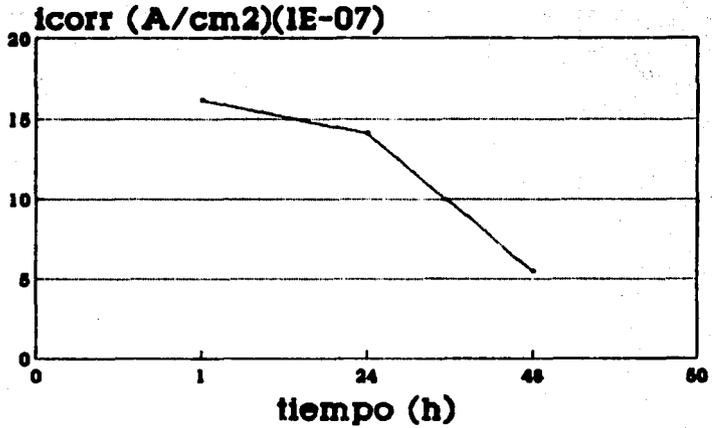
Al reaccionar la atmósfera con el zinc se forma sobre su superficie una delgada película compacta y protectora de productos de corrosión, pero, en atmósferas contaminadas, como en este caso, la velocidad de corrosión aumenta debido a que los productos de corrosión presentan cierta disolución.⁵



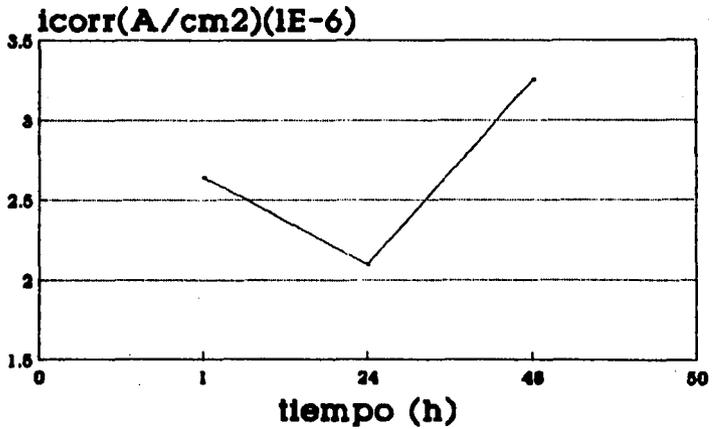
Gráfica 3.3. Metal: Aluminio (blanco).



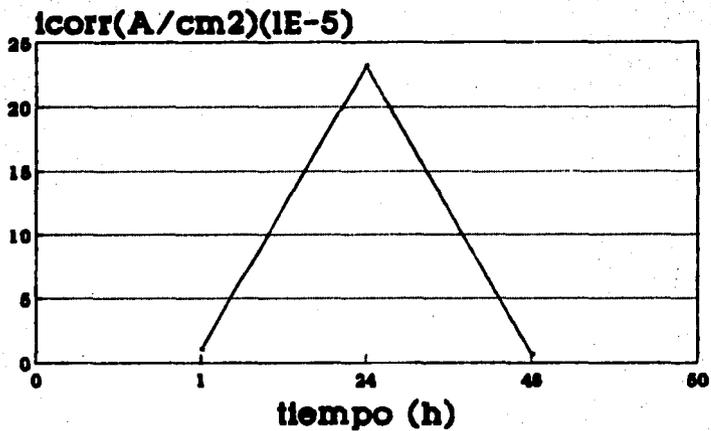
Gráfica 3.4. Metal: Aluminio (expuesto).



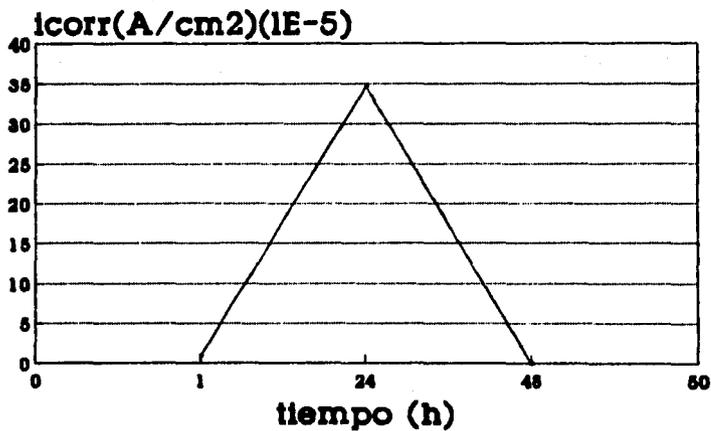
Gráfica 3.5. Metal: Cobre (blanco).



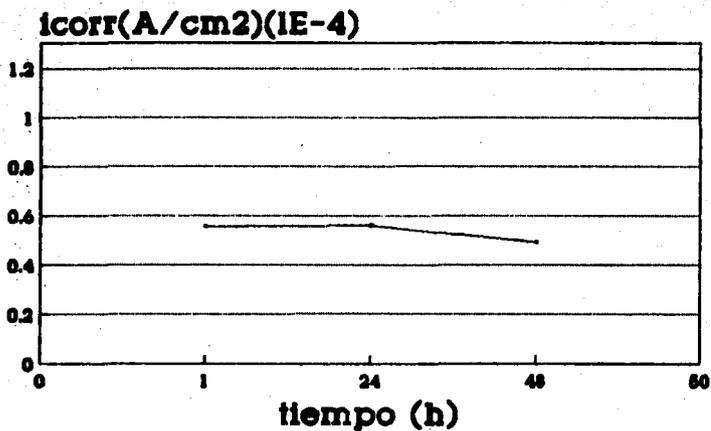
Gráfica 3.6. Metal: Cobre (expuesto).



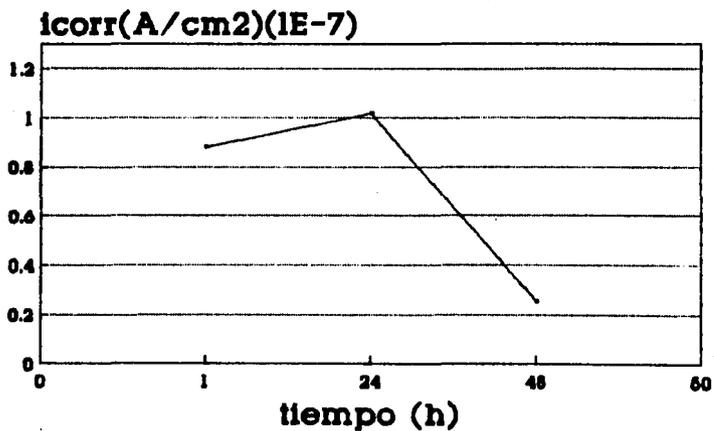
Gráfica 3.7. Metal: Hierro (blanco).



Gráfica 3.8. Metal: Hierro (expuesto).



Gráfica 3.9. Metal: Zinc (blanco).



Gráfica 3.10. Metal: Zinc (expuesto).

FALTA PAGINA

106..a la 107

CONCLUSIONES.

La caracterización de una atmósfera con respecto a parámetros meteorológicos, de contaminación y de velocidades de corrosión como objetivo principal se alcanzó en su totalidad. Los resultados obtenidos permiten establecer las siguientes conclusiones:

~ De acuerdo a los parámetros meteorológicos y la norma ISO9223, la clasificación del tiempo de humectación correspondiente al estado de Tabasco, es T4.

~ Los parámetros de contaminación mostraron que, para la mayoría de las estaciones de monitoreo, la categoría de corrosividad predominante es la C3, correspondiente a una corrosividad media.

~ Las estaciones de monitoreo que registraron mayores niveles de dióxido de azufre fueron las correspondientes a Batería Samaria y a Batería Agave, debido a que se encontraban ubicadas en las instalaciones petroleras donde se llevan a cabo procesos de separación de hidrocarburos que emiten compuestos de azufre a la atmósfera.

~ En las instalaciones en las que se colocaron dispositivos para determinar los niveles de cloruros (Puerto Ceiba, Pijije y Frontera) se obtuvo, de acuerdo a la norma ISO9223, una clasificación S2 (atmósfera costera).

~ De acuerdo al análisis de parámetros de velocidades de corrosión por técnicas gravimétricas, la categoría de corrosividad para el estado es C5, correspondiente a una corrosión muy alta.

~ Las categorías de corrosividad proporcionadas por los parámetros de contaminación y de velocidades de corrosión no coinciden, lo que indica que existe otro contaminante que está ejerciendo una acción severa sobre los materiales.

~ El análisis de rayos X de los productos de corrosión formados en las probetas de cobre, mostró que en todas las estaciones de monitoreo, excepto en S.Sariat, Tabasquillo, Batería Agave, UJAT, M.Pedrero y Batería Samaria, están presentes compuestos que contienen cloruros, por lo que si se pretendiera continuar con el estudio, se tendrían que colocar dispositivos para la medición de este contaminante (candelas húmedas) en las estaciones en las que se detectó.

~ La coloración negra presente en algunas probetas de cobre, en especial, J. Colomo, Batería Agave y Batería Samaria, indica la presencia de ácido sulfhídrico en la atmósfera, con la formación de CuS en la superficie metálica.

~ Las probetas de galvanizado presentaron una gran resistencia a la corrosión, pues al final del estudio se encontraron en buenas condiciones.

En cuanto al análisis de la protectividad de los óxidos formados en Caratinga (Brasil), se concluye lo siguiente:

~ A la atmósfera de Caratinga le corresponde, de acuerdo a parámetros de velocidades de corrosión, una categoría de corrosividad C2-C3, es decir, una corrosividad media-baja, y basándose en parámetros ambientales una categoría C3, correspondiente a una corrosividad media; por lo tanto, de manera general, la corrosividad de esta atmósfera es media-baja.

~ La cantidad de cloruros presentes en esa zona es despreciable.

~ El uso de una solución electrolítica, sulfato de sodio 0.1M, en combinación con la técnica electroquímica de Resistencia de Polarización Lineal permite asociar la solubilidad de los productos de corrosión a sus características protectoras.

~ Los resultados de este trabajo permiten observar que los óxidos formados sobre el aluminio, hierro y zinc poseen cualidades protectoras, mientras que los formados en el cobre tienden a disolverse, dejando al material libre a la corrosión.

14. Morcillo, M. Mapa Iberoamericano de Corrosividad Atmosférica (MICAT). Primeros Resultados. Madrid.

15. Newman, T.R. Classifications of Corrosion Failures. Nalco Chemical Company, 1979. Corrosion Source Book. American Society of Metals. National Association of Corrosion Engineers. USA, 1979.

16. Rozenfeld, I.L. Atmospheric Corrosion of Metals. NACE. Ed. E.C. Greco. USA, 1973.

17. Scully, J. Copper Patina Formation Special Issue. An Official Journal of the Institution of Corrosion Science and Technology and Cebelcor. Pergamon Press. USA, 1987.

18. Trewartha, T.G. An Introduction to Climate. Fourth Edition. McGraw-Hill Book Company. USA, 1968.

19. Ulig, H.H. and Revie, W.R. Corrosion and Corrosion Control. An Introduction to Corrosion Science and Engineering. Third edition. A Wiley Interscience Publication John Wiley and Sons. USA, 1985.

20. Uruchurtu, C.J., et.al. Técnicas Electroquímicas aplicadas al control y seguimiento de la corrosión. IMICORR. Instituto Mexicano de Investigaciones de la Corrosión. México, 1990.

21. West, J.M. Corrosión y Oxidación. Fundamentos. Ed. LIMUSA. México, 1986.

22. Norma ASTM D-516-90. "Standard Test Method for Sulfate Ion in Water."

23. Norma ISO 8407. "Corrosion of metals and alloys-Removal of corrosion products from corrosion test specimens." First edition. 1991-07-01.

24. Norma ISO 8565. "Metals and alloys-Atmospheric Corrosion testing-General requirements for field tests." First edition. 1992-02-01.

25. Norma ISO 9223. "Corrosion of metals and alloys-Corrosivity of atmospheres-Classification." First edition. 1992-02-15.

26. Norma ISO 9224. "Corrosion of metals and alloys-Corrosivity of atmospheres-Guiding values for the corrosivity categories." First edition.1992-02-15.

27. Norma ISO 9225. "Corrosion of metals and alloys-Corrosivity of atmospheres-Measurement of pollution." First edition. 1992-02-15.

28. Norma ISO 9226. "Corrosion of metals and alloys-Corrosivity of atmospheres-Determination of corrosion rate of standars specimens for the evaluation of corrosivity." First edition.1992-02-15.