



UNIVERSIDAD VERACRUZANA

INSTITUTO DE INGENIERIA

"IMPACTO AMBIENTAL DE LOS CONTAMINANTES
ATMOSFERICOS SOBRE LOS MATERIALES
METALICOS EN UNA ZONA TROPICAL "

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERIA AMBIENTAL

P R E S E N T A :

I. Q. LORENA CERVANTES ORTEGA

H. VERACRUZ, VER.

1995



UNIVERSIDAD VERACRUZANA
INSTITUTO DE INGENIERIA

H. Veracruz, Ver., Julio 19 de 1995.
SI726/95.

Al candidato al Grado:
ING. LORENA CERVANTES ORTEGA
P R E S E N T E:

En atención a su solicitud relativa, me es grato transcribir a Usted a continuación el tema que aprobado por esta Dirección propuso el Dr. Jorge Uruchurtu Chavarin, para que lo desarrolle como tesis, para obtener el Grado de Maestro en Ingeniería en el área de Ingeniería Ambiental:

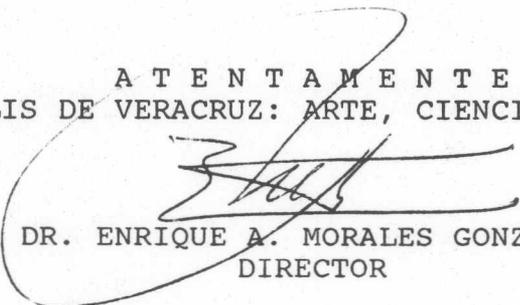
T E M A:

"IMPACTO AMBIENTAL DE LOS CONTAMINANTES ATMOSFERICOS
SOBRE LOS MATERIALES METALICOS EN UNA ZONA TROPICAL"

- I.- Introducción y Objetivos
 - II.- Hipótesis
 - III.- Antecedentes
 - IV.- Procedimiento Experimental
 - V.- Resultados y Discusión
 - VI.- Conclusiones y Recomendaciones
- Bibliografía
Apéndices

Sin otro particular, me es grato reiterarle la seguridad de mi más atenta y distinguida consideración.

A T E N T A M E N T E
"LIS DE VERACRUZ: ARTE, CIENCIA, LUZ"


DR. ENRIQUE A. MORALES GONZALEZ
DIRECTOR

ccp. minutarario.
ccp. archivo.
EMG/lrl.

Instituto de Ingeniería
Universidad Veracruzana



*Toda persona debe decidir una vez en su vida
si lanzarse a triunfar, o
sentarse a contemplar el paso de los triunfadores...*

Anónimo

RESUMEN

El presente trabajo es un estudio de caracterización de la agresividad atmosférica sobre la corrosión del acero al carbón, acero galvanizado y cobre bajo las condiciones ambientales del estado de Tabasco. La metodología utilizada fue aquella indicada por las normas internacionales : ASTM G50-76, ISO 8407, ISO 8565, ISO 9223, ISO 9225 e ISO 9226 que indican las técnicas de medición de velocidades de corrosión en probetas metálicas, así como la preparación y análisis de los dispositivos detectores de contaminantes.

El estudio abarcó los datos obtenidos en 30 estaciones de monitoreo estratégicamente distribuidas en el estado de Tabasco y una estación adicional en el distrito de Agua Dulce en el estado de Veracruz.

Los resultados más sobresalientes del estudio indicaron que en el estado de Tabasco, la categoría de corrosividad predominante es la C₅, es decir, una corrosividad muy alta, y que la corrosión artificial existente es responsable de la reducción promedio de un 31% en la vida útil del acero. Por lo tanto, las conclusiones a las que se llegaron fueron que el impacto de los contaminantes atmosféricos sobre los materiales metálicos fue la aceleración en su proceso de degradación, es decir, de su corrosión, por lo que a través de la corrosión de los metales, es posible caracterizar la agresividad ambiental de una determinada región geográfica, utilizando parámetros climáticos, de contaminación y de velocidades de corrosión de diversos materiales.

DEDICO

Este trabajo con mucho cariño a quien me ha dado muchas cosas bellas a lo largo de mi vida, me ha brindado su confianza, su apoyo incondicional, valor, fe y esperanza, pero sobre todo mucho amor.

Sólo puede ser una persona :

MI MADRE

Sra. Trinidad Ortega Perdomo

Gracias mami por estar siempre a mi lado.

Orgullosa de tí :

Lore

AGRADECIMIENTOS

GRACIAS SEÑOR por darme la oportunidad de vivir, por acompañarme y guiar mi camino.

Quiero expresar mi agradecimiento :

A MIS HERMANOS CATY, MIREYA, TINO Y NEILA,
porque siempre me han apoyado en mis decisiones, aconsejado y brindado confianza en mí misma, y porque con su ejemplo, me han enseñado que debo tener empeño, paciencia y dedicación para poder vencer todos los obstáculos y llegar a nuestras metas.

Sigamos siempre unidos.

A MIS SOBRINOS ILSE, BRENDA Y CARLO
por llenar nuestro hogar con sus vidas y por contagiarme de su alegría y amor.

A MI ASESOR DE TESIS EL DR. JORGE URUCHURTU CHAVARIN
por brindarme su valioso tiempo, por su comprensión y por ser mi maestro y amigo.

AL DR. JOSE MARIA MALO TAMAYO
por su valiosa contribución en la elaboración de los mapas del estado de Tabasco presentados en este trabajo.

AL DR. DAVID RUESTRA DIAZ Y DR. ALBERTO VAZQUEZ DE LA CERDA :
Por aportarme sus ideas para la presentación de mi tesis.

A ADOLFO AREVALO
por su cariño, comprensión, paciencia y por estar a mi lado cuando lo necesito.

A MI AMIGA PILAR IBARS HERNANDEZ
porque me ha acompañado en muchos momentos difíciles de mi vida y ha compartido también mi felicidad haciéndola más grande...

Tesis de Maestría

A MI AMIGA LORENA USCANGA

porque a pesar de la distancia y del tiempo, puedo seguir contando con su cariño y amistad sincera.

A CHUY :

Por su apoyo incondicional en todo momento, por saber escucharme, aconsejarme y enseñarme que debemos luchar por nuestras convicciones.

A TODOS MIS COMPAÑEROS DEL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES ELECTRICAS

En especial a Adriana, Margarita, Thelma, Yadi, Miguel M., Orlando y Joel por su apoyo, ayuda y por hacer más agradable mi estancia.

A TODOS MIS AMIGOS

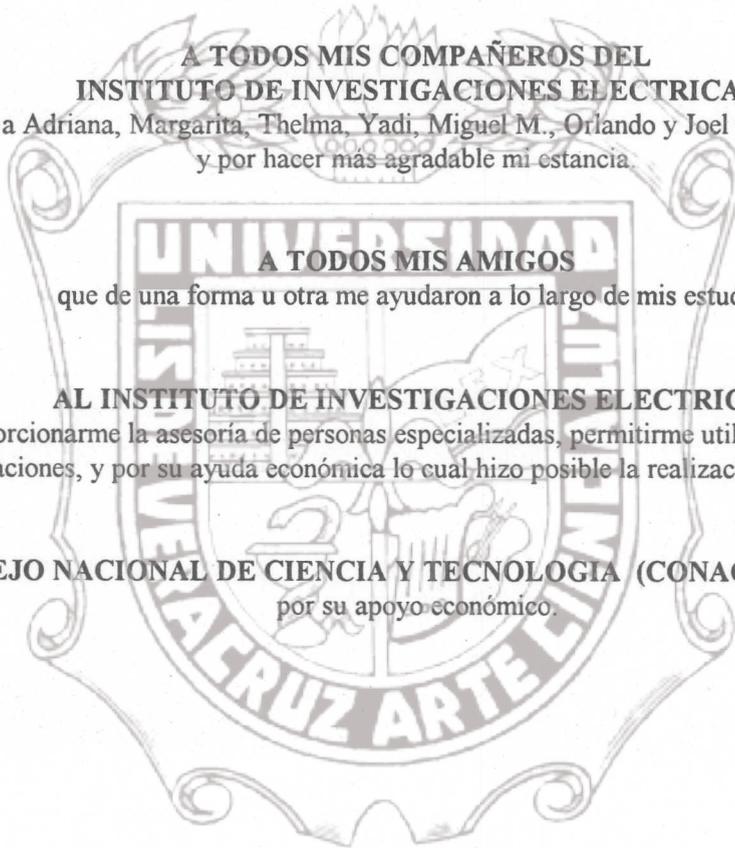
que de una forma u otra me ayudaron a lo largo de mis estudios.

AL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES ELECTRICAS

por proporcionarme la asesoría de personas especializadas, permitirme utilizar sus equipos e instalaciones, y por su ayuda económica lo cual hizo posible la realización de mi tesis.

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA (CONACYT)

por su apoyo económico.



NOMENCLATURA

A= Área de exposición [mm^2, m^2]

β = Coeficiente de simetría (generalmente 0.5)

a y b= Constantes de Tafel

b_a y b_b = Pendientes anódica y catódica de Tafel

C_A = Corrosión artificial

cm= Centímetro

C_N = Corrosión natural

C_o = Concentración de cloruros en la mecha testigo

C_T = Corrosión total

C_X = Corrosión debida al contaminante x

ΔE^\ominus = Diferencia de potencial, potencial estándar

ΔG = Cambio de energía libre

e^- = Número de electrones cedidos

E_H^\ominus = Potencial estándar de electrodo

F= Constante electroquímica de Faraday $96,516 \pm 2$ coulombs (escala física) y $96,486 \pm 2$ coulombs (escala química), es la constante electroquímica de Faraday (Weast 1974)

g= Gramo

HR=Humedad Relativa [%]

I= Corriente [amperes]

i_a ó $i \rightarrow$ = Corriente anódica

i_c ó $i \leftarrow$ = Corriente catódica

$i_{a \text{ neta}}$ = Corriente de disolución anódica neta

i_{neta} = Densidad de corriente neta anódica o catódica

i_{corr} = Densidad de corriente de corrosión

i_o = Densidad de corriente de intercambio

kV= Kilovolts

lt=litro

M= Metal

M^{n+} = Forma iónica del metal

m= Masa, metro

Ma= Peso atómico

mg= Miligramos

ml= Mililitros

min= Minuto

mV= Milivolts

μ_1 = Potencial químico del compuesto

μm = Micras

n= Número de electrones

n_i = Número de moles del iésimo compuesto

η = Sobrepotencial

η_a = Sobrepotencial anódico

η_c = Sobrepotencial catódico

θ = Tiempo

pH= Potencial de hidrógeno (0 a 7, ácido; 7 neutro y de 7 a 14, básico o alcalino)

P_{H_2O} = Presión parcial de vapor de agua

ppm= Partes por millón

P_s = Presión de saturación del aire libre en vapor de agua

ρ =Densidad del material

R= Constante universal de los gases,

en condiciones estándar $82.06 \text{ (cm}^3 \text{ (atm) / (}^\circ\text{K) (g mol)}$

R_{Cl} = Velocidad de deposición de cloruros [mg. de Cl^- / m^2 *día]

R_{corr} = Velocidad de corrosión [mm/año,cm/año]

R_{SO_2} = Velocidad de deposición de SO_2 [mg. de SO_2 / m^2 *día]

S_t = Cantidad de iones sulfato en la muestra testigo [mg]

S_m = Cantidad de iones sulfato en la muestra expuesta [mg]

t= Tiempo de exposición [años, días]

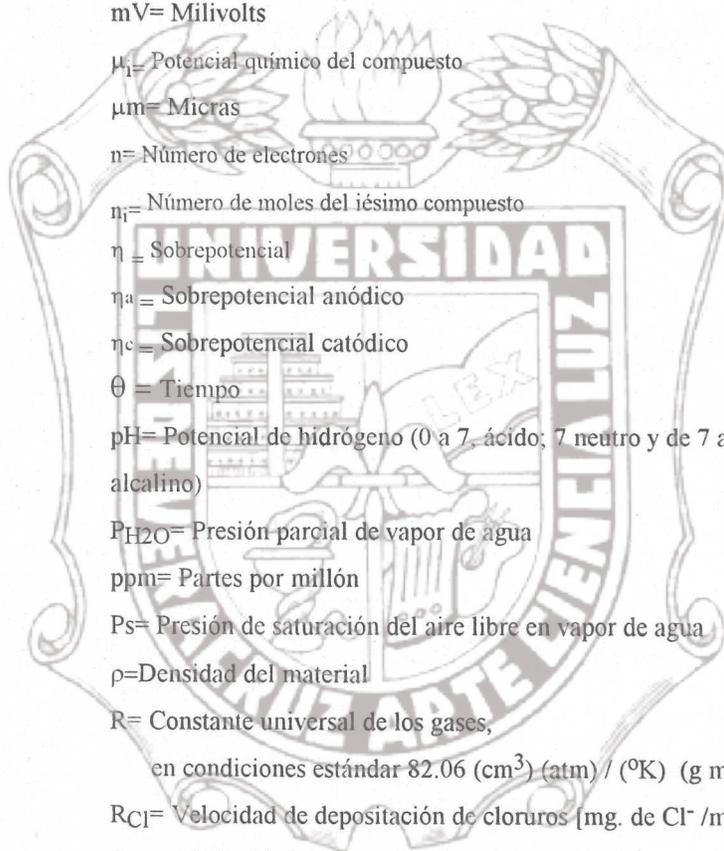
T= Temperatura ($^\circ\text{C}$, $^\circ\text{K}$, etc.)

TDH= Tiempo de humectación

V= Volumen de la solución en la mecha expuesta [lt]

V_o = Volumen de la solución en la mecha testigo [lt]

W= Trabajo



W_e = Trabajo eléctrico

W_o = Peso de Cl^- en la mecha testigo

W_i = Peso inicial [mg]

W_f = Peso final [mg]

W_m = Peso de cloruros en la mecha expuesta [mg]



TABLA DE CONTENIDO

	Página
Nomenclatura	VIII
Tabla de contenido	XI
Lista de tablas	XV
Lista de figuras	XVI

CAPITULO I INTRODUCCION Y OBJETIVO

1.1	Introducción	1
1.2	Objetivo del trabajo	2

CAPITULO II HIPOTESIS..... 3

CAPITULO III ANTECEDENTES

3.1	Principios de corrosión	4
3.1.1	Definición	4
3.1.2	Tipos de corrosión	4
3.1.3	Corrosión electroquímica	8
3.1.3.1	Termodinámica	9
3.1.3.2	Cinética	16
3.2	Corrosión atmosférica	23
3.2.1	Mecanismo	24
3.2.2	Factores que inciden sobre la corrosión atmosférica	25
3.2.3	Evaluación de la corrosividad atmosférica	30
3.3	Impacto de los contaminantes atmosféricos sobre los materiales metálicos	33
3.3.1	Efecto del dióxido de azufre atmosférico en la corrosión de los metales	34
3.3.1.1	Acción del dióxido de azufre atmosférico en la corrosión del cinc	35
3.3.1.2	Acción del dióxido de azufre atmosférico en la corrosión del acero	37
3.3.1.3	Acción del dióxido de azufre atmosférico en la corrosión del cobre	38
3.3.2	Efecto de los cloruros en la corrosión de los metales	39
3.3.2.1	Influencia de la contaminación por cloruros en la corrosión del cinc	39

3.3.2.2	Influencia de la contaminación por cloruros en la corrosión del acero dulce.....	40
3.3.2.3	Influencia de la contaminación por cloruros en la corrosión del cobre.....	41
3.4	Técnicas para la evaluación de la corrosión.....	41
3.4.1	Técnicas gravimétricas.....	41
3.4.2	Métodos visuales.....	42
3.4.3	Rayos X.....	43

CAPITULO IV PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1	Sistematización de la información recabada en los estudios anteriores.....	44
4.2	Selección de sitios.....	45
4.3	Estaciones de ensayo.....	59
4.4	Recopilación de datos meteorológicos.....	60
4.5	Preparación de muestras.....	60
4.5.1	Medición del dióxido de azufre atmosférico (Mét. de platos de sulfatación).....	60
4.5.2	Medición de la salinidad (Mét. de la cadera húmeda).....	63
4.6	Análisis de las muestras.....	65
4.6.1	Determinación de SO ₂	65
4.6.1.1	Preparación de la curva de calibración.....	65
4.6.1.2	Análisis de los platos de sulfatación.....	67
4.6.1.3	Expresión de resultados.....	68
4.6.2	Determinación de cloruros.....	69
4.6.2.1	Preparación de la curva de calibración.....	69
4.6.2.2	Análisis de las candelas.....	71
4.6.2.3	Expresión de resultados.....	71
4.7	Metodología para la evaluación de velocidad de corrosión.....	72
4.7.1	Preparación de las probetas de ensayo.....	72
4.7.2	Medición de la velocidad de corrosión.....	73
4.7.2.1	Probetas de acero.....	73
4.7.2.2	Probetas de cobre.....	76
4.7.2.3	Probetas de galvanizado.....	76

CAPITULO V RESULTADOS Y DISCUSION

5.1	Impacto ambiental de la agresividad atmosférica sobre los materiales metálicos de acuerdo a parámetros meteorológicos	77
5.2	Impacto ambiental de la agresividad atmosférica sobre los materiales metálicos de acuerdo a parámetros de contaminación.....	79
5.2.1	Resultados obtenidos en las determinaciones de las velocidades de deposición de SO ₂	79
5.2.2	Resultados obtenidos en las determinaciones de las velocidades de deposición de cloruros.....	87
5.3	Evaluación de la agresividad atmosférica por pruebas gravimétricas.....	90
5.4	Contrastación de la agresividad atmosférica por parámetros ambientales y por parámetros de la corrosión.....	93
5.5	Inspección visual.....	100
5.5.1	Inspección visual a las probetas de acero.....	100
5.5.2	Inspección visual a las probetas de cinc.....	107
5.6	Impacto ambiental de la agresividad atmosférica sobre los materiales en función de su distancia al foco emisor.....	107
5.7	Impacto ambiental de los contaminantes atmosféricos sobre los materiales metálicos en función de su orientación cardinal respecto a los focos emisores.....	112
5.8	Mapa de corrosividad atmosférica del estado de Tabasco.....	113
5.9	Aplicación de los datos de corrosión atmosférica para el establecimiento de zonas de impacto ambiental de la industria petrolera.....	116

CAPITULO VI CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1	Conclusiones.....	127
6.2	Recomendaciones.....	128

APENDICE A

Efecto de la contaminación atmosférica por ácido sulfhídrico sobre los metales 129

APENDICE B

Técnicas electroquímicas para la evaluación de la corrosión 132

REFERENCIAS 136



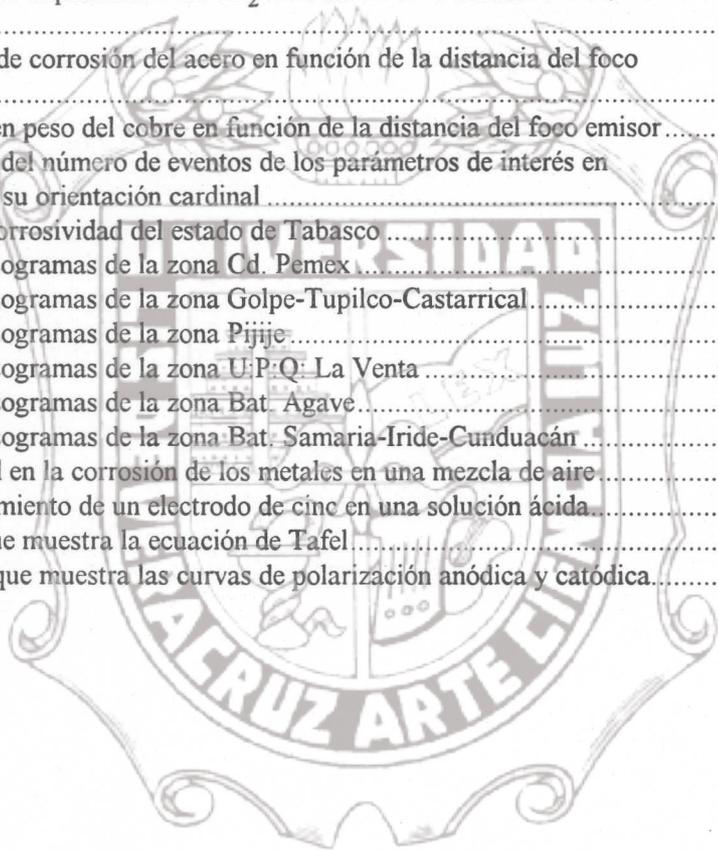
LISTA DE TABLAS

TABLA	Página
3.1 Serie de Fuerza Electromotriz	13
3.2 Serie Galvánica para agua de mar	14
3.3 Efecto del clima en la corrosión atmosférica	29
3.4 Clasificación del tiempo de humectación de superficies metálicas	31
3.5 Clasificación de la contaminación por el nivel de SO ₂	31
3.6 Clasificación de la contaminación por NaCl	31
3.7 Categorías de corrosividad de la atmósfera	32
3.8 Velocidades de corrosión para el primer año de exposición en diferentes categorías de corrosividad	32
3.9 Categorías de corrosividad atmosférica para diferentes metales	33
3.10 Vida útil predicha para una hoja de acero galvanizado con un recubrimiento de 53 micrómetros y una HR promedio de 65%	36
3.11 Variación de la corrosión del cinc con la salinidad atmosférica, según datos de diferentes autores en la India	40
4.1 Estudios previos de concentración de SO ₂ en zonas aledañas a las instalaciones de Pemex	50
4.2 Zonas de estudio y estaciones de muestreo	52
5.1 Humedad relativa media mensual de Tabasco	78
5.2 Parámetros meteorológicos en el estado de Tabasco	78
5.3 Datos para la obtención de la curva de calibración para sulfatos	80
5.4 Tiempo de exposición y valores de transmitancia de los platos de sulfatación	81
5.5 Depositación de SO ₂ (mg/m ² día)	83
5.6 Datos para la obtención de la curva de calibración para cloruros	87
5.7 Tiempo de exposición, volumen de las soluciones y valores de respuesta en voltaje de las candelas húmedas	88
5.8 Depositación de cloruros (mg/m ² día)	89
5.9 Clasificación de la agresividad atmosférica de acuerdo a niveles de contaminantes	91
5.10 Velocidades de corrosión en probetas de acero y su clasificación de corrosividad	92
5.11 Clasificación de la agresividad atmosférica de acuerdo a los diferentes criterios existentes	94
5.12 Porcentajes de ganancia en peso en probetas de cobre	95
5.13 Elementos presentes en las probetas de cobre	96
5.14 Comparación de la corrosividad natural con la corrosión artificial de una zona urbana	118
5.15 Corrosividad total, natural, artificial y reducción del porcentaje de vida útil en los materiales de cada una de las estaciones	119

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
3.1 Proceso de corrosión electroquímica.....	11
3.2 Diagrama de Pourbaix para el hierro en contacto con agua.....	16
3.3 Representación de la doble capa eléctrica.....	18
3.4 Datos de corrosión del cinc frente a contaminación por SO ₂ en atmósferas de diferentes puntos de Europa.....	36
3.5 Variación de la corrosión anual del acero con el grado de contaminación por SO ₂	38
3.6 Variación de la corrosión anual del acero en función de la salinidad de la atmósfera.....	40
3.7 Escala de corrosión en función de la superficie oxidada.....	42
4.1 Clasificación Köppen de América.....	47
4.2 Mapa de zonas de México.....	48
4.3 Tipos de climas en el estado de Tabasco según Köppen.....	49
4.4 Estado de Tabasco dividido en seis regiones para la determinación de contaminantes y tres regiones de control.....	51
4.5 Estaciones de muestreo pertenecientes a la zona del C.P.Q. Cd. Pemex.....	53
4.6 Estaciones de muestreo pertenecientes a la zona de la Bat. El Golpe.....	54
4.7 Estaciones de muestreo pertenecientes a la zona Pijije.....	55
4.8 Estaciones de muestreo pertenecientes a la zona de la U.P.Q. La Venta.....	56
4.9 Estaciones de muestreo pertenecientes a la zona Bat. Agave.....	57
4.10 Estaciones de muestreo pertenecientes a la zona de la Bat. Samaria.....	58
4.11 Pupitre utilizado para el monitoreo atmosférico que muestra la exposición de probetas y platos de sulfatación.....	59
4.12 Formato de registro de datos meteorológicos.....	61
4.13 Dispositivos para medición de contaminantes.....	64
4.14 Masa de las probetas después de varios ciclos de limpieza.....	75
5.1 Curva de calibración para sulfatos.....	80
5.2 Curva de calibración para cloruros.....	81
5.3 Azufre presente en los productos de corrosión de las probetas de cobre.....	98
5.4 Cloro presente en los productos de corrosión de las probetas de cobre.....	100
5.5 Resultados de inspección visual a las probetas de acero en la zona de Cd. Pemex.....	101
5.6 Resultados de inspección visual a las probetas de acero en la zona de... El Golpe-Tupilco y Castarrical.....	101
5.7 Resultados de inspección visual a las probetas de acero en la zona de Pijije.....	102
5.8 Resultados de inspección visual a las probetas de acero en la zona de U.P.Q. La Venta.....	102

Figura	Página
5.9 Resultados de inspección visual a las probetas de acero en la zona de Bat. Agave	103
5.10 Resultados de inspección visual a las probetas de acero en la zona de Bat. Samaria-Iride y Cunduacán	103
5.11 Resultados de inspección visual en las estaciones de control	104
5.12 Velocidad de depositación de SO ₂ en función de la distancia del foco emisor	108
5.13 Velocidad de corrosión del acero en función de la distancia del foco emisor	110
5.14 Ganancia en peso del cobre en función de la distancia del foco emisor	111
5.15 Porcentaje del número de eventos de los parámetros de interés en función de su orientación cardinal	113
5.16 Mapa de corrosividad del estado de Tabasco	115
5.17 Mapa de isogramas de la zona Cd. Pemex	121
5.18 Mapa de isogramas de la zona Golpe-Tupilco-Castarrical	122
5.19 Mapa de isogramas de la zona Pijije	123
5.20 Mapa de isogramas de la zona U:P:Q: La Venta	124
5.21 Mapa de isogramas de la zona Bat. Agave	125
5.22 Mapa de isogramas de la zona Bat. Samaria-Iride-Cunduacán	126
A.1 Estabilidad en la corrosión de los metales en una mezcla de aire	131
B.1 Comportamiento de un electrodo de cinc en una solución ácida	133
B.2 Gráfica que muestra la ecuación de Tafel	134
B.3 Esquema que muestra las curvas de polarización anódica y catódica	135



CAPITULO I

INTRODUCCION Y OBJETIVO

1.1 INTRODUCCION

A principios de la década de los setentas y con motivo de los descubrimientos de los yacimientos de hidrocarburos en el sureste mexicano, Petróleos Mexicanos (Pemex), incrementó sus actividades de exploración, extracción, transporte y transformación de los productos derivados del petróleo dentro de la región sur del país, es decir, Tabasco, Chiapas y Veracruz (Vázquez de la Cerda, A. comunicación personal). Con el desarrollo de la industria petrolera en el estado de Tabasco, 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 con la corrosión del alambre de púas en las cercas de ranchos o granjas y con láminas de acero galvanizado utilizadas para el techado de las casas, argumentando que la corrosión es debida a la emanación de gases provenientes de las instalaciones petroleras.

Ante esta situación, se establecieron algunos criterios de concertación en Pemex para reponer y/o pagar el alambre y láminas dañadas, esto fue debido a la falta de algún estudio que pudiera determinar con exactitud el impacto real de los gases generados por sus instalaciones. Entre los criterios que se acordaron, se encuentra el pago en especie con base a la distancia de la fuente emisora, con lo que se pagaba el 100% del valor del alambre de púas y de la lámina de galvanizado que se encontrara 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 (Uruchurtu 1995a).

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 encuentran la humedad y la salinidad atmosférica, así como la producción de gases industriales que dan origen a la lluvia ácida. Investigaciones anteriores demuestran que la corrosión genera pérdidas equivalentes al 4-6% del Producto Interno Bruto (PIB) en los países industrializados (Feliu y Morcillo 1982)*.

* El estilo utilizado en esta tesis, es basado en el Journal of Environmental Engineering.

Por otra parte, las instalaciones de Pemex son frecuentemente señaladas como generadoras de pérdidas en la producción o en el sector agrícola; sin embargo, de acuerdo a la opinión de técnicos de la paraestatal encargados de atender este tipo de reclamaciones, las causas más frecuentes son 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 debido a los gases emanados por las instalaciones de Pemex" (Uruchurtu 1995a), realizado en el Instituto de Investigaciones Eléctricas de Cuernavaca, Morelos en colaboración con Petróleos Mexicanos y el Gobierno del estado de Tabasco.

1.2 OBJETIVO DEL TRABAJO

Caracterizar la agresividad atmosférica del estado de Tabasco, con base en velocidades de depositación de dióxido de azufre, SO_2 , y de cloruros atmosféricos, así como de velocidades de corrosión en muestras metálicas.



CAPITULO II

HIPOTESIS

En el proceso de corrosión, es posible caracterizar la agresividad ambiental de una determinada región geográfica, mediante parámetros climáticos, de contaminación y de velocidades de corrosión en un metal.



CAPITULO III

ANTECEDENTES

3.1 PRINCIPIOS DE CORROSION

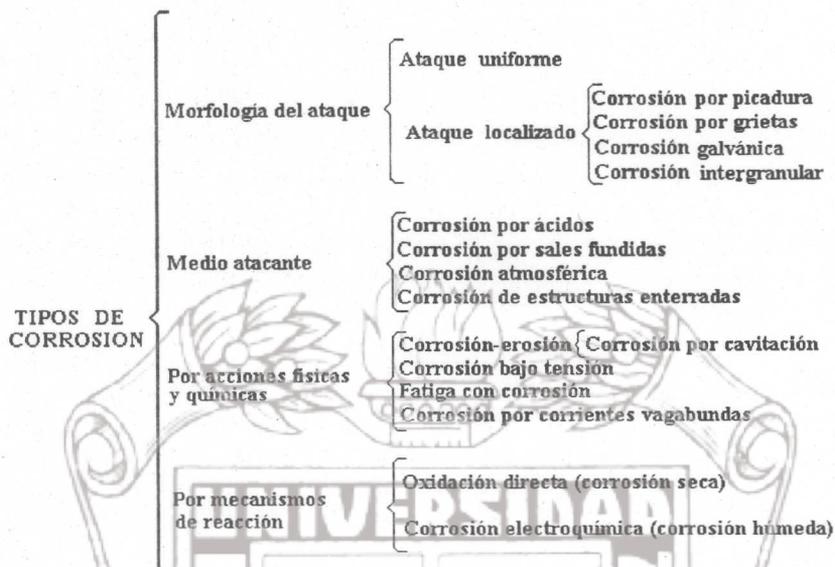
En realidad, la corrosión es la causa general de la alteración y destrucción de la mayor parte de los materiales naturales o fabricados por el hombre (Genescá y Ávila 1986), por ello es necesario, realizar un estudio previo sobre ella.

3.1.1 Definición

La corrosión se puede definir como la destrucción o deterioro de un material debido a una reacción con el medio que le rodea (Fontana 1986). La corrosión metálica es el resultado destructivo de una reacción química o electroquímica entre un metal o aleación metálica y su medio. 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 (Genescá y Ávila 1986).

3.1.2 Tipos de corrosión

Existen diversos tipos de corrosión que dependen de la forma en que ésta 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.



- MORFOLOGIA DEL ATAQUE

• ATAQUE UNIFORME (O CORROSION GENERAL)

Es la forma más común de corrosión en la que el metal se 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 (Evans 1987; Fontana 1986).

• 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 (Evans 1987). Puede presentarse de diferentes formas:

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 la película 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 (González et al. 1984).

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 (González et al. 1984; Newman 1979; West 1986).

Corrosión galvánica. Aparece cuando dos o más metales distintos en contacto eléctrico se exponen a soluciones corrosivas o atmósferas húmedas. 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 (González et al. 1984; Newman 1979).

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 haya estado sometido. Este ataque se presenta comúnmente, en piezas que han sido calentadas o soldadas durante su fabricación (Fontana 1986; González et al. 1984).

- 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, así como huecos y burbujas en la superficie del metal afectado (Evans 1987).

- CORROSION 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 (González et al. 1984).

- 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, donde el mecanismo es electroquímico (Morcillo y Feliu 1993).

* Ver definición en el apartado 3.1.3

- **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. La intensidad de este ataque 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 (Genescá y Ávila 1986; González et al. 1984).

- **POR ACCIONES FISICAS Y QUIMICAS**

- **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 de la superficie 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. (Newman 1979; Morcillo 1992).

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 existan cambios de presión y un líquido fluyendo a alta velocidad, además si éste es corrosivo, la severidad del daño por corrosión se incrementa (Fontana 1986).

- **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 ataque químico sobre el metal, y si lo hay, es muy ligero y de tipo generalizado (González et al. 1984).

- **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 escasa, mientras que los daños causados pueden ser bastante notables (González et al. 1984; West 1986).

- **CORROSION POR CORRIENTES PARASITAS (O VAGABUNDAS)**

Una corriente vagabunda o parásita es aquella que abandona al conductor eléctrico por donde 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 (González et al. 1984).

- **POR MECANISMOS DE REACCION**

- **OXIDACION DIRECTA (CORROSION SECA) Y CORROSION ELECTROQUIMICA (CORROSION HUMEDA)**

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:

La oxidación directa o corrosión seca, en donde la reducción de la sustancia agresiva y la oxidación del metal se verifican 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 (González et al. 1984).

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. (Su mecanismo se describe en el apartado 3.1.3)

La principal diferencia entre ambos mecanismos estriba en que la corrosión electroquímica requiere la presencia de un electrólito para llevarse a cabo, mientras que la corrosión seca, como su nombre lo indica, es precisamente la que tiene lugar en ausencia de todo electrólito (González et al. 1984).

3.1.3 Corrosión electroquímica

El estudio de la corrosión electroquímica, fue dividido en termodinámica y cinética debido a la importancia que cada una de estas áreas tiene dentro del proceso.

3.1.3.1 Termodinámica

Es bien sabido que metales diferentes poseen tendencias diferentes a corroerse en un medio dado (Ávila y Genescá 1988), la termodinámica proporciona un medio para predecir si las reacciones electroquímicas de un sistema metal/solución acuosa se llevarán a cabo produciendo por consiguiente el fenómeno de la corrosión.

La energía de un determinado sistema puede medirse en los términos de lo que se llama *energía libre*. Se pueden presentar tres casos:

a) la energía libre es positiva; el metal es activo y puede haber corrosión. Es el caso más frecuente entre los metales de uso común.

b) la energía libre es ligeramente positiva; pero el metal en vez de presentar corrosión, permanece aparentemente sin atacar. Se dice que el material está en estado pasivo.

c) la energía libre es cero o negativa; el metal es indiferente a los agentes agresivos habituales, no siendo posible ninguna reacción de corrosión. Es el caso de los metales nobles (Uruchurtu y Malo 1993).

Una reacción de corrosión es de tipo electroquímica y puede expresarse parcialmente por la ionización de un metal, es decir el proceso por el cual un átomo metálico pierde electrones y queda cargado con un exceso de cargas positivas (iguales a las cargas negativas de los electrones que se perdieron). Dicha entidad cargada constituye un ión positivo o catión (Uruchurtu y Malo 1993).

En presencia de un medio acuoso, la corrosión es de naturaleza electroquímica (como se mencionó anteriormente). 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 electrólito (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 (Genescá y Ávila 1986).

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 electrólito. La reacción que sucede en el ánodo es:



siendo M un metal de valencia n , M^{n+} su forma iónica y e^{-} el número de electrones cedidos.

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 electrólito (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, 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 ruptura de películas superficiales, estudiar el efecto sobre el metal de eventuales sustancias inhibidoras 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 que se encuentren en contacto, etc. (González et al. 1984).

La posibilidad de que una reacción de corrosión ocurra espontáneamente bajo ciertas condiciones reales dadas, hace estudiar primero los cambios energéticos asociados con la reacción (esto es, la magnitud de la energía del metal poseída antes de corroerse) y después la energía que poseen finalmente los productos de corrosión.

El cambio de energía libre está dado por:

$$\Delta G = \sum n_i \mu_i (\text{estado final}) - \sum n_i \mu_i (\text{estado inicial}) \dots\dots\dots (3.5)$$

en donde :

- μ_i : potencial químico
- n_i : número de moles del iésimo compuesto
- ΔG : cambio de energía libre que suministra una medida de la fuerza impulsora de una reacción química.

Cuanto mayor sea dicho cambio de energía, mayor será la tendencia a que el proceso ocurra. Si el signo del balance es negativo indica que se está pasando de un estado de mayor energía a otro menor. A este tipo de proceso se le llama *espontáneo* y ocurre en la naturaleza por si solo disipando energía.

Cuando una reacción química sucede espontáneamente, libera energía. Este tipo de energía puede ser empleada parcialmente para efectuar algún tipo de trabajo, que no es mas que la denominada energía libre ΔG , como se vió anteriormente. Si el cambio de energía libre en una reacción es igual al trabajo reversible total que se puede realizar, entonces:

$$-\Delta G = W \dots\dots\dots (3.6)$$

en donde :

- $-\Delta G$: cambio de energía libre de una reacción espontánea
- W : cualquier tipo de trabajo, por ejemplo : eléctrico, de expansión, gravitacional, etc.

Instituto de Ingeniería
Universidad Veracruzana

Una reacción electroquímica está compuesta de reacciones de oxidación y reducción simultáneas involucrando especies eléctricas en un medio electrolito (Uruchurtu y Malo 1993); y 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 3.1.

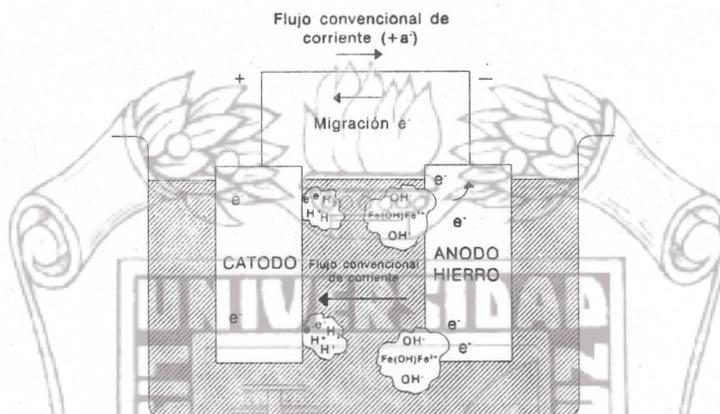


Figura 3.1 Proceso de corrosión electroquímica.

En el ánodo, al perder electrones, quedan iones cargados positivamente, M^{S+} , 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, $Fe(OH)_3$, que es la familiar y conocida herrumbre.

En el cátodo, y procedentes del ánodo van llegando electrones a través del conductor metálico externo. Estos, al llegar a la interfase cátodo/solución, se combinan con los iones hidrógeno, cargados positivamente, para formar gas hidrógeno, 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 potencial de hidrógeno, pH, del electrolito (Genescá y Ávila 1986).

Al haber transporte de electrones, es obvio que tuvo que existir un trabajo para transportarlas. A este trabajo se le llama *trabajo eléctrico*, We , y se define como la cantidad total de electrones transportados (dos electrones por molécula de hidrógeno formada) multiplicada por la diferencia de potencial existente entre las fases, ΔE^\ominus se tiene que:

$$We = nF\Delta E^\ominus \dots\dots\dots(3.7)$$

en donde :

- n : es el número de electrones transportados
- F : 96,516 ± 2 coulombs (escala física) y 96, 486 ± 2 coulombs (escala química), es la constante electroquímica de Faraday (Weast 1974)
- We: trabajo eléctrico

Instituto de Ingeniería
Universidad Veracruzana

Como no se obtiene otro tipo de trabajo en una reacción electroquímica de corrosión, la cantidad máxima de trabajo útil que se puede obtener de una reacción química, se transforma en energía eléctrica al transportar las cargas entre las dos fases. Sustituyendo en la fórmula 3.6 que relaciona la energía libre y el trabajo:

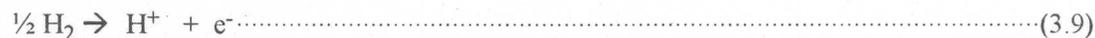
$$-\Delta G = nF\Delta E \ominus \dots\dots\dots(3.8)$$

el cambio de energía libre de una reacción química es directamente proporcional al potencial electroquímico o de celda generado (Uruchurtu y Malo 1993).

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 (Genescá y Ávila 1986).

Serie de Fuerza Electromotriz

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 (Genescá y Ávila 1986) es posible medir potenciales estándar de electrodo de cualquier metal relativos a la reacción de hidrógeno e indicarlos de esta manera: E°_H .

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*.

Instituto de Ingeniería
Universidad Veracruzana

La tabla 3.1 muestra los potenciales normales de electrodo con respecto al electrodo estándar de hidrógeno.

Tabla 3.1. Serie de Fuerza Electromotriz. En forma descendente disminuye gradualmente la tendencia del metal a la corrosión.

Reacción en equilibrio	Elemento y/o molécula	E°_H (volts)
ACTIVO (base)		
$K^{1+} + 1e^{-} \leftrightarrow$	K	-2.92
$Ca^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	Ca	-2.76
$Mg^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	Mg	-2.34
$Al^{3+} + 3e^{-} \leftrightarrow$	Al	-1.66
$Zn^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	Zn	-0.76
$Cr^{3+} + 3e^{-} \leftrightarrow$	Cr	-0.70
$Fe^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	Fe	-0.44
$Cd^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	Cd	-0.40
$Co^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	Co	-0.27
$Sn^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	Sn	-0.14
$Ni^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	Ni	-0.13
$Pb^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	Pb	-0.13
$2H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	H ₂	0.00
$Cu^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	Cu	+0.34
$Ag^{1+} + 1e^{-} \leftrightarrow$	Ag	+0.80
$Hg^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	Hg	+0.85
$Pt^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	Pt	+1.20
$1/2O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	H ₂ O	+1.23
$Cl_2 + 2e^{-} \leftrightarrow$	2Cl ⁻	+1.35
$Au^{3+} + 3e^{-} \leftrightarrow$	Au	+1.50
NOBLE		

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 (Evans 1987; Genescá y Ávila 1986; González et al. 1984).

Serie Galvánica

Es posible construir otra tabla de metales y aleaciones de acuerdo a su tendencia a corroerse. Estas mediciones están basadas en el principio de la acción galvánica que existe entre dos metales cuando se sumergen en un electrólito común. Para realizar esto, es necesario medir la diferencia de potencial entre pares de distintos metales y aleaciones inmersos en una solución conductora común como por ejemplo agua de mar. En este caso los materiales ya no se encuentran en equilibrio termodinámico ya que el electrólito no contiene necesariamente a las sales del (los) metal (es).

Los metales se van ordenando de acuerdo a su mayor o menor tendencia a corroerse. A dicha tabla se le conoce como *Serie Galvánica para agua de mar* y está representada en la tabla 3.2. Los rangos de potencial de la tabla, fueron presentados por Dexter (1979).

Tabla 3.2. Serie Galvánica de metales y aleaciones en agua de mar

Extremo noble	Metal o aleación	Rango de potencial en la escala de Calomel saturada (V)
	oro.....	-----
	plata.....	- 0.09 a - 0.14
	cobre.....	alrededor de - 0.14
	17-4 PH acero inoxidable.....	- 0.1 a - 0.2
	níquel (pasivo).....	-----
	níquel-plata, CDA 752.....	- 0.23 a -0.28
	tungsteno.....	alrededor de - 0.24
	bronce al aluminio D, CDA 614.....	- 0.30 a - 0.40
	níquel (activo).....	-----
	latón naval, CDA 464.....	- 0.30 a - 0.40
	estaño.....	-----
	acero inoxidable (activo).....	-----
	hierro forjado.....	-----
Extremo base	hierro colado.....	- 0.60 a - 0.72
	aleaciones de aluminio.....	- 0.70 a - 0.90
	cinc.....	- 0.98 a - 1.03
	aluminio.....	- 1.25 a - 1.50
	magnesio.....	- 1.60 a - 1.63

Es importante establecer que esta información depende de una concentración específica del electrólito y también de la temperatura; por lo que la tendencia de un metal a corroerse puede cambiar si las condiciones ambientales se alteran.

Si el electrolito cambia o al menos su concentración lo hace, se tendría muy posiblemente un nuevo arreglo de los metales en la tabla ofrecida (Uruchurtu y Malo 1993).

Diagramas de Pourbaix

La serie de Fuerza Electromotriz posee severas limitaciones a pesar de toda esa cantidad de información termodinámica interesante. La serie no considera el efecto que tiene una película de óxido presente en la superficie de un metal, en el potencial de equilibrio de ese sistema. Por ejemplo, la serie considera que tanto el aluminio como el cromo son sumamente reactivos y sin embargo, se sabe que el aluminio, tal como es conocido, es muy resistente a la corrosión en condiciones normales y que al cromo incluso se le usa como elemento de aleación en los aceros para imprimirles mayor resistencia a la corrosión; la serie considera solamente sus estados activos, es decir, los no pasivos.

Otras reacciones que la serie no toma en cuenta son aquellas muy comunes entre un metal y un medio acuoso. Estas reacciones y muchas otras son importantes para saber el estado en que se encontrará una estructura, dependiendo del potencial y de la acidez del medio, por ejemplo, si habrá o no formación de herrumbre.

Si se contara con los equilibrios de todas las reacciones posibles entre un metal y el agua, podría tenerse una mejor idea de la tendencia de ese metal ante un conjunto dado de condiciones de potencial y de pH, es decir, si hay en el metal tendencia a formar óxidos o hidróxidos, si tenderá a disolverse completamente, o si permanecerá intacto.

Hace algunas décadas, el investigador Marcel Pourbaix (Genescá y Ávila 1986) no solo obtuvo esos equilibrios sino que los representó gráficamente como función del potencial y del pH a través de unos diagramas que llevan su nombre. En estos diagramas, los equilibrios existentes entre un metal y el agua a 25°C son representados por líneas que dependen del potencial, del pH o de ambos, delimitando así zonas termodinámicamente estables en donde el metal existe en alguna de sus formas (disuelto, como óxido, o como hidróxido, como metal, etc.). La figura 3.2. nos muestra el diagrama simplificado para el hierro en contacto con agua.

Un aspecto importante de los Diagramas de Pourbaix es que contienen una división natural del campo gráfico en tres regiones, que pueden ser clasificadas de acuerdo a su conducta de corrosión en: pasividad, corrosión e inmunidad.

La zona de pasividad, se aplica para cuando el metal posee películas oxidadas o de hidróxidos sobre su superficie que inhiben la corrosión. En la zona de corrosión, el metal se disuelve activamente, siendo los productos de corrosión solubles. En cambio en la zona de inmunidad (Genescá y Ávila 1986), el metal se encuentra perfectamente preservado y estable bajo ciertas condiciones muy especiales de potencial y de pH.

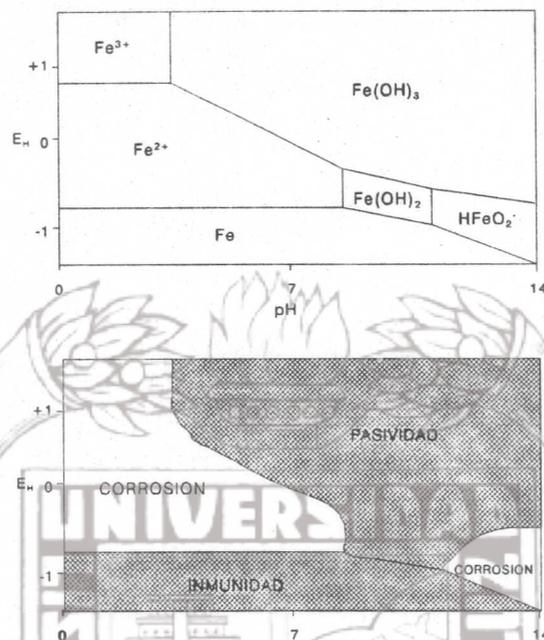


Figura 3.2 Diagrama de Pourbaix para el hierro en contacto con agua

Los principales usos de los diagramas son:

1. Predecir la dirección espontánea de las reacciones.
2. Estimar la composición de los productos de corrosión.
3. Predecir los cambios ambientales para reducir el ataque corrosivo (Fontana 1986).

Por lo tanto, la termodinámica permite establecer si un metal es susceptible de corroerse pero no da información acerca de la velocidad del proceso; esta información es propia de la cinética.

3.1.3.2 Cinética

La velocidad con la que ocurre un proceso de corrosión, es estudiada por la cinética, debido a que, para predecir la velocidad a la cual un metal se va a corroer, se necesitan incluir factores cinéticos. La cinética puede indicar que cantidad de un metal por unidad de tiempo se está disolviendo en un medio dado, cuando este sistema esté desplazado de una situación de equilibrio (Ávila y Genescá 1988). La teoría de la velocidad de los procesos y el estudio del desarrollo de los mismos fue desarrollado por Ávila y Genescá (1988).

Velocidad de los procesos

La teoría de la velocidad de los procesos postula que cada etapa de un proceso químico se caracteriza por:

- Colisiones moleculares.
- Formación de complejantes intermedios de alta energía y corta vida, en equilibrio con las moléculas reactantes.
- La casi inmediata descomposición de estos complejantes y subsecuente formación de los productos.

Un proceso global puede consistir de una secuencia de varios pasos o etapas elementales, pero sólo la más lenta de éstas es de interés ya que es la que determina la velocidad de reacción.

En electroquímica, al flujo de electrones generados en las reacciones de disolución (oxidación), el cual es igual al flujo de electrones consumidos en la reacción de reducción se le llama *densidad de corriente de intercambio* i_o , siendo una característica de un metal en equilibrio.

Cada interfase tendrá una i_o característica y su magnitud refleja la facilidad que posee esa interfase metal-solución para ceder y aceptar electrones. A mayor i_o , mayor facilidad de transferencia de carga y viceversa. La magnitud de la corriente de intercambio depende de consideraciones cinéticas como: arreglos atómicos, enlaces electrónicos, etc. Por lo tanto, como las velocidades de oxidación y de reducción son iguales en magnitud, pero de signo opuesto, no habrá un flujo de electrones neto y, por lo tanto, es imposible medir la i_o en un instrumento. Si la corriente anódica se representa por $i \rightarrow$ y la catódica por $i \leftarrow$, en equilibrio:

$$i_o = i \rightarrow = i \leftarrow \dots \dots \dots (3.10)$$

Cualquier desviación que exista de la condición de equilibrio, desplazará el potencial de electrodo y entonces modificará las magnitudes de las velocidades anódicas y catódicas, produciéndose un flujo neto de electrones.

Cuando los metales activos se exponen al agua y a temperatura ambiente, aparece en ellos una tendencia a disolverse en general en una reacción de oxidación como:



Suponiendo que incluye la reorientación de moléculas de agua adsorbidas, muy cerca de la superficie del metal se forma una capa hidratada que debe estar acompañada de un cambio negativo de la energía libre, tal que:

$$\Delta G < 0 \dots \dots \dots (3.12)$$

Sin embargo, teóricamente el metal no se disuelve completamente ya que la reacción de oxidación previa ocurriría de manera limitada, estableciéndose un gradiente eléctrico de potencial debido a los iones positivos que entran en solución dejando atrás electrones en el metal.

El arreglo de cargas en la interfase es lo que se conoce como la doble capa eléctrica similar a un capacitor. Si se considera el cambio total de energía, incluyendo el trabajo eléctrico realizado al mover las partículas cargadas a través de la doble capa, en el equilibrio:

$$zF\Delta E^{\ominus} = -\Delta G_{eq}^{red} = \Delta G_{eq}^{ox} \dots\dots\dots (3.13)$$

en donde :

$-\Delta G_{eq}^{red} = \Delta G_{eq}^{ox}$: cambio de la energía libre en el equilibrio que acompaña a la reacción de reducción de la descarga del ión (el reverso de la ecuación de oxidación)

ΔE^{\ominus} : el potencial estándar, como caída de potencial a través de la doble capa eléctrica (figura 3.3).

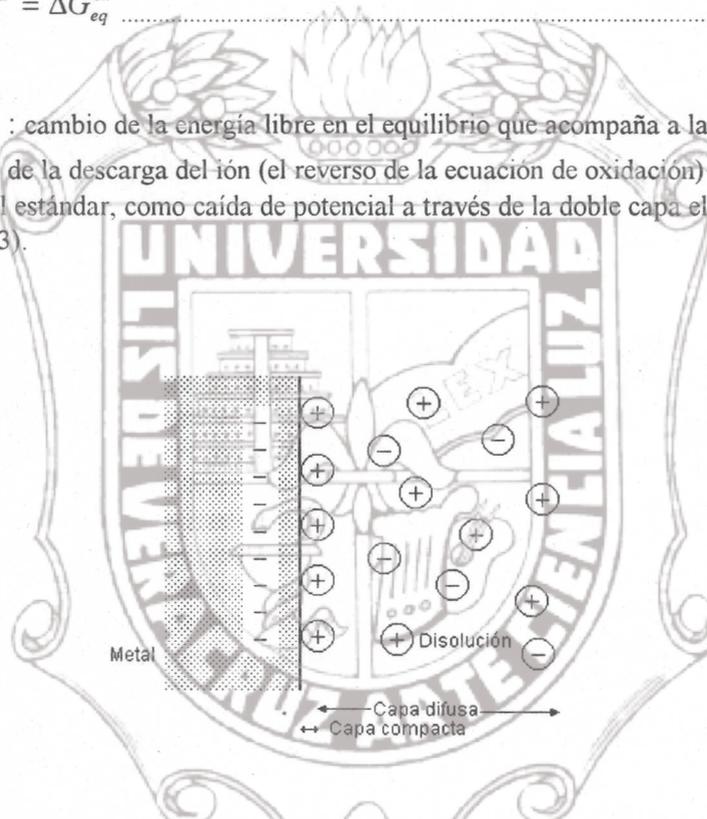


Figura 3.3 Representación de la doble capa eléctrica

La disolución continúa sólo hasta el punto donde el trabajo eléctrico realizado cuando los iones cruzan la doble capa eléctrica se balancea por la liberación de energía libre química que acompaña a la disolución. Por lo tanto las velocidades de disolución y reducción son iguales y no hay una transferencia neta de carga (Ávila y Genescá 1988).

Con el argumento anterior, se esperaría que los metales no se disolvieran, sin embargo, esto no es así, entonces ¿cómo sucede entonces la corrosión?

Si se conecta el cobre a una lámina de platino sumergida en el mismo electrolito a través de una fuente de poder, y se establece una diferencia de potencial entre ambos manipulando la

fuelle, esto hará fluir electrones entre los metales modificando las condiciones de equilibrio reinantes en las interfases del cobre y del platino. Si se supone que debido a la diferencia de potencial existente, el cobre se disuelve actuando como ánodo y pasando a solución como iones Cu^{2+} , habrá por lo tanto un flujo de electrones generados que viajarán hacia el platino que actuará entonces como cátodo a través de las conexiones eléctricas.

El flujo de electrones ha propiciado que los potenciales de equilibrio de cada una de las fases se desvíen de su valor inicial. Esto es lo que se conoce con el término de *polarización*; es decir, el desplazamiento de un potencial de equilibrio hacia otro valor por medio de un flujo de electrones (Ávila y Genescá 1988).

Para explicar esto en el ejemplo del cobre, donde mediante una fuente de poder se eleva el potencial eléctrico del metal a un cierto valor respecto a su potencial de equilibrio tal que:

$$E^M = E_{eq}^M + \eta \quad (\eta > 0) \dots\dots\dots (3.14)$$

esto es que se ha incrementado la diferencia de potencial (polarización) por una cantidad η llamada sobrepotencial. En particular el sobrepotencial anódico η_a será igual a:

$$\eta_a = E_a^M - E_{eq} \dots\dots\dots (3.15)$$

y el sobrepotencial catódico será:

$$\eta_c = E_c^M - E_{eq} \dots\dots\dots (3.16)$$

por tanto la disolución anódica de 1 mol de metal está acompañada por un cambio de energía libre electroquímica de

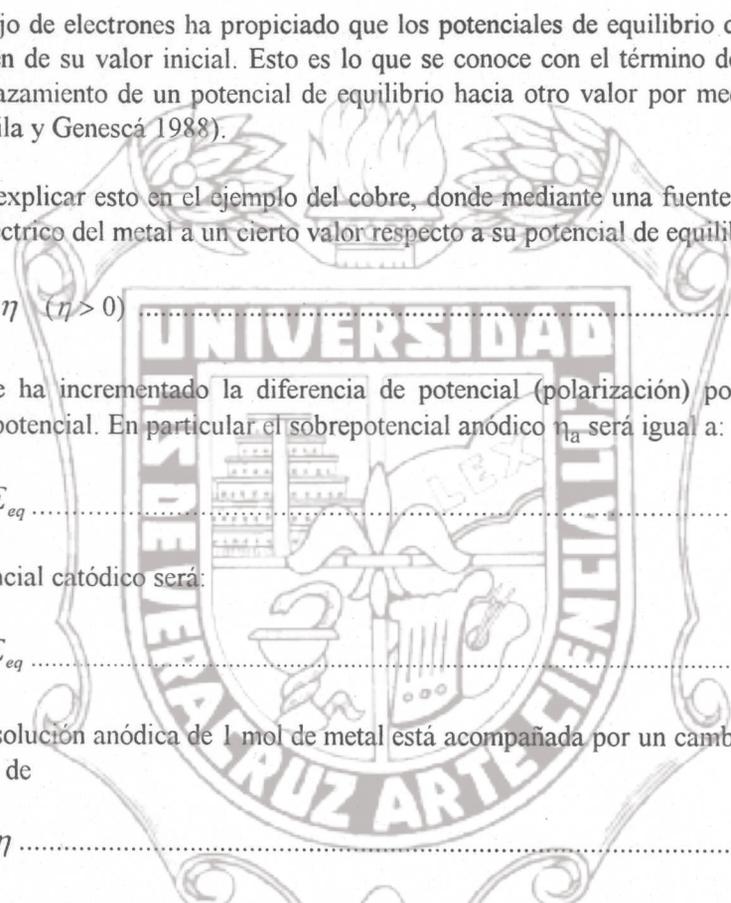
$$\Delta G^{ox} = -nF\eta \dots\dots\dots (3.17)$$

En la interfase cobre-solución aparece un incremento en la velocidad de oxidación del cobre. Las reacciones de reducción en esa interfase aún existen, aunque ahora comparativamente más pequeñas que las de oxidación. Las viejas condiciones de equilibrio han desaparecido para dar entrada a nuevas situaciones de no equilibrio.

En la lámina de cobre, la magnitud de la corriente indicará el grado en que la velocidad de oxidación excede a la de reducción. Es decir, dará una indicación de la corriente neta del proceso. La corriente de disolución anódica (neta) es igual al valor de corriente en un sentido menos el valor absoluto de corriente que fluye en sentido opuesto tal que:

$$i_a \text{ neta} = i_{\leftarrow} - |i_{\rightarrow}| \dots\dots\dots (3.18)$$

Instituto de Ingeniería
Universidad Veracruzana



A principios de siglo, Tafel (Ávila y Genescá 1988) encontró de manera empírica que a menudo el flujo neto de corriente varía linealmente con la magnitud de la desviación que tiene el potencial de equilibrio (η) a través de la relación:

$$\eta = a + b \log i_{\text{neta}} \dots\dots\dots (3.19)$$

que es una ecuación análoga a la de una recta, en donde η es el sobrepotencial, que para propósitos generales se define como:

$$\eta = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{equilibrio}} \dots\dots\dots (3.20)$$

siendo η la magnitud de la desviación del potencial electroquímico del sistema en observación (para nuestro ejemplo el cobre) a partir de su valor de equilibrio original, i_{neta} es la densidad de corriente neta anódica o catódica, a y b son las constantes de Tafel y es de mucha importancia en el análisis cinético de un proceso de corrosión.

Por otro lado Butler y Volmer (Ávila y Genescá 1988) desarrollaron la teoría cinética electroquímica a partir de la teoría de los procesos de cinética química; obteniendo una expresión para la velocidad de reacción de transferencia electrónica bajo la influencia de un campo electrónico, a partir de la velocidad de la reacción química bajo la condición de un campo eléctrico. La relación que se conoce como ecuación de Butler-Volmer, constituye la ecuación fundamental de la cinética electroquímica para transferencia de carga en electrodos:

$$i = i_o \left(e^{\frac{(1-\beta)\eta F}{RT}} - e^{\frac{(-\beta)\eta F}{RT}} \right) \dots\dots\dots (3.21)$$

en donde :

i : corriente neta

i_o : corriente de intercambio

η : sobrepotencial

β : coeficiente de simetría

F : $96,516 \pm 2$ coulombs (escala física) y $96,486 \pm 2$ coulombs (escala química), es la constante electroquímica de Faraday (Weast 1974)

R : constante universal de los gases, $82.06 \text{ (cm}^3 \text{ atm) / (}^\circ\text{K) (g mol)}$, también $21.9 \text{ (plg Hg) (pies}^3 \text{) / (lb mol) (}^\circ\text{R)}$. Estos valores fueron proporcionados por Himmelblau (1989).

T : temperatura

El coeficiente de simetría está relacionado con la contribución parcial del trabajo eléctrico a la energía libre estándar de activación para una reacción en la cual el ión vaya desde la solución hasta el electrodo; y es un porcentaje de la diferencia de potencial total. Este porcentaje, β , toma valores entre 0 y 1 para estudios de cinética de corrosión a menudo se le considera con un valor de 0.5.

La expresión exponencial anterior muestra que para cambios pequeños en el campo eléctrico se producen grandes cambios en la corriente. Esta ecuación se puede representar en una gráfica del potencial en función de la corriente $[\eta(i)]$ la cual se conoce como *curva de polarización* (Ávila y Genescá 1988) y permite observar el efecto de los cambios en los diferentes parámetros de la ecuación.

Existen dos aspectos en los mecanismos de reacción de un electrodo que toman parte en el proceso de corrosión; la reacción de transferencia de carga y el transporte de las especies reaccionantes desde y hacia el electrodo. Una reacción estará controlada por transferencia de carga cuando el proceso de transporte de especies (difusión) opere con velocidades relativamente altas respecto a la reacción de transferencia de carga. Cuando al proceso lo controla el transporte de masa de las especies reaccionantes, es éste el proceso más lento.

Si el proceso de transferencia de carga no es muy rápido y controla la reacción, se considera entonces que la concentración de especies reaccionantes será la misma en el electrodo que en el seno de la solución, no así para el caso contrario.

Para valores de sobrepotencial elevados comparados con la situación de equilibrio, la ecuación de Butler-Volmer (Ávila y Genescá 1988) puede ser simplificada por otra aproximación. Para sobrepotenciales muy positivos (mayores a 0.05 Volts) la contribución de la reacción catódica parcial puede ser despreciada, esto es:

$$\frac{e^{(-\beta)\eta F}}{RT} \rightarrow 0 \dots\dots\dots (3.22)$$

siendo lo mismo para sobrepotenciales muy negativos donde la reacción anódica se desprecia. Esta aproximación se aplica para cuando $\eta \geq 0.05$ Volts.

La ecuación de Butler-Volmer para la reacción anódica despejando η queda:

$$\eta_a = -2.303RT \left[\frac{\log i_0}{(1-\beta)F} \right] + 2.303RT \left[\frac{\log i_a}{(1-\beta)F} \right] \dots\dots\dots (3.23)$$

para la reacción catódica:

$$\eta_c = -2.303RT \left[\frac{\log i_0}{\beta F} \right] + 2.303RT \left[\frac{\log i_c}{\beta F} \right] \dots\dots\dots (3.24)$$

en donde :

- i_c : densidad de corriente catódica
- i_a : densidad de corriente anódica

Instituto de Ingeniería
Universidad Veracruzana

Estas ecuaciones en forma general son:

$$\eta = a \pm b \log (i_{neta}) \dots \dots \dots (3.25)$$

en donde :

η : sobrepotencial

i_{neta} : densidad de corriente anódica o catódica

que es precisamente la ecuación de Tafel (Ávila y Genescá 1988) presentada anteriormente donde el signo (+) corresponde a la reacción anódica y el signo (-) a la reacción catódica. A las partes lineales de la gráfica η vs. $\log i$ se le conoce como pendientes de Tafel que son usadas para determinar parámetros cinéticos de la reacción de transferencia de carga (apéndice B, figura B.2).

La intersección de las pendientes de Tafel le corresponde un punto en el eje de potencial denominado potencial libre o de corrosión E_{corr} , y otro en el eje de las corrientes i_{corr} que es la denominada corriente de corrosión que dividida por el área del metal da la densidad de corriente de corrosión. Este es el parámetro cinético mas importante.

Cálculo de la velocidad de corrosión

Considérese la reacción de corrosión del hierro en un medio ácido, la reacción anódica será:



y la reacción catódica será:



Se puede calcular la corriente de corrosión a partir del potencial libre o de corrosión del material si se conoce la ecuación que expresa la polarización anodo-cátodo. Se parte de la ecuación de Butler-Volmer (Ávila y Genescá 1988) y se obtiene la relación entre el potencial y la corriente para una reacción de corrosión:

$$i = \frac{i_{corr} e^{2.303(E-E_{corr})}}{b_a} - \frac{e^{-2.303(E-E_{corr})}}{b_b} \dots \dots \dots (3.28)$$

en donde :

b_a y b_b : pendientes anódica y catódica de Tafel respectivamente

i_{corr} : intensidad de corriente de corrosión.

Instituto de Ingeniería
Universidad Veracruzana

Stern y Geary (Ávila y Genescá 1988) demostraron que las velocidades de corrosión para el hierro calculadas por la ecuación de Tafel y empleando valores empíricos de b e i_0 estaban muy de acuerdo con las velocidades observadas en la práctica.

De ahí se derivó la ecuación de Stern-Geary :

$$i_{corr} = \frac{\left(\frac{i_{apl}}{2.3E}\right)(b_a * b_c)}{(b_a + b_c)} \dots\dots\dots(3.29)$$

despejando para pequeños potenciales:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} \Big|_{\Delta E \rightarrow 0} = \frac{b_a * b_c}{2.3i_{corr}(b_a + b_c)} \dots\dots\dots(3.30)$$

y :

$$i_{corr} = B / R_p \dots\dots\dots 3.31$$

en donde :

B : es una constante relacionada con las pendientes de Tafel

i_{corr} : la densidad de corriente de corrosión en Amp/m² que mediante las leyes de Faraday (Ávila y Genescá 1988) se pueden convertir en unidades de pérdida de metal como por ejemplo: mm/año, mg/cm², etc. (Uruchurtu y Malo 1993).

Por todo 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 electrólito (en el caso de no estar sumergido o enterrado el metal) 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 (Genescá y Ávila 1986).

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 pues durante gran parte del tiempo el electrólito es una película de humedad (González et al. 1984).

3.2 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 que tienda 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 (Feliu y Morcillo 1982; Rozenfeld 1973).

3.2.1 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 (González et al. 1984).

En este tipo de corrosión, el electrólito 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 (Morcillo y Feliu 1993). Por debajo de un determinado nivel de (HR), generalmente de 80%, la corrosión para propósitos prácticos se considera despreciable, pues no existe película apreciable de electrólito sobre el metal. Sin embargo en presencia de productos de corrosión el valor de HR puede ser menor por la higroscopicidad de estos productos.

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 reacciones (Morcillo y Feliu 1993) :

PROCESO ANODICO:



PROCESOS CATODICOS :



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 electrólito 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 (Feliu y Morcillo 1982).

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 y el cobre y acero patinable, se cubren de capas compactas de productos de corrosión que frenan el ataque de la atmósfera (Feliu y Morcillo 1982).

3.2.2 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 que 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 ($P_{\text{H}_2\text{O}}$) y la presión de saturación del aire en vapor de agua (P_s) a la misma temperatura; esto es:

$$HR = \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_s} \right) * 100 \dots\dots\dots(3.35)$$

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 (Feliu y Morcillo 1982; Morcillo y Feliu 1993).

b) composición química de la atmósfera, debido a 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. Una 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 (Breviario de Petróleos Mexicanos 1991; Feliu y Morcillo 1982; Morcillo y Feliu 1993).
- *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 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 (Feliu y Morcillo 1982).
- *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 (Breviario de Petróleos Mexicanos 1991; Feliu y Morcillo 1982).
- *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 (Feliu y Morcillo 1982).

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 en el caso de atmósferas marinas (Morcillo y Feliu 1993).

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, descendiende 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 atmósferas muy contaminadas 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 Morcillo (1982), 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 (Feliu y Morcillo 1982; Morcillo y Feliu 1993).
- *Dirección y velocidad del viento*, el que, 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" (Morcillo y Feliu 1993).
- *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 la que de modo más manifiesto moja la superficie metálica, puede no ser la 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 (Feliu y Morcillo 1982; Morcillo y Feliu 1993).

Los elementos anteriormente mencionados constituyen la base para la determinación del tipo de clima. El término *clima* se refiere a una colección estadística de condiciones meteorológicas de un área determinada durante un intervalo específico de tiempo, usualmente,

varias décadas (Morris 1992). 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 (Trewartha 1968) 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 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 solo 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 ésta. 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 milímetros 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 (Breviario de Petróleos Mexicanos 1991; Trewartha 1968).

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 (Trewartha 1968). Algunas de estas designaciones de Köppen, fueron modificadas para su adaptación a las condiciones de la República Mexicana por Enriqueta García (1973). Esta modificación es la que se presenta a continuación :

Los cinco grupos principales de clima son designados con una letra mayúscula :

- A: Clima cálido húmedo y subhúmedo con temperatura media mensual superior a 18° C, lluvias anuales superiores a 750mm.
- B: Clima seco.
- C: Clima templado húmedo y subhúmedo 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 (estos climas en México se encuentran en áreas reducidas correspondientes a la parte más alta de las grandes montañas del centro del país).

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: Clima con lluvias en todo el año.
- m: Clima con lluvias monzónicas (con ciclones tropicales en verano).
- s: Clima con lluvias en invierno.
- w: Clima con lluvias en verano.
- x: Clima con lluvia escasa todo el año.

Las letras mayúsculas son empleadas para designar los tipos de vegetación (Breviario de Petróleos Mexicanos 1991; Trewartha 1968):

- S : Árido o seco.
- T : Frío.
- W: Muy árido.

Los procesos de corrosión atmosférica, que dependen de la naturaleza del material, están ampliamente afectadas por las características climáticas del lugar donde se encuentre ubicado dicho material, la tabla 3.3 muestra como 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 ubicados (Morcillo 1992).

Tabla 3.3 Efecto del clima en la corrosión atmosférica

Prom.año T,°C	Prom.año HR %	Indice de Clima Köppen	Acero Corr. /año	Cinc Corr. /año	Cobre Corr. /año	Aluminio Corr. /año	
16	37	Semiárido	Bs	15.0	0.19	0.19	desp.
16	55	Lluvias en invierno	Cs	12.6	0.27	0.97	0.06
16	59	Templado subhúm.	Cw	12.3	0.14	0.28	0.02
14	69	Lluvias to- do el año	Cf	14.1	0.28	0.89	0.07
21	56	Cálido Subhúmedo	Aw	15.2	1.16	0.23	desp.
25	84	Cálido Húmedo	Af	15.7	0.98	0.56	0.01

Como puede deducirse de los resultados de la tabla anterior, la corrosión del acero al carbono es prácticamente independiente del clima, en tanto que la corrosión del cinc aumenta con la temperatura y con la humedad relativa (Morcillo 1992).

3.2.3 Evaluación de la corrosividad atmosférica

Para realizar la evaluación de la corrosividad de las atmósferas según su agresividad, es necesario establecer una clasificación que sería 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 (Morcillo y Feliu 1993). Así, la corrosividad de una atmósfera es básicamente función de los siguientes factores: temperatura, humedad relativa y de la alteración en la composición del aire (contaminación). Por tanto, un condicionante básico en los estudios de corrosión en los que se valora la agresividad de las atmósferas 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 normatizadas (ASTM, ISO, DIN, etc.) para que los resultados sean reproducibles y comparables (Morcillo y Feliu 1993).

De acuerdo a la concentración de SO_2 y NaCl , principales contaminantes, presentes en la atmósfera, se ha dividido a ésta en tres tipos (Morcillo 1992):

- *rurales* (o de baja contaminación) cuando las concentraciones medias de SO_2 y NaCl son inferiores a $15 \text{ mg/m}^2\text{-día}$.
- *urbanas o industriales*, cuando la concentración media en NaCl se mantiene inferior a $15 \text{ mg/m}^2\text{-día}$, pero la concentración de SO_2 adquiere valores medios superiores a $15 \text{ mg/m}^2\text{-día}$.
- *marinas*, cuando la concentración de NaCl es superior a $15 \text{ mg/m}^2\text{-día}$, independientemente de la concentración que alcance el SO_2 .

Basados en la norma ISO 9223 (1992) 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 3.4.

Tabla 3.4 Clasificación del tiempo de humectación de superficies metálicas

Categoría	Tiempo de humectación	
	Horas/año	% año
T ₁	< 10	< 0.1
T ₂	10- 250	0.1- 3
T ₃	250-2500	3 - 30
T ₄	2500-5000	30 - 60
T ₅	> 5000	> 60

b) Clasificación de las categorías de contaminación

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 la atmósfera rural, urbana, industrial, marina y costera o una combinación de ellas. La clasificación de la contaminación por SO₂ es presentada en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Clasificación de la contaminación por el nivel de SO₂

Categoría	Velocidad de deposición de SO ₂ mg/m ² ·día	Concentración de SO ₂ mg/m ³
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 un ataque localizado. Sin embargo, su principal influencia es en las regiones frente a la costa (atmósfera costera) o cercanas a ella (atmósfera 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 (Feliu y Morcillo 1982, Morcillo y Feliu 1993). La clasificación de la contaminación por cloruros se presenta en la tabla 3.6.

Tabla 3.6 Clasificación de la contaminación por NaCl

Categoría	Velocidad de deposición de Cl mg/m ² ·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 3.7.

Tabla 3.7 *Categorías de corrosividad de la atmósfera*

<i>Categoría (C)</i>	<i>Corrosividad</i>
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, cinc, cobre y aluminio) son dados en la tabla 3.8 para cada una de las categorías de corrosividad. Estos valores no pueden ser extrapolados para la predicción de comportamientos de larga duración.

Tabla 3.8 *Velocidades de corrosión para el primer año de exposición en diferentes categorías de corrosividad*

Categoría (C)	Acero Pérdida de Peso ($\mu\text{m}/\text{año}$)	Cinc Pérdida de Peso ($\mu\text{m}/\text{año}$)	Cobre Pérdida de Peso ($\mu\text{m}/\text{año}$)	Aluminio Pérdida de Peso ($\mu\text{m}/\text{año}$)	Corrosividad
1	< 1.3	< 0.1	< 0.1	DESPR.	Muy baja
2	1.3 - 25	0.1 - 0.7	0.1 - 0.6	< 0.6	Baja
3	25 - 50	0.7 - 2.1	0.6 - 1.3	0.6 - 2	Media
4	50 - 80	2.1 - 4.2	1.3 - 2.8	2 - 5	Alta
5	80 - 200	4.2 - 8.4	2.8 - 5.6	5 - 10	Muy alta

e) Clasificación de la corrosividad basada en datos ambientales.

Las categorías de contaminación y de tiempo de humectación son empleadas para la determinación de la categoría de corrosividad para metales individuales (cinc, acero al carbón, aluminio y cobre). Estas categorías de corrosividad se presentan en la tabla 3.9.

Tabla 3.9 Categorías de corrosividad atmosférica para diferentes metales

Acero al carbón															
	T ₁			T ₂			T ₃			T ₄			T ₅		
	S ₀ -S ₁	S ₂	S ₃	S ₀ -S ₁	S ₂	S ₃	S ₀ -S ₁	S ₂	S ₃	S ₀ -S ₁	S ₂	S ₃	S ₀ -S ₁	S ₂	S ₃
P0-P1	1	1	1-2	1	2	3-4	2-3	3-4	4	3	4	5	3-4	5	5
P2	1	1	1-2	1-2	2-3	3-4	3-4	3-4	4-5	4	4	5	4-5	5	5
P3	1-2	1-2	2	2	3	4	4	4-5	5	5	5	5	5	5	5
Cinc y Cobre															
	S ₀ -S ₁	S ₂	S ₃	S ₀ -S ₁	S ₂	S ₃	S ₀ -S ₁	S ₂	S ₃	S ₀ -S ₁	S ₂	S ₃	S ₀ -S ₁	S ₂	S ₃
	P0-P1	1	1	1	1	1-2	3	3	3	3-4	3	4	5	3-4	5
P2	1	1	1-2	1-2	2	3	3	3-4	4	3-4	4	5	4-5	5	5
P3	1	1-2	2	2	3	3-4	3	3-4	4	4-5	5	5	5	5	5
Aluminio															
	S ₀ -S ₁	S ₂	S ₃	S ₀ -S ₁	S ₂	S ₃	S ₀ -S ₁	S ₂	S ₃	S ₀ -S ₁	S ₂	S ₃	S ₀ -S ₁	S ₂	S ₃
	P0-P1	1	2	2	1	2-3	4	3	3-4	4	3	3-4	5	4	5
P2	1	2	2-3	1-2	3-4	4	3	4	4-5	3-4	4	5	4-5	5	5
P3	1	2-3	3	3-4	4	4	3-4	4-5	5	4-5	5	5	5	5	5

Nota:

La corrosividad es expresada como la parte numérica del código de la categoría de corrosividad; por ejemplo, 1 se refiere a la categoría C₁.

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

3.3 IMPACTO DE LOS CONTAMINANTES ATMOSFERICOS SOBRE LOS MATERIALES METALICOS

El *Impacto Ambiental* es la alteración favorable o desfavorable que experimenta el conjunto de elementos naturales, artificiales o inducidos por el hombre, ya sean físicos, químicos o ecológicos; como resultado de efectos positivos o negativos de la actividad humana o de la naturaleza en sí (Breviario de Petróleos Mexicanos 1991). El estudio de Impacto Ambiental facilita a la planeación y toma de decisiones sobre las alternativas técnicas de ubicación y diseño de un proyecto de tal manera que se logre una compatibilidad y armonía con el ambiente.

Se sabe que entre los principales contaminantes del aire, se encuentran los compuestos de azufre, los óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, hidrocarburos y partículas. Dentro de los compuestos de azufre, el dióxido de azufre (SO₂) está considerado como uno de los contaminantes más importantes por los efectos que produce al ambiente (Breviario de Petróleos Mexicanos 1991). Es susceptible de transformarse en la atmósfera en trióxido de azufre (SO₃), el cual, captando la humedad del ambiente, da lugar al nacimiento de aerosoles de ácido sulfúrico (H₂SO₄), especialmente peligrosos. Este SO₂ emitido a la atmósfera puede afectar la salud humana, suelos, lagos y ríos, plantas, etc. Por último, acelera los procesos de corrosión en edificios, monumentos y materiales (Chovin y Rousell 1986).

En las instalaciones industriales de Petróleos Mexicanos las fuentes de emisión que son potencialmente contaminadoras se tienen identificadas y se clasifican para su estudio, prevención y control de la contaminación que originan, de acuerdo al recurso que pueden afectar. Las principales fuentes de contaminación de la industria petrolera para el aire son las emisiones de humos, polvos y gases; para el agua las descargas de agua residual; y para el suelo los derrames de hidrocarburos y escurrimientos aceitosos y de agua salada.

Por lo que se refiere a las emisiones de gases, éstas provienen principalmente de las plantas de producción de azufre y de emisiones a la atmósfera a través de dispositivos de emergencia (válvulas de seguridad) de tanques a presión y tanques de almacenamiento (Breviario de Petróleos Mexicanos 1991).

El ácido sulfhídrico, H_2S , no es un constituyente normal de la atmósfera y se encuentra en ella como contaminante cerca de fuentes específicas en algunas putrefacciones en las que actúan tiobacterias, como las que pueden encontrarse en depósitos de basura y pantanos, allí pueden formarse cantidades apreciables de este gas. Sin embargo, son las refinerías las que emiten cantidades más notables (Chovin y Rousell 1986).

En esta sección se estudian los contaminantes de mayor efecto sobre los metales que son el SO_2 , los cloruros y el H_2S .

3.3.1 Efecto del dióxido de azufre atmosférico en la corrosión de los metales

Muchos investigadores han realizado estudios de laboratorio para observar los mecanismos de la acción del SO_2 sobre la corrosión de los metales, en particular, del efecto combinado de este gas y la humedad.

El mecanismo de corrosión de los metales por el SO_2 implica varias etapas. Primero hay una captación de SO_2 de la atmósfera por el metal. En esta fase es muy importante la condición superficial, por ejemplo, rugosidad, lo que puede influir en el grado de adsorción* del SO_2 . La oxidación del SO_2 por el oxígeno de la atmósfera y su disolución en la capa de humedad produce SO_3 y ácidos sulfuroso y sulfúrico, que reaccionan, por ejemplo, con el hierro para dar sulfato ferroso y otros productos, como sulfito y tiosulfito.

A continuación se tratan los efectos del SO_2 atmosférico sobre el cinc, acero y cobre (Feliu y Morcillo 1982).

* Adsorción es la adherencia de átomos, moléculas o iones a la superficie de otra sustancia (Keenan et al. 1987).

3.3.1.1 Acción del dióxido de azufre atmosférico en la corrosión del cinc

Por su buena resistencia a la corrosión atmosférica, el cinc es un metal muy empleado en construcciones diversas que operan al aire libre, por ejemplo, en forma de planchas para tejados o integrando recubrimientos destinados a proteger el acero. Precisamente donde el cinc encuentra una más amplia utilización es en el acero galvanizado.

Puesto que la vida en servicio de muchas estructuras, cables y piezas de acero galvanizado o cincado en la atmósfera depende de la duración del recubrimiento protector de cinc, es comprensible que se le preste la mayor atención a la corrosión de este metal y a los factores que la condicionan (Feliu y Morcillo 1982).

La cantidad del dióxido de azufre en el aire es un factor determinante en la velocidad de corrosión del cinc. La reducción en la vida útil de productos galvanizados puede ser directamente atribuida a la contaminación del aire (Haynie y Upham 1984). Al reaccionar la atmósfera con el cinc se forma sobre su superficie una delgada película compacta y protectora de productos de corrosión, esencialmente carbonato básico de cinc (Feliu y Morcillo 1982). Ha sido bien establecido que el cinc se corroe más rápidamente en áreas altamente industrializadas que en áreas rurales, el SO_2 presente como contaminante en la atmósfera, puede reaccionar con la película protectora de carbonato para formar un sulfato soluble.

Guttman ha demostrado que hay una correlación directa entre la cantidad de corrosión del cinc y la medida de la concentración de SO_2 atmosférico (Haynie y Upham 1984). También demostró que las dos variables más importantes en la determinación de la cantidad de corrosión son tiempo de humectación y concentración de SO_2 en la atmósfera. Si se supone un modelo lineal para el comportamiento de la corrosión, el promedio de las velocidades de corrosión debe ser una función del promedio de la humedad relativa y la concentración de SO_2 atmosférico para cada sitio en un periodo de exposición (Haynie y Upham 1984).

La figura 3.4 nos ofrece una visión de la dependencia entre corrosión del cinc y la contaminación por dióxido de azufre, que recolecta los datos de diversos investigadores en ensayos de campo en Inglaterra, Alemania y Checoslovaquia (Feliu y Morcillo 1982).

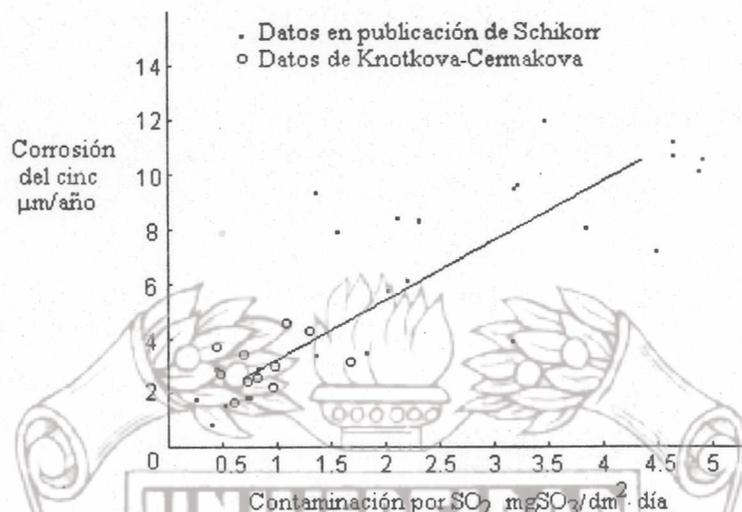


Figura 3.4 Datos de corrosión del cinc frente a contaminación por SO₂ en atmósferas de diferentes puntos de Europa.

La tabla 3.10. muestra predicciones de la vida útil para una hoja de acero galvanizado en un promedio de humedad relativa del 65% a niveles típicos de contaminación por SO₂. Estas predicciones son comparadas con los valores de vida útil observada (Haynie y Upham 1984).

Tabla 3.10 Vida útil predicha para una hoja de acero galvanizado con un recubrimiento de 53 micrómetros y una humedad relativa promedio de 65%.

SO ₂ (mg/m ³)	Tipo de ambiente	Vida útil (años)	
		Rango predicho	Rango observado
13	Rural	41.0	30 a 35
130	Urbana	16.0 a 49.0	
260	Semi-industrial	10.0 a 16.0	15 a 20
520	Industrial	5.5 a 7.0	
1040	Muy industrial	2.9 a 3.3	3 a 5

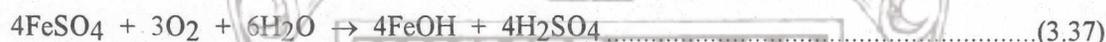
En conclusión, la concentración de SO₂ atmosférico es un factor importante en la velocidad de corrosión del cinc, ya que a mayor concentración de SO₂, menor será la vida útil de este metal.

3.3.1.2 Acción del dióxido de azufre atmosférico en la corrosión del acero

El acero es el material metálico más empleado en las estructuras que operan al aire libre. Una gran parte del acero queda expuesto a la intemperie, y a menudo en atmósferas fuertemente contaminadas, en las que la corrosión se acelera de modo considerable respecto a la corrosión en un medio rural y limpio. En la corrosión atmosférica del hierro en presencia de SO_2 después de la primera etapa de adsorción de SO_2 sobre la herrumbre, ocurre la formación de sulfato ferroso por la acción directa del SO_2 y aire sobre el hierro (Feliu y Morcillo 1982) :



posteriormente se forma más herrumbre con liberación de ácido sulfúrico:



que reacciona con el hierro para dar más sulfato ferroso,



ya que el H_2SO_4 se regenera con consumo de agua, la corrosión del metal depende del período de humectación superficial. Los experimentos realizados con probetas previamente expuestas en una atmósfera contaminada y húmeda muestran que la corrosión continúa incluso en ausencia de SO_2 con tal de que la humedad del aire sea suficiente; realmente esta humedad es indispensable para el desarrollo del mecanismo hidrolítico antes indicado (Feliu y Morcillo 1982).

El ataque del acero se acelera considerablemente cuando la concentración de SO_2 supera a los 0.1 mg/m^3 , de igual modo que se intensifica el deterioro de los recubrimientos protectores, acero galvanizado, pinturas, etc. Se ha demostrado que existe una buena correlación entre concentración de SO_2 y velocidad de corrosión del acero dulce (Feliu y Morcillo 1982).

Vernon demostró el importante efecto acelerador del SO_2 y que no hay corrosión apreciable sin la intervención de humedad (Feliu y Morcillo 1982); aún las más altas concentraciones de SO_2 en atmósferas desprovistas de vapor de agua no ejercen, a temperatura ambiente, efecto alguno sobre el acero. En atmósferas con 10 a 100 ppm de SO_2 , la corrosión del acero no es significativa, mientras la humedad relativa no supere el 68% y si el contenido en dióxido de azufre es de 1 ppm, hasta que no rebasa el 78%.

Por tanto la concentración de SO_2 disminuye la humedad relativa necesaria para que se inicie la corrosión del acero en la atmósfera, a la vez que se incrementa la velocidad del proceso. Para un mismo nivel de SO_2 , la corrosión aumenta con la humedad relativa.

A una humedad relativa $\geq 80\%$ y con 0.10 ppm de SO_2 , casi todas las moléculas de dióxido de azufre que se golpean contra la superficie de hierro recubierta de herrumbre se fijan a ella debido a la rápida oxidación del SO_2 adsorbido. En presencia de óxido la capacidad de adsorción es apreciable incluso a bajas humedades. Por ello el SO_2 puede acumularse en el hierro

recubierto de herrumbre durante los períodos secos y afectar más tarde al proceso corrosivo cuando la humedad se incrementa de nuevo (Feliu y Morcillo 1982).

La figura 3.5. muestra que pasar de una atmósfera pura a otra con $2 \text{ mgSO}_3/\text{dm}^2\text{ día}$ supone casi doblar la corrosión. Golubev y Kadyrov (1969) admiten un índice de variación de 2 al cambiar de una atmósfera rural a otra industrial.



Figura 3.5 Variación de la corrosión anual del acero con el grado de contaminación por SO_2

En la figura, se puede observar el incremento en la velocidad de corrosión del acero con la humedad relativa y concentración de SO_2 .

3.3.1.3 Acción del dióxido de azufre atmosférico en la corrosión del cobre

El cobre y sus aleaciones tienen que hacer frente, a menudo, a la acción atmosférica. Los materiales con base de cobre son muy estables en la atmósfera debido al carácter seminoble del cobre y la formación de delgadas capas protectoras (pátinas) sobre la superficie metálica. La composición química de la pátina corresponde principalmente a una sal básica de CuSO_4 (Feliu y Morcillo 1982).

La velocidad de corrosión del cobre aumenta al estar contaminada la atmósfera por cantidades importantes de SO_2 (Feliu y Morcillo 1982). El SO_2 seco no ejerce ninguna influencia significativa en la corrosión del cobre, pero sí, en presencia de vapor de agua. El mecanismo por el cual el SO_2 ataca a la superficie metálica no está del todo claro. Es probable que se oxide a SO_3 y reaccione con el agua para formar H_2SO_4 . Es también posible que el SO_2 se disuelva en el agua con formación de H_2SO_3 y sulfito metálico, que posteriormente se oxida a sulfato (Feliu y Morcillo 1982).

Según Barton (1970), es necesario alcanzar un nivel mínimo de SO_2 en la atmósfera para que este contaminante influya significativamente en la velocidad de corrosión. Este nivel, parece situarse, al igual que con el cinc, en los 0.62-0.68 $\text{mg SO}_3/\text{dm}^2\text{-día}$; una vez superado, la velocidad de corrosión aumenta considerablemente con el grado de contaminación.

3.3.2 Efecto de los cloruros en la corrosión de los metales

El depósito de partículas salinas sobre la superficie metálica acelera su corrosión, sobre todo, si como en el caso de los cloruros, pueden dar lugar a productos de corrosión solubles en lugar de los escasamente solubles que se forman en agua pura. La corrosión severa de los metales en ambientes marinos puede ser explicada por la alta humedad que siempre está presente y a la gran cantidad de sales que entran en el aire como resultado de la acción del oleaje y transporte por corrientes de aire observado frecuentemente en regiones marinas (Rozenfeld 1973).

Los iones cloruros abundan en las atmósferas salinas, en las que la fuente básica de mineralización la constituyen las partículas de agua salada arrastradas durante el movimiento de grandes masas de aire sobre los mares, océanos y lagos salados. Dobrokolovsky y Vavilov (Feliu y Morcillo 1982) en base a los datos de una estación hidrofísica del Mar Negro, muestran que el viento transporta desde el mar hacia la playa hasta 5 mg de sal por minuto y metro de costa.

No siempre el efecto del alejamiento del mar es tan acusado, pues depende de la topografía del terreno, intensidad y dirección de los vientos dominantes, oleaje, etc. Se ha encontrado que las corrosiones del acero, cinc y cobre varían inversamente con la distancia al mar durante los meses de alta salinidad, mientras que tal efecto no se acusa en los meses de poca salinidad (Feliu y Morcillo 1982).

3.3.2.1 Influencia de la contaminación por cloruros en la corrosión del cinc

Estudios realizados en Nigeria (Feliu y Morcillo 1982) han proporcionado el conocimiento de que la velocidad de corrosión del cinc aumenta con rapidez del mismo modo que la contaminación salina del aire al aproximarse a la orilla del mar. En realidad es el aporte de cloruros a la superficie expuesta del metal el factor que motiva la intensificación del ataque del cinc cerca del mar.

La tabla 3.11. permite ver como varía la velocidad de corrosión del cinc con respecto a la concentración de sales en la atmósfera (Feliu y Morcillo 1982).

Tabla 3.11 Variación de la corrosión del cinc con la salinidad atmosférica, según datos de diferentes autores en la India.

Contenido salino del aire (mg NaCl/m ² día)			Velocidad de corrosión (µm/año)
Máximo	Mínimo	Media	
nula	nula	-----	1.7
19	8	-----	1.8
34	16	-----	3.4
615	60	-----	28.0
-----	-----	92	6.5
-----	-----	112	9.9
-----	-----	126	17.6
-----	-----	394	31.6

3.3.2.2 Influencia de la contaminación por cloruros en la corrosión del acero dulce

La corrosión del acero se incrementa de modo casi proporcional a la salinidad en un amplio intervalo de niveles de contaminación marina. Salinidades de hasta unos 30 mg NaCl/m² influyen poco en la velocidad de corrosión. En cambio, a partir de 100-200 mg NaCl/m² día el efecto es muy grande. La corrosión podría llegar a multiplicarse hasta por 100 en casos extremos. La figura 3.6. nos muestra como la salinidad atmosférica afecta al acero mediante el fenómeno de la corrosión. Los puntos negros, círculos y triángulos presentes en la figura, se refieren a diferentes sitios de muestreo. (Feliu y Morcillo 1982).

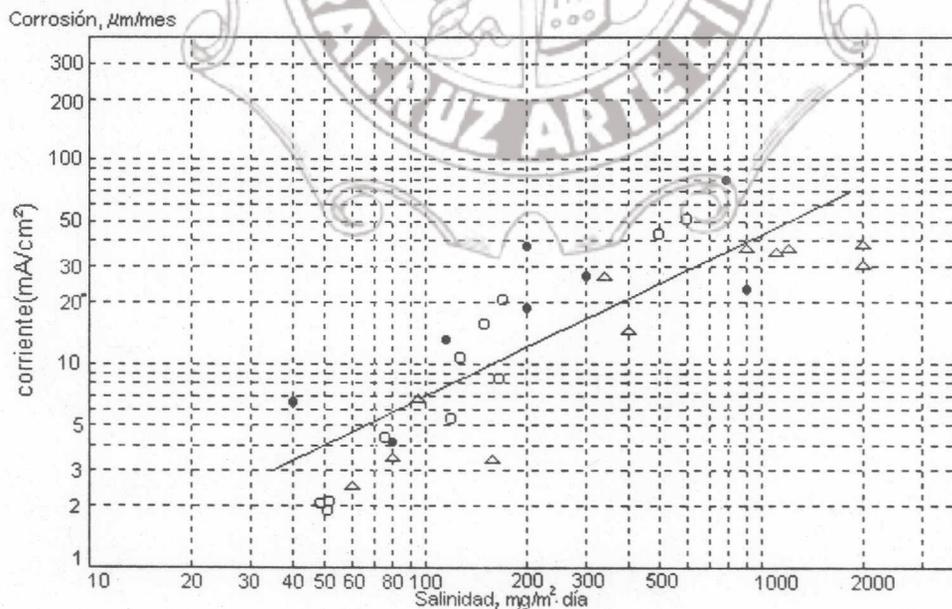


Figura 3.6 Variación de la corrosión anual del acero en función de la salinidad de la atmósfera.

La figura anterior muestra lo que se mencionó anteriormente, es decir, para una mayor concentración de cloruros, mayor será la velocidad de corrosión del acero.

3.3.2.3 Influencia de la contaminación por cloruros en la corrosión del cobre

El agua de mar contiene de 3.3 a 3.7% de sales, que corresponde también a un rango de 33 a 37 ‰ que significa partes por mil, es decir gramos / kilogramo. Actualmente se conocen como Unidades Prácticas de Salinidad, UPS, que en inglés se escribe PSU, (Vázquez de la Cerda, A., comunicación personal) y es ligeramente alcalina, pH de 7.5 a 8.4 (Chester 1990). Es un buen electrólito y puede causar corrosión galvánica y corrosión por agrietamiento. El ión cloruro ejerce una fuerte influencia en la corrosión atmosférica del cobre (Feliu y Morcillo 1982). Migra a través de la película quebrada hacia la región de más alta tensión. El ión cloruro entonces actúa para quebrar esta película, concediendo de este modo, la disolución del metal (Rozenfeld 1973).

Según Berukshtis y Klark (1966), el cobre es más sensible a la presencia del ión cloruro que el acero dulce. Estos autores encuentran que en una atmósfera marina, la corrosión del cobre se multiplica por 3.7 mientras que la del acero lo hace sólo por 1.2, respecto a la de una atmósfera rural del interior.

Si se desea leer acerca del efecto de la contaminación atmosférica por H₂S sobre los metales ver el Apéndice A.

3.4 TECNICAS 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 periodos 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, que a continuación se describen brevemente (Morcillo y Feliu 1993).

3.4.1 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 periodo de tiempo considerado; la velocidad de corrosión se obtiene mediante la ecuación:

$$R_{corr} = \frac{W_i - W_f}{\rho A t} \dots\dots\dots(3.39)$$

en donde:

R_{corr} :	velocidad de corrosión (mm/año)
W_i :	peso inicial (mg)
W_f :	peso final (mg)
ρ :	densidad del material (mg/mm^3)
A :	área de exposición (mm^2)
t :	tiempo de exposición (años)

Esta técnica de pérdida de peso es la más 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.

La 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 (Morcillo y Feliu 1993).

3.4.2 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

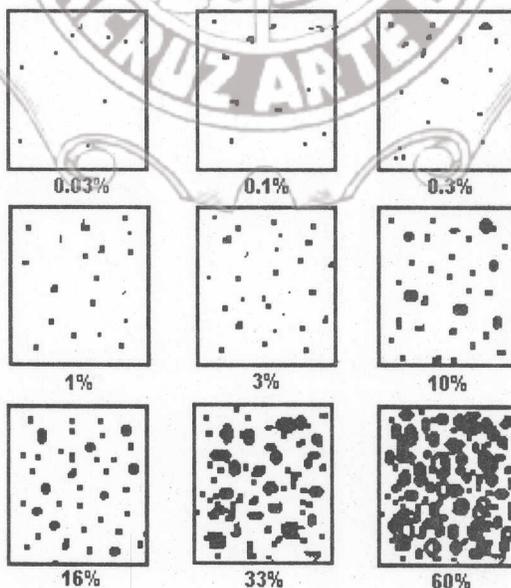


Figura 3.7 Escala de corrosión en función de la superficie oxidada.

información. La inspección permite comparar con probetas estándar para establecer un escalado de resultados, ver figura 3.7, (Morcillo y Feliu 1993).

3.4.3 Rayos X

Es 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 su composición elemental (Morcillo y Feliu 1993).

Otras técnicas para la evaluación de la corrosión son las llamadas *Técnicas Electroquímicas* (Apéndice B) las cuales 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.

CAPITULO IV

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La corrosión atmosférica es una de las formas más comunes de deterioro de los materiales, los que expuestos a la intemperie, con el tiempo, quedan dañados más o menos severamente, según la naturaleza de los mismos y las características del medio (Feliu y Morcillo 1982).

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, Petróleos Mexicanos y el Instituto de Investigaciones Eléctricas de Cuernavaca, Mor., se realizó un estudio que proporcionó resultados a corto plazo con una duración de seis meses (junio 1994-diciembre 1994); periodo durante el cual fueron expuestas varias probetas metálicas a la acción de la atmósfera para la determinación de sus velocidades de corrosión. Con el objeto de calcular los niveles de dióxido de azufre y cloruro de sodio se utilizaron dispositivos cuya renovación fue mensual.

Se expone la planificación del estudio de la agresividad atmosférica en el estado de Tabasco y se presentan las técnicas utilizadas 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.

4.1 SISTEMATIZACION DE LA INFORMACION RECADADA EN LOS ESTUDIOS ANTERIORES

Para evaluar la concentración de SO_2 en áreas aledañas al complejo petroquímico Cd. Pemex, anteriormente al estudio se habían ubicado treinta puntos de muestreo en el estado de Tabasco. Lo anterior fue realizado por la Gerencia de Seguridad Industrial y Protección Ambiental utilizando el método de West-Gaeke, que proporciona la concentración atmosférica obtenida en mediciones puntuales durante diferentes horas al día (Reportes de la Gerencia de Seguridad Industrial y Protección Ambiental, Pemex 1992) y el método de platos de sulfatación (que proporciona la concentración promedio mensual). No fue posible comparar los valores obtenidos por estas dos técnicas ya que los periodos de muestreo fueron diferentes.

El método de West-Gaeke (Reportes de la Gerencia de Seguridad Industrial y Protección Ambiental, Pemex 1992) consiste en la colección por burbujeo y determinación colorimétrica del SO_2 presente en la atmósfera, aplicable para la determinación en un rango de 0.01 - 0.4 ppm de SO_2 . El SO_2 es fijado en una solución de tetracloromercurato de potasio o sodio, para formar un complejo de biclorosulfitomercurato, el cual una vez formado es estable en presencia de fuertes oxidantes como son el ozono y los óxidos de nitrógeno.

La solución que contiene el complejo se trata primeramente con ácido sulfámico para destruir el anión nitrito formado por absorción de óxidos de nitrógeno, presentes en la atmósfera, posteriormente se trata con una solución de formaldehído y pararosanilina que con el anión bisulfito, reacciona para formar la coloración intensa de la pararosanilina ácida metilsulfónica, el cual presenta un máximo de absorción de luz a 548 nm y a un pH de 1.6 (Reportes de la Gerencia de Seguridad Industrial y Protección Ambiental, Pemex 1992). El método de los platos de sulfatación es descrito más adelante en la sección 4.5.1.

Como parte de los estudios preliminares para la realización de este proyecto se decidió consultar los resultados obtenidos en dicho estudio. Las concentraciones obtenidas del dióxido de azufre (SO_2) fueron transformadas a velocidades de depositación y se eliminaron los valores de cero reportados, ya que éstos estaban incorrectos, debido a que había sido alcanzado el límite de detección de la técnica, pero esto no indicaba que no existiera contaminación en la atmósfera. Así que los promedios estadísticos obtenidos se desviaban de los valores reales.

En la tabla 4.1 se presentan los resultados de las concentraciones de SO_2 obtenidos después de dicho ajuste en los valores reportados pertenecientes a las zonas aledañas a las instalaciones de Petróleos Mexicanos. De acuerdo con los valores presentados en las tablas 3.5 y 4.1, los sitios indicados presentan una clasificación P_0 - P_1 (rural-urbano); excepto Bat. Iríde que presenta una clasificación P_2 (industrial), y C.P.Q. Cactus y Cab. Cunduacán que presentan una clasificación P_3 (excepcional).

4.2 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 (Morcillo y Feliu 1993). Esta idea conduce a la instalación de estaciones de ensayo que cubran el área bajo estudio, es decir, la región que se pretende caracterizar (Feliu y Morcillo 1982).

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 presentan los mapas de las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 donde se indican los tipos de clima en América, zonas de México y tipos de climas en Tabasco con su correspondiente clasificación simplificada de acuerdo a Köppen.

De aquí, se puede observar que al estado de Tabasco le corresponde, de manera general, una clasificación A, es decir, un clima cálido húmedo y subhúmedo (García 1973) con una temperatura media mensual superior a 18°C. En el estado, el intervalo de precipitación pluvial varía de 1500mm en la costa a más de 3000mm en la subregión de la sierra. El estado se localiza sobre tres tipos de paisaje dominante: franja costera, planicie costera y lomeríos asociados con llanuras; éstos últimos en el sur y sureste de la entidad.

Por otra parte, también es importante conocer cuales son las posibles instalaciones generadoras de contaminantes atmosféricos y su ubicación. Las fuentes potenciales de emisión de gases corrosivos en el ámbito de la Subdirección Pemex Exploración y Producción (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 (Uruchurtu 1995a).



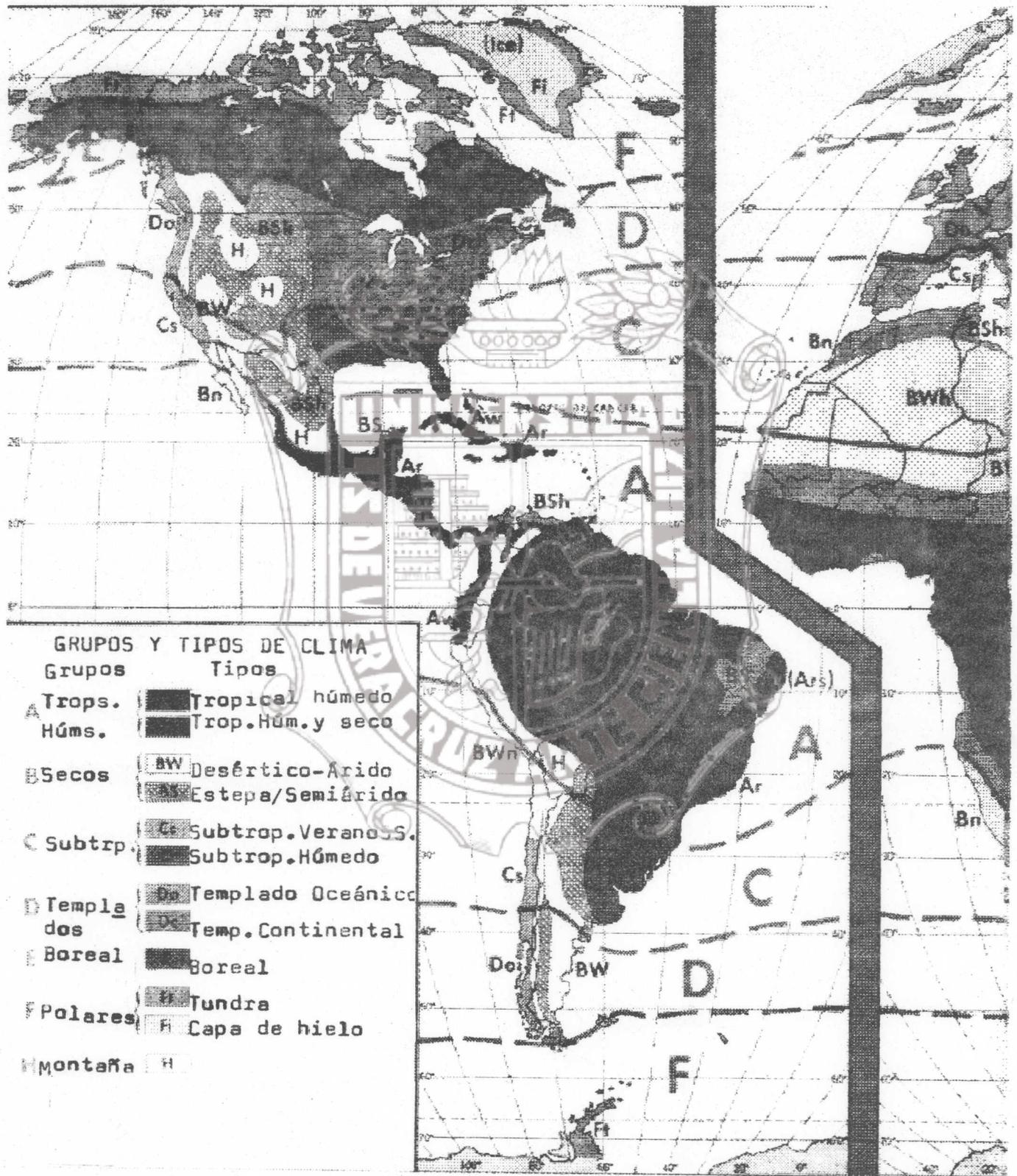


Figura 4.1 Clasificación Köppen de América.

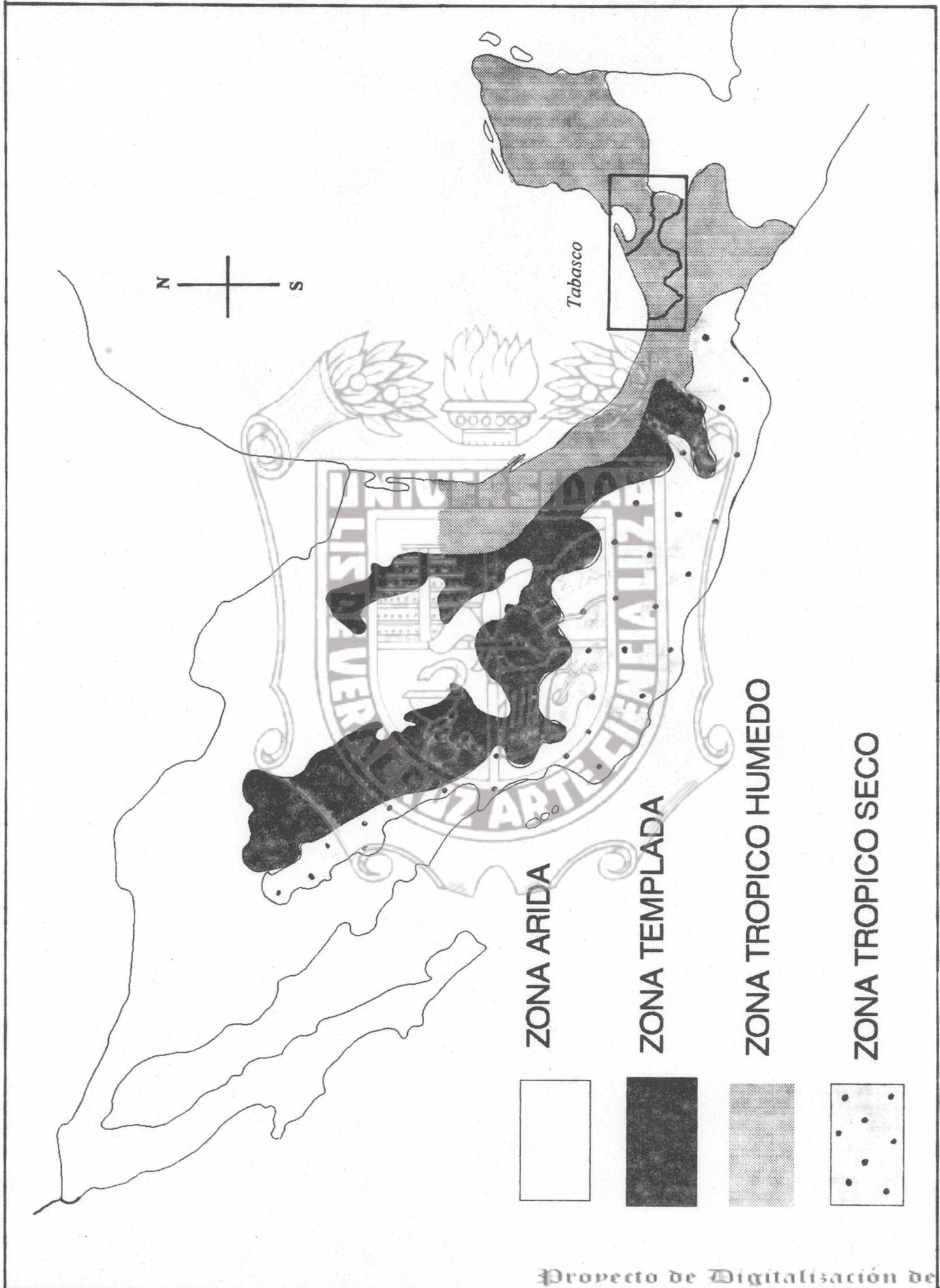


Figura 4.2 Mapa de zonas de México

TIPOS DE CLIMAS SEGUN KÖPPEN

Modificado por E. García

-  TIPOS CALIDOS HUMEDOS CON LLUVIAS TODO EL AÑO, Af(m)
-  TIPOS CALIDOS HUMEDOS CON ABUNDANTES LLUVIAS EN VERANO, Am(m)
-  TIPOS CALIDOS SUBHUMEDOS CON LLUVIAS EN VERANO, Aw_s(X¹)

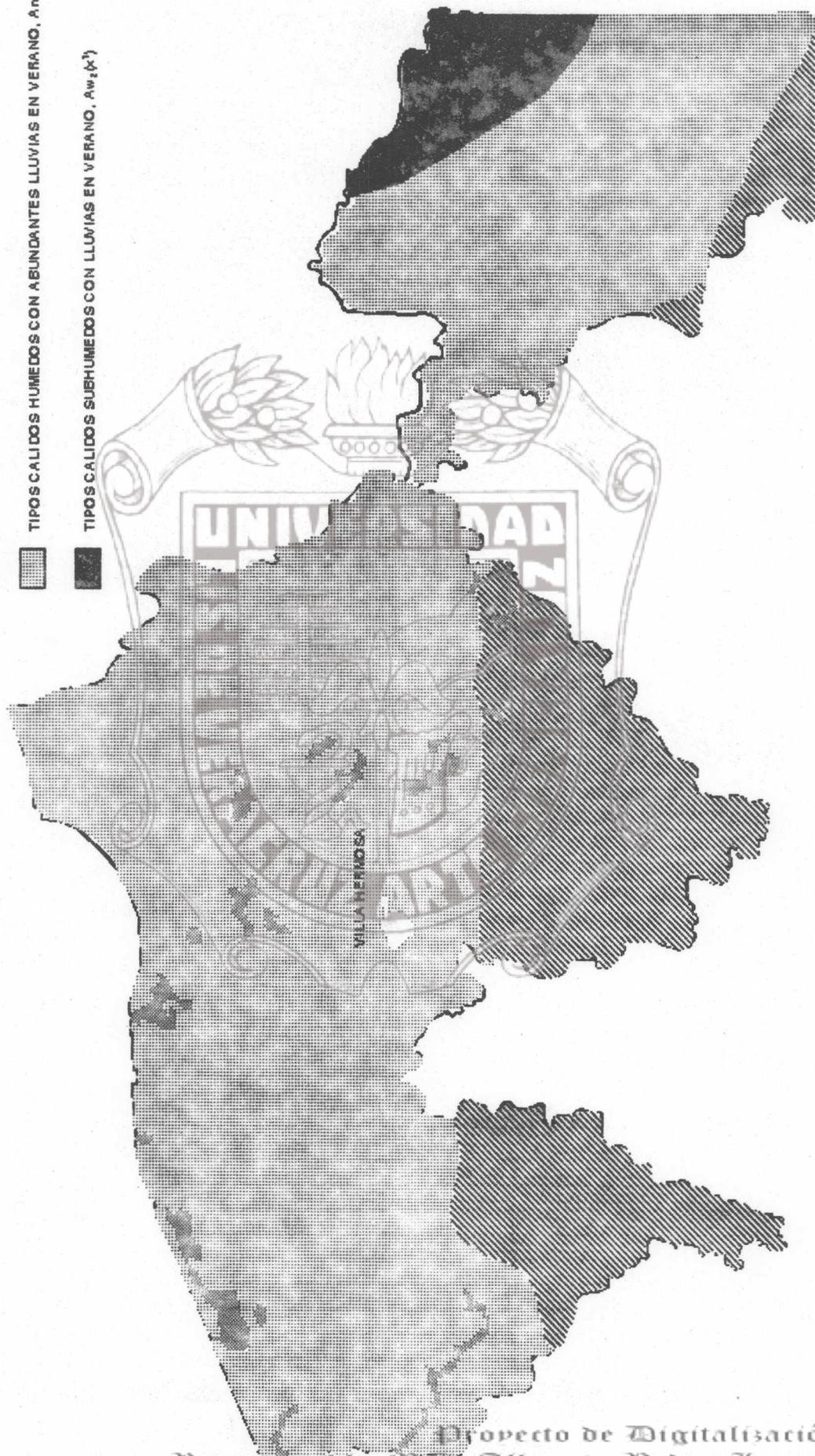


Figura 4.3 Tipos de climas en el estado de Tabasco

Tabla 4.1 Estudios previos de concentración de SO_2 en zonas aledañas a instalaciones de Pemex.

Area de estudio	Platos de sulfatación		West-Gaeke	
	Promedio (ppm)	Promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Promedio (ppm)	Promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
BATERIA JUJO	-----	-----	0.003	8.62
T.M.DOS BOCAS	-----	-----	0.020	52.24
C.P.CDAD.PEMEX	0.008	21.87	0.024	65.04
C.P.CACTUS	0.043	112.84	0.024	62.69
C.P.NUEVO PEMEX	0.006	15.98	0.008	23.03
CAMPO SAMARIA	0.013	36.02	-----	-----
BATERIA AGAVE	0.007	20.63	-----	-----
BATERIA GIRALDAS	0.012	33.69	-----	-----
BATERIA PAREDON	0.008	21.68	-----	-----
B.CARDENAS NORTE	0.004	11.75	-----	-----
B.IRIDE-CUNDUACAN- CENTRAL	0.019	49.89	-----	-----
ALMAC.BOMBEO				
C.CAPARROSO Y PIJJE	0.002	7.44	-----	-----
BATERIA OXIACAQUE	0.006	17.24	-----	-----
CAB CUNDUACAN	0.038	99.91	-----	-----
CAMPO LUNA	0.004	11.75	-----	-----
B.CHIAPAS	0.005	13.06	-----	-----
B.ARTESA	0.002	7.18	-----	-----
B.SITIO GRANDE	0.003	10.10	-----	-----
B.CACTUS II	0.007	19.59	-----	-----
B.SUNUAPA	0.002	6.08	-----	-----

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 (Uruchurtu 1995a).

En la actualidad, las áreas más conflictivas por reclamaciones de corrosión en alambres de púas y láminas de cinc se concentran alrededor de las baterías Samaria, Agave y Cunduacán, cubriendo áreas de los municipios de Centro, Jalapa y Cunduacán, respectivamente (Uruchurtu

1995a).

Para la realización del proyecto, el estado fue dividido en seis regiones o focos emisores y tres de control (figura 4.4); cada una de éstas posee varios sitios de medición (estaciones de ensayo o de muestreo) ubicados a diferentes distancias y puntos cardinales respecto al foco emisor.

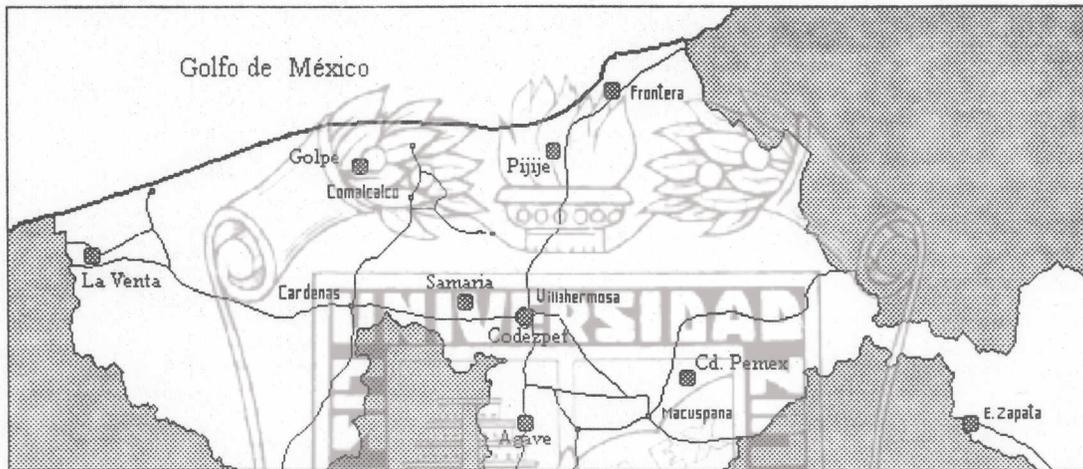


Figura 4.4 Estado de Tabasco dividido en seis regiones para la determinación de contaminantes y tres regiones de control.

Para determinar los focos emisores, se consideraron diferentes efectos:

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

y los controles:

- rural: Emiliano Zapata
- urbana: la Codezpet (Comisión para el Desarrollo de las Zonas Petroleras del Estado de Tabasco)
- marina : Frontera

En la tabla 4.2 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 el montaje de las estaciones de ensayo en los sitios seleccionados, se obtuvieron las autorizaciones necesarias, las facilidades para el acceso a las instalaciones y protección para el equipo tratando así de evitar la pérdida de las muestras y por tanto de la información.

Tabla 4.2 Zonas de estudio y estaciones de muestreo

Foco emisor y número de estación de muestreo.	Ubicación	Distancia en km.
C.P.Q.CD. PEMEX		
1. Cdad. Pemex.	Foco Emisor	
2. J. Colomo	Norte	8 km.
3. Aquiles Serdán	Sur	8 km.
4. Vernet	Oeste	9 km.
5. Belén	Suroeste	18 km.
GOLPE-TUPILCO-CASTARRICAL		
6. El Golpe	Foco Emisor	
7. Carlos Greene	Sur	10 km.
8. Tecolutilla	Sureste	11 km.
9. Puerto Ceiba	Norte	30 km
PIIJE		
10. Pijje	Foco Emisor	
11. V. Guerrero	Oeste	8 km.
12. Simón Sarlat	Sur	6 km.
13. Tabasquillo	Este	10 km.
U.P.LA VENTA		
14. La U.P. La Venta	Foco Emisor	
15. B. La Venta	Sur	4 km
16. R. Tonalá (E. Migración)	Oeste	5 km
17. Zona Arqueológica	Norte	3 km
18. Factoría Agua Dulce	Oeste	11 km
AGAVE		
19. B. Agave	Foco Emisor	
20. UJAT	Oeste	5 km
21. M. Pedrero	Sur	4 km
22. Hueso de Puerco	Norte	4 km
SAMARIA-IRIDE-CUNDUACAN.		
23. B. Samaria II	Foco Emisor	
24. P. Inyección A.S.	Sur	2 km
25. Archivo Muerto	Suroeste	5 km
26. E. Compresión II	Oeste	10 km
27. CAB. Cunduacán	Norte	8 km
28. Cár. (La Parisina).	Oeste	30 km
CONTROL		
29. PEP. Frontera	Control Marina	-----
30. P.E. Zapata	Control Rural	-----
31. Of. Codezpet.	Control Urbana	-----

Las figuras de la 4.5 a la 4.10, muestran la localización geográfica de las estaciones de muestreo en cada una de las zonas de estudio según lo mencionado en la tabla anterior.

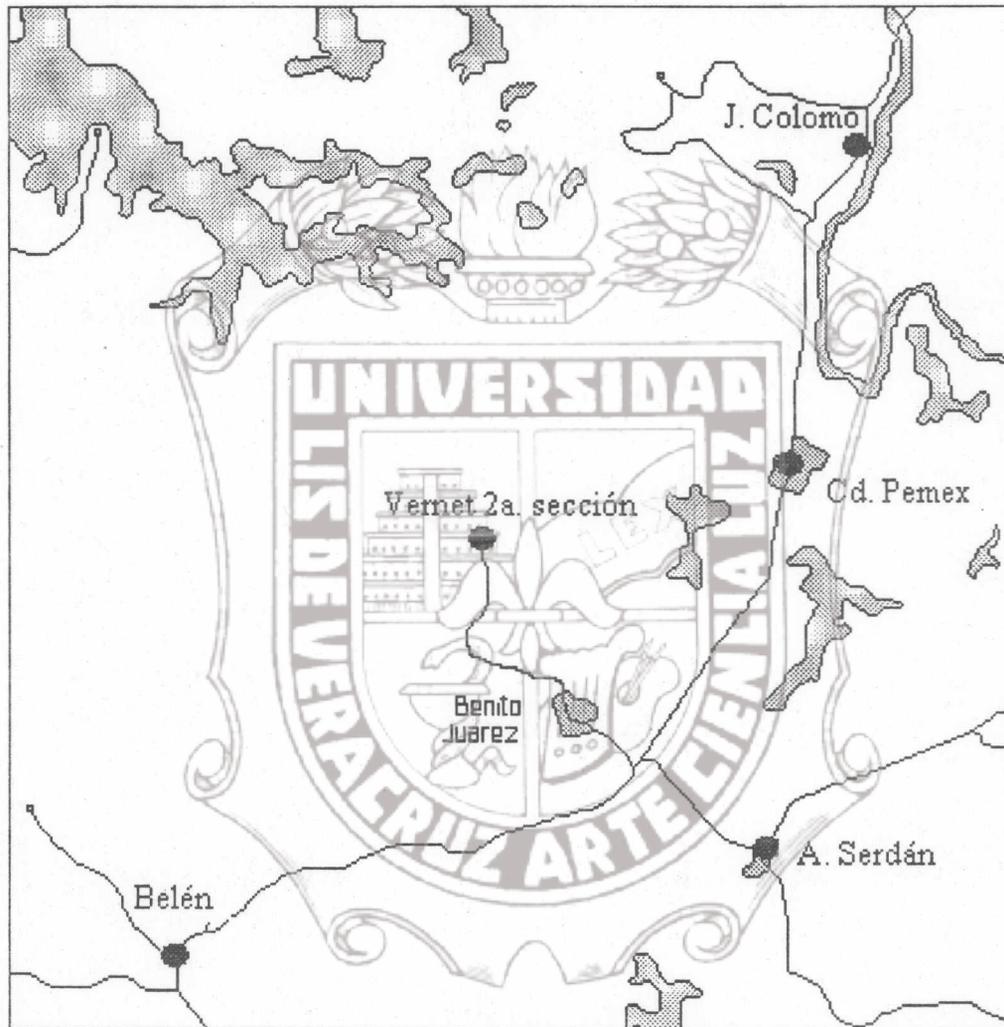


Figura 4.5 Estaciones de muestreo pertenecientes a la zona del C.P.Q. Cd. Pemex.

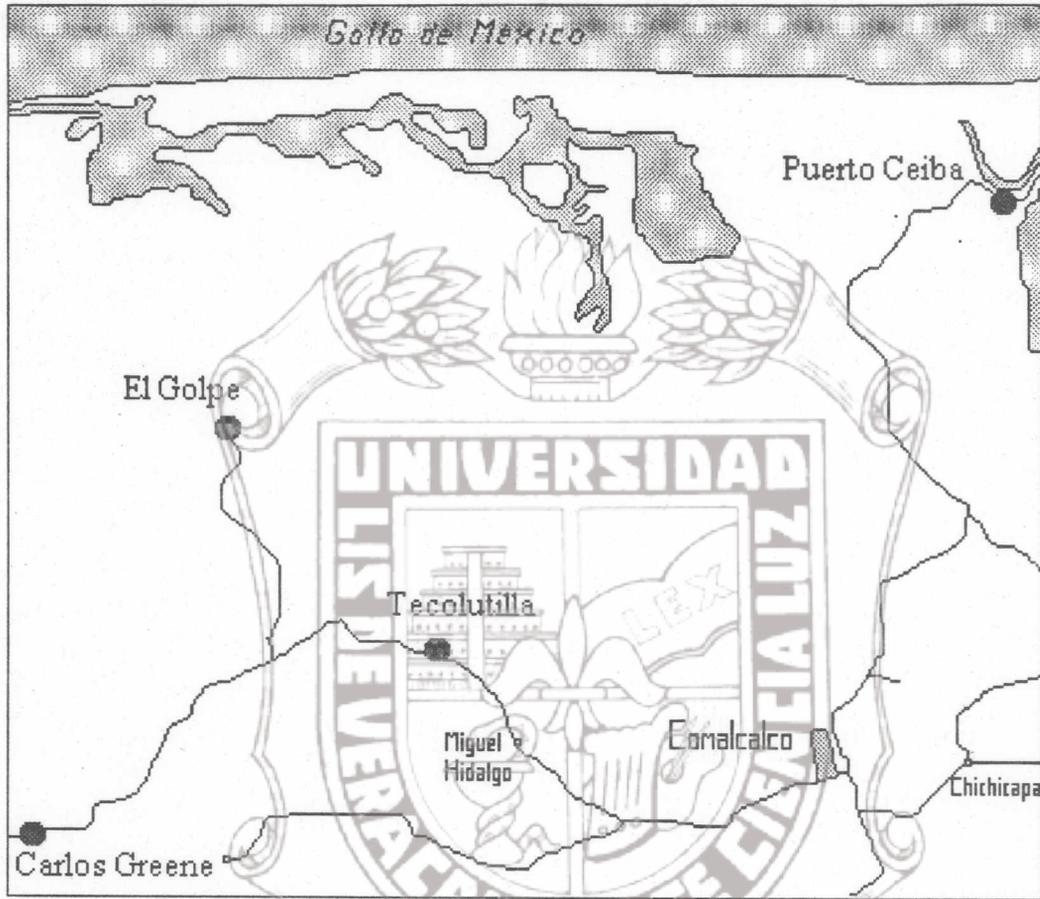


Figura 4.6 Estaciones de muestreo pertenecientes a la zona de la Batería Golpe-Tupilco-Castarrical.

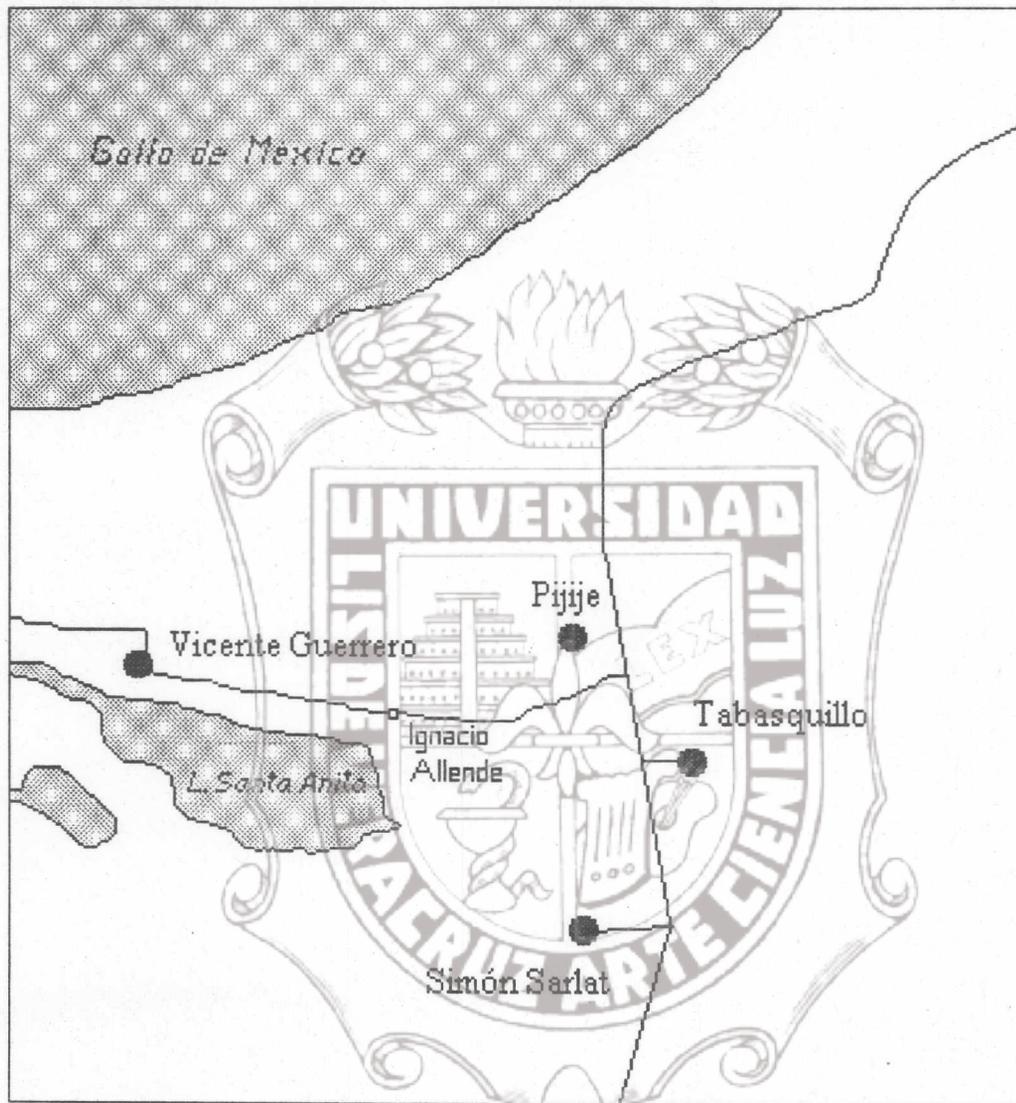


Figura 4.7 Estaciones de muestreo pertenecientes a la zona de Pijije.

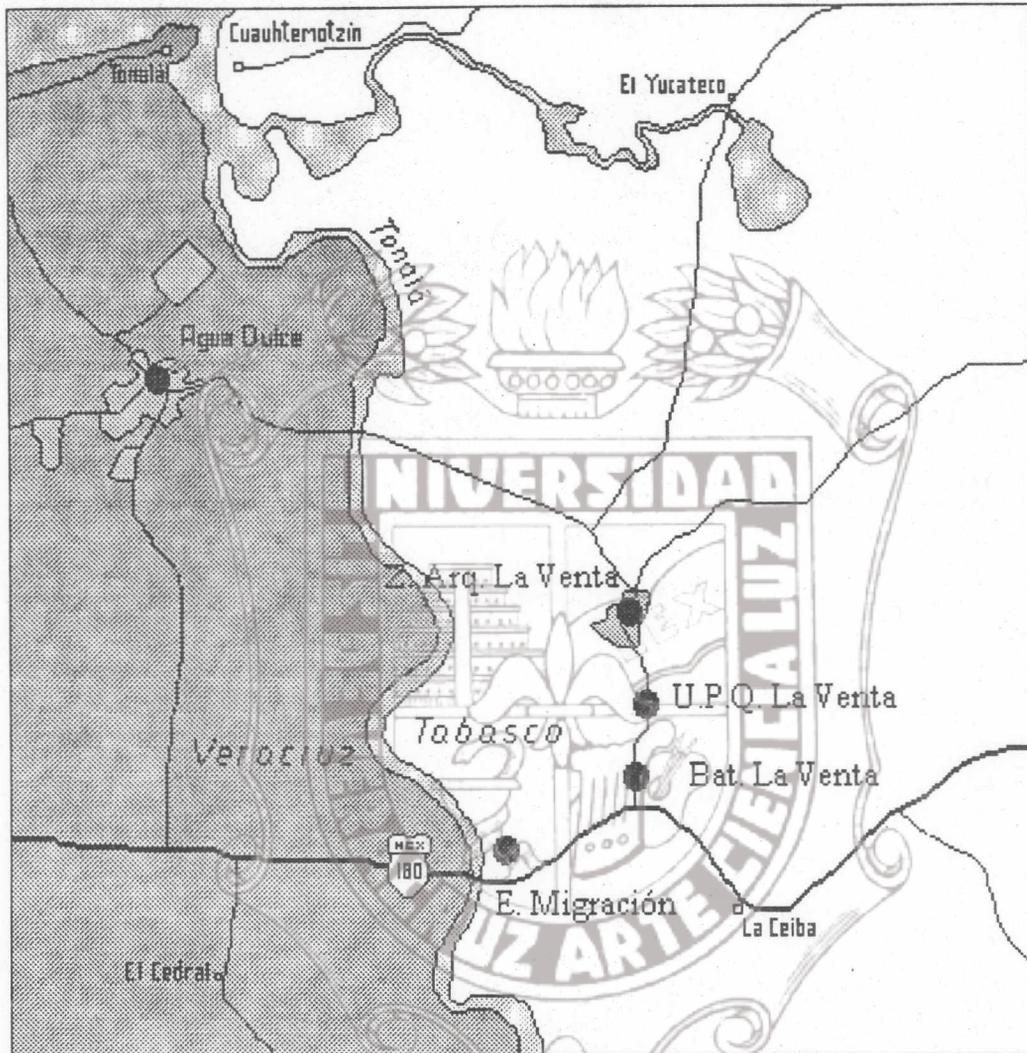


Figura 4.8 Estaciones de muestreo pertenecientes a la zona de la U. P. Q. La Venta.

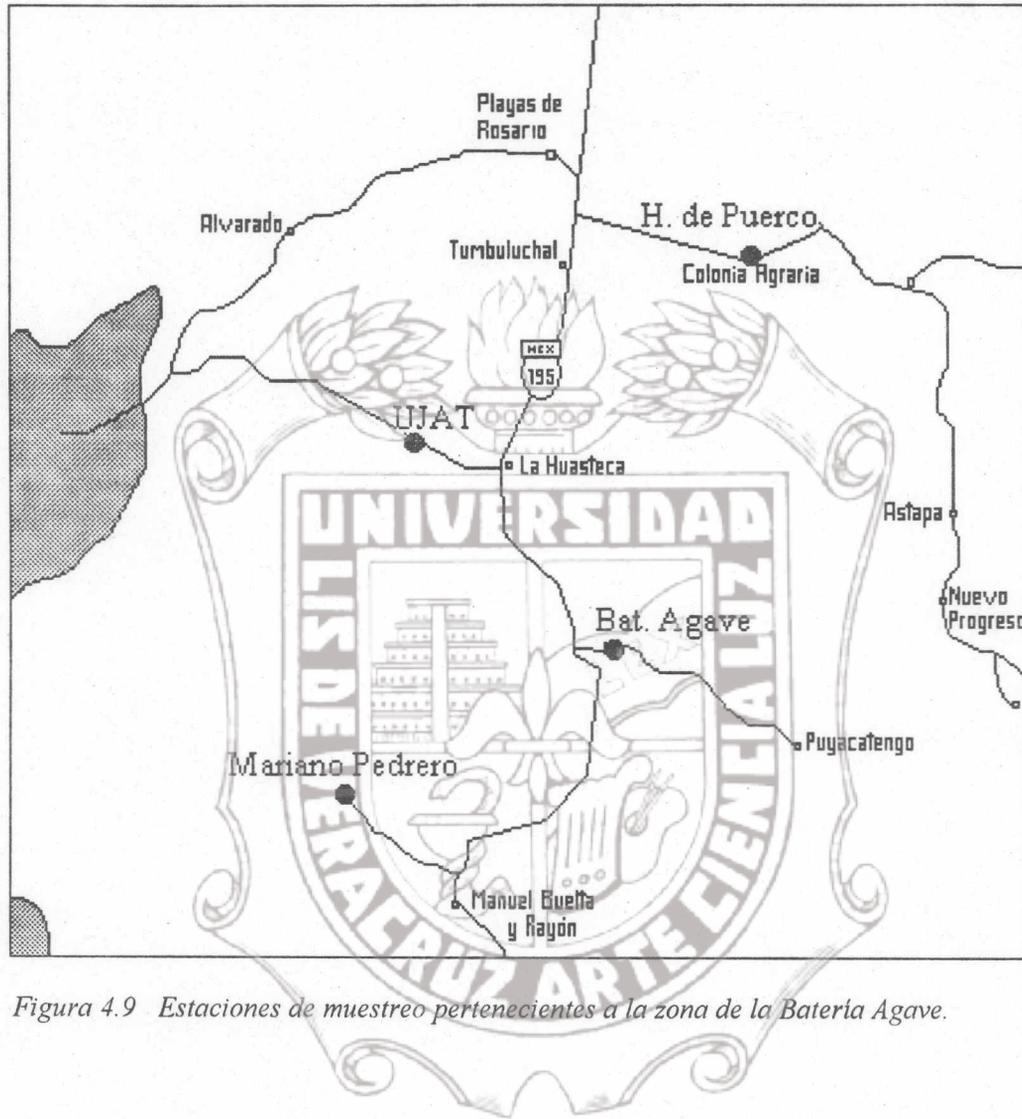


Figura 4.9 Estaciones de muestreo pertenecientes a la zona de la Bateria Agave.

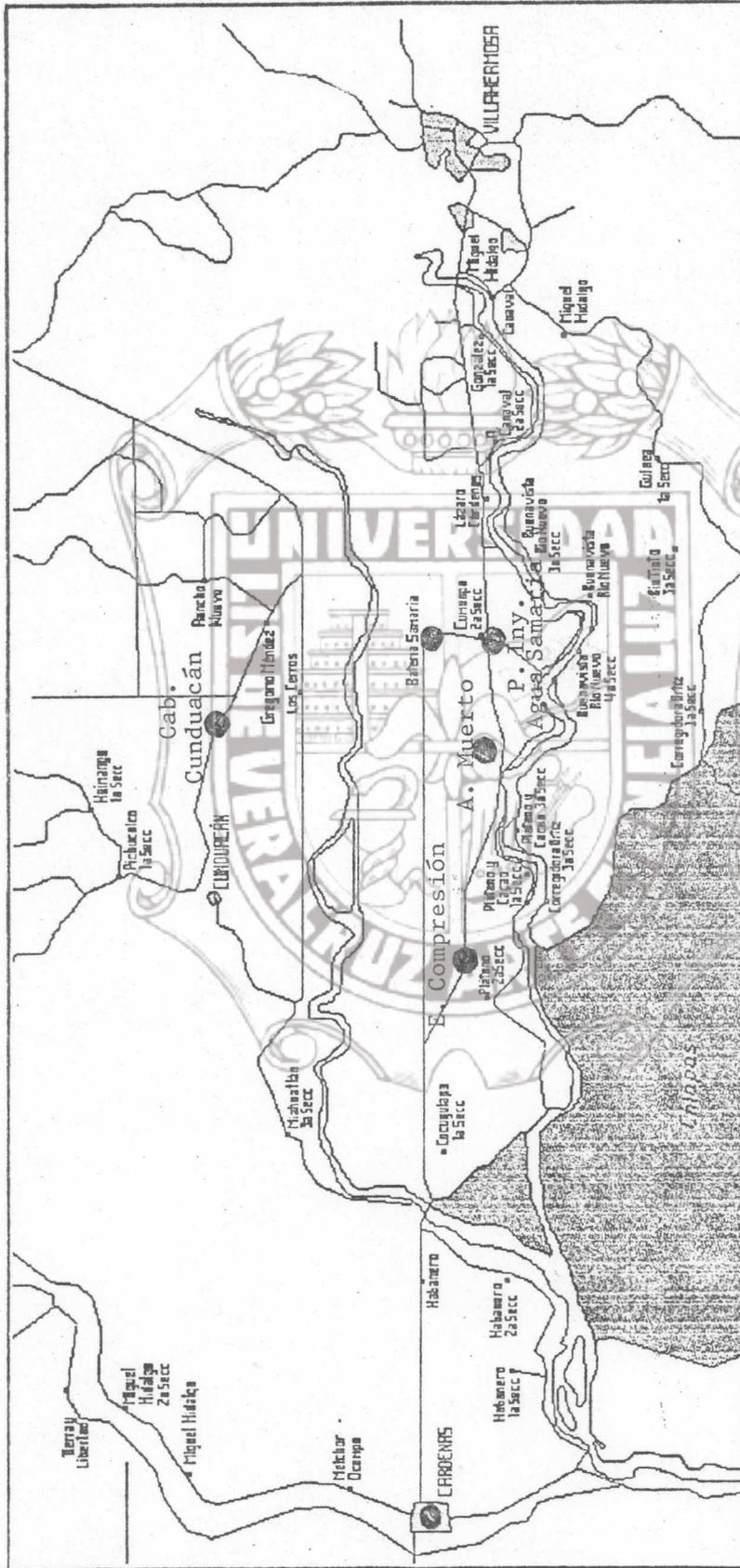


Figura 4.10 Estaciones de muestreo pertenecientes a la zona de Bateria Samaria.

4.3 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 de acuerdo a la norma (Morcillo y Felio 1993).

Los bastidores o pupitres utilizados en este estudio fueron similares al tipo que se muestra en la figura 4.11, los cuales fueron contruidos 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 los pupitres de las estaciones de la zona costera, se colocó un aditamento adicional 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 (instalaciones de Petróleos Mexicanos, Centros de Salud, casas particulares) para evitar que algunas estructuras o la vegetación existente sobre el terreno afectaran a los materiales expuestos y su exposición al aire libre. Todos los pupitres fueron orientados hacia el sur según lo establecido en la norma internacional ISO 8565 (1992).*

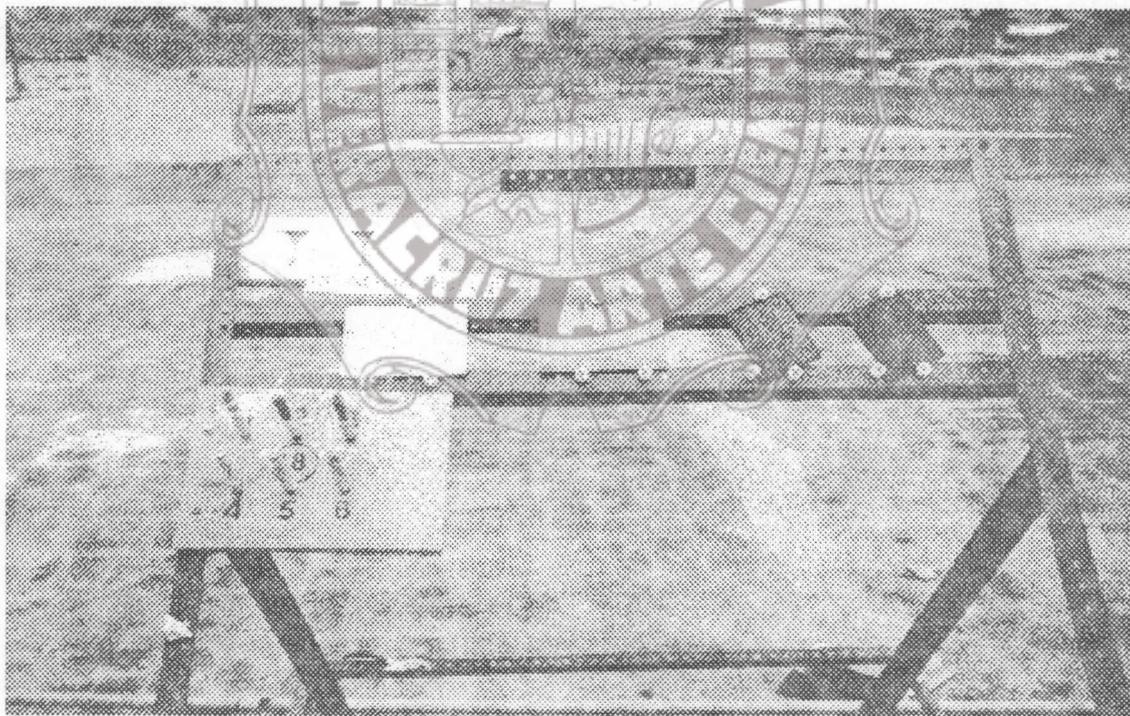


Figura 4.11 Pupitre utilizado para el muestreo atmosférico que muestra la exposición de las probetas metálicas y de los platos de sulfatación.

* NOTA: La tabla con tornillos que se observa en el pupitre de la figura 4.11, corresponde a un estudio desarrollado paralelamente por el Instituto Mexicano de Investigaciones de la Corrosión (IMICORR).

4.4 RECOPIACION DE DATOS METEOROLOGICOS

Como se mencionó, 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 estos datos fueron proporcionados a través de reportes de Petróleos Mexicanos (1992) obtenidos de una estación meteorológica perteneciente al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) ubicada en Ciudad Pemex, así como de 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 formato presentado en la figura 4.12.

4.5 PREPARACION DE MUESTRAS

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

4.5.1 Medición del dióxido de azufre atmosférico (Método de los 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 (1992), utilizando platos de sulfatación:

Preparación de los 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
8	Papel filtro Whatman núm. 2 (9.0 cm de diámetro)
	Acetona

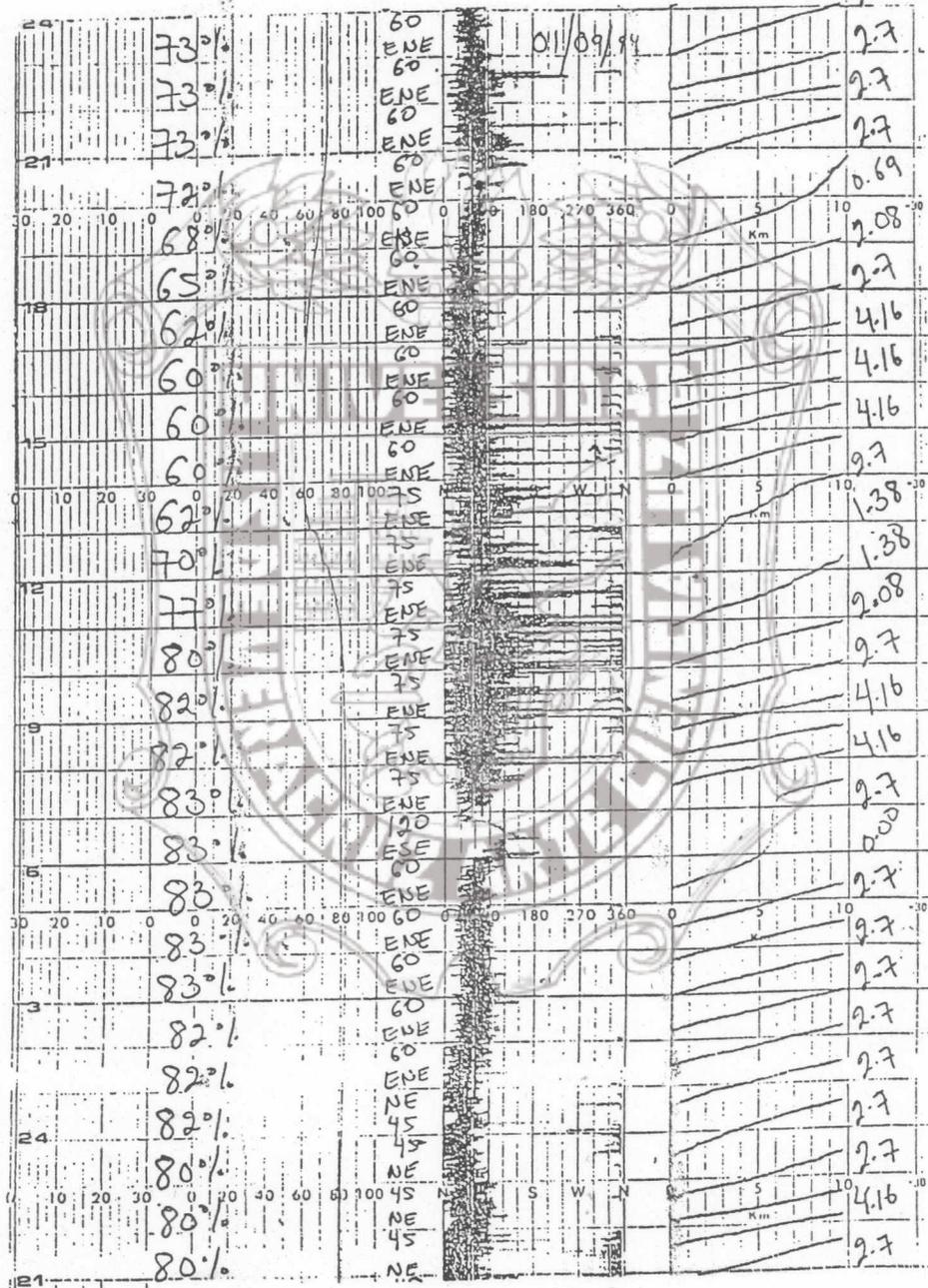


Figura 4.12 Formato de registro de datos meteorológicos.

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 apartaron 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: 5 platos testigos y 3 platos por estación. 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 económico (González 1984).

4.5.2 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 (1992), utilizando el método de la candela húmeda:

Preparación de mechas para la captación de cloruros:

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. 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 muestreo: Frontera, Pijije y Puerto Ceiba, debido a que se localizan en regiones cercanas a la costa, ya que la concentración de cloruros disminuye en función de la distancia a ella.

La figura 4.13 muestra los dispositivos utilizados para capturar el dióxido de azufre y los cloruros atmosféricos.

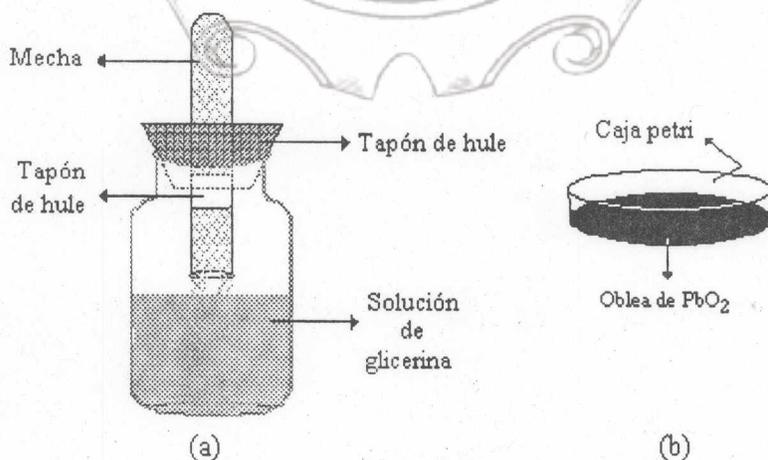


Figura 4.13 Dispositivos para medición de contaminantes, (a) candela húmeda, (b) plato de sulfatación

4.6 ANALISIS DE LAS MUESTRAS

A continuación se describe la técnica aplicada para la determinación de las concentraciones de SO_2 y de cloruros en los platos de sulfatación y candelas húmedas respectivamente al final de su periodo de exposición.

4.6.1 Determinación de SO_2

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). La determinación del contenido de sulfatos en los platos de sulfatación se debe realizar utilizando una técnica de análisis cuantitativo. El método empleado para realizar esta determinación es conocido como *método turbidimétrico*, establecido en la norma ISO 9225 (1992).

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*.

4.6.1.1 Preparación de la curva de calibración

Reactivos

Cloruro de Bario (BaCl_2)	3-5g
Agua destilada	2 lts.
Sulfato de sodio (Na_2SO_4)	0.1479g
Solución reforzadora:	
Alcohol etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)	100ml
Glicerina ($\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$)	50ml
Cloruro de sodio (NaCl)	75g
Ácido clorhídrico (HCl)	80ml (36-38%)

Equipo

Espectrofotómetro
pHmetro
Balanza analítica
Parrilla eléctrica

Material

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

Procedimiento

* Preparación de la solución reforzadora

1. En un vaso de precipitados (1000ml) se colocaron 300ml de agua destilada
2. Se agregaron 75g de cloruro de sodio, agitándose hasta su disolución.
3. Posteriormente se añadieron 100ml de alcohol etílico y se continuó agitando.
4. A esta solución se agregó el ácido clorhídrico.
5. Finalmente, se añadieron los 50ml 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 100ppm de sulfatos en los matraces aforados de 100ml.
2. El espectrofotómetro se ajustó a 420 nm de longitud de onda y se encendió de 30 a 60 minutos antes de realizar las mediciones para su calentamiento y estabilización a cero de transmitancia.
3. Se prepararon 250ml de agua destilada adicionándole solución reforzadora hasta ajustar al pH de trabajo (pH 3.0).
4. Para la calibración del espectrofotómetro, a 20ml del agua destilada preparada se le agregaron 0.3g 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 10ml 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 20ml con el agua destilada anteriormente preparada.
7. A cada nueva solución se añadió 0.3g de cloruro de bario, se agitó y fue medida 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, (figura 5.1).

4.6.1.2 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 (proveniente del $BaCl_2$) y medido turbidimétricamente.

Reactivos (para análisis de aproximadamente 100 platos)

Carbonato de sodio (Na_2CO_3) 50g/lit

Agua destilada

Cloruro de bario

Solución reforzadora

30g

Equipo

Espectrofotómetro

Bomba de vacío

Parrilla eléctrica

Balanza analítica

Material

2 Cucharillas de metal

2 Pipetas graduadas 10ml

1 Pipeta graduada 1ml

1 Matraz aforado 1 lt

20 Vasos de precipitados 100ml

1 Matraz kitazato 500ml

1 Embudo de plástico (adecuado para el matraz kitazato)

2 Pizetas

2 Perillas

Recipientes de plástico 150ml

Matraces aforados 100ml

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 3h 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 250ml de agua destilada a pH 3.0 utilizando solución reforzadora.
8. Posteriormente, las pastas fueron filtradas añadiendo un poco de agua destilada normal para enjuagar los recipientes en los que se encontraban, sin que esta cantidad rebasara los 60 ml, y se aforaron a 100ml (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 20ml 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 0.3g 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 que aplicarles procedimientos especiales.

4.6.1.3 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 deposición de SO₂ en unidades de mg / m²-día a través de la siguiente fórmula (Aviles 1990) :

$$R = \left[\left(\frac{S_m - S_t}{At} \right) \left(\frac{64}{96} \right) \right] \dots\dots\dots (4.2)$$

en 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 m²)
- t: tiempo de exposición (días)
- (64/96) :factor de conversión de iones sulfato a iones sulfito.
- R: velocidad de deposición de SO₂ (mg / m²-día)

4.6.2 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 pH metro analógico y un electrodo de combinación de cloruros, por lo que fue necesario desarrollar una *curva de calibración*.

4.6.2.1 Preparación de la curva de calibración

Reactivos

Agua destilada

Solución ISA:

Nitrato de sodio (NaNO₃) 42.5g

Cloruro de sodio (NaCl) 0.5844g

Equipo

Balanza analítica

pHmetro analógico (Mod. 301)

Electrodo de combinación de cloruros

Material

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

* Calibración del pHmetro o potenciómetro

1. Se prepararon 100ml de una solución 0.1M de cloruro de sodio
2. La denominada solución ISA fue preparada con el nitrato de sodio y aforada a 100ml para obtener una concentración 5M.
3. En un vaso de precipitados de 150ml, se colocaron 100ml de agua destilada y 2ml 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 30min.
5. A la solución mencionada en el punto 3, se le agregó 1ml 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 10ml 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 $57 \pm 2mV$, 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 100ppm de cloruros en los matraces aforados de 100ml.
2. De cada solución fueron extraídos 50ml y les fue agregado 1ml 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*

* 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, (figura 5.2).

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

4.6.2.2 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 500ml |
| 1 | Matraz kitazato |
| 1 | Embudo de plástico (adecuado para el matraz kitazato) |
| 1 | Probeta 500ml |
| 1 | Pizeta |
| | Papel filtro Whatman num.2 (adecuado para el embudo de plástico) |
| 5 | Vasos de precipitados 150ml |

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 50ml de cada una de las soluciones expuestas al ambiente y se les agregó 1ml 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.

4.6.2.3 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 deposición de cloruros a través de las siguientes ecuaciones :

$$R = \frac{W - W_o}{At} \dots\dots\dots(4.3)$$

$$W = CV, \quad W_o = Co Vo \dots\dots\dots(4.4)$$

en donde :

- W : peso de cloruros en la mecha expuesta (mg)
- W_o: peso de cloruros en la mecha testigo (mg)
- C : concentración de cloruros en la mecha expuesta (mg / lt)
- Co : concentración de cloruros en la mecha testigo (mg / lt)
- V : volumen de la solución en la mecha expuesta (lt)
- Vo : 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)

4.7 METODOLOGIA PARA LA 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 G50-76 (1992) recomienda un tamaño de 10 x 15 cm² y un espesor mínimo de 0.75mm para que las muestras sean lo suficientemente rígidas.

4.7.1 Preparación de las probetas de ensayo

Los materiales utilizados para el estudio fueron: placas de acero con bajo contenido de carbón, pues sirve para representar el comportamiento frente a la corrosión de la mayoría de los aceros de construcción; placas de cobre, como material representativo de la familia de los metales no férreos, 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 fuente de las reclamaciones.

Las probetas de acero se utilizan para evaluar la velocidad de corrosión por el método de pérdida de peso, las de cobre para evaluar los productos de corrosión y determinar cuales elementos están presentes por medio de la técnica 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) o su grado de afectación.

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 durante el 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 (Morcillo y Feliu 1993).

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 abundante agua corriente y después con agua destilada, 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 con una lija de carburo de silicio núm. 1200.

Después de realizada la limpieza, cada probeta de acero fue medida con un vernier para determinar su área superficial. Posteriormente, a éstas probetas de acero y a las de cobre se les pesó en una balanza analítica con precisión de ± 0.0001 g.

Con lo anterior, se obtuvo un registro del área y del peso inicial de cada probeta de estos metales, ya que todas contaban con un número de identificación.

4.7.2 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 tratamiento que se explica a continuación.

4.7.2.1 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 en su superficie al término de la exposición.

La técnica de limpieza que se aplicó para probetas de este material se encuentra establecida en la norma ISO 9226 (1992) y se describe a continuación:

Reactivos

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

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 hexameten-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. Durante cada ciclo se practicó un cepillado en ambas caras de las probetas para eliminar los productos de corrosión. Al concluir cada ciclo de limpieza, las probetas se enjuagaban con agua corriente y con acetona para facilitar su secado; una vez secas se pesaron y registraron estos valores.
4. Al no existir diferencia de peso entre un baño y otro y no existir productos de corrosión en la superficie de las probetas, se consideró terminada su limpieza.

Como ejemplo, la norma ISO 8407 (1991) establece una relación entre la masa del material corroído y el número de ciclos de limpieza que se le aplican a las probetas.

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 4.14.

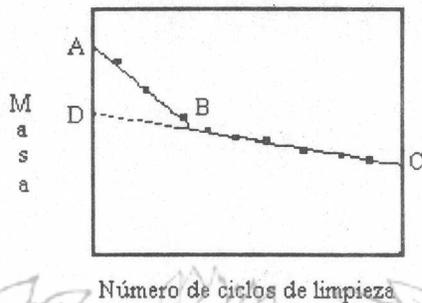


Figura 4.14 Masa de las probetas después de varios ciclos de limpieza.

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 y 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 (Norma ISO 9226 1992).

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

$$R = \frac{W_i - W_f}{\rho A t} \dots\dots\dots(4.5)$$

en donde :

- W_i: peso inicial (g)
- W_f: peso final (g)
- A : área de exposición (cm²)
- t : tiempo de exposición (años)
- ρ : densidad del acero, 7.86 g/cm³
- R : velocidad de corrosión (cm / año)

Se realizó inspección visual mensual en las placas de acero y se anotó el porcentaje de corrosión mensual observado sobre las superficies expuestas.

4.7.2.2 Probetas de cobre

Para la evaluación de la velocidad de corrosión en las probetas de cobre se aplicó el método gravimétrico de ganancia de peso, por lo que fue necesario realizarles una limpieza que eliminara polvo y residuos que pudieran presentar sobre su superficie.

La limpieza solamente consistió en un enjuague a cada probeta con agua destilada seguida de un secado perfecto empleando toallas de papel, fueron pesadas para conocer su peso final; esto debido a la necesidad de evaluar por rayos X los productos de corrosión del cobre. Con el peso inicial y final de cada probeta se determinó el porcentaje de ganancia de peso durante el tiempo de exposición.

4.7.2.3 Probetas de galvanizado

Para evaluar el ataque de la corrosión en las probetas de galvanizado se aplicó el método de inspección visual, por lo que durante el tiempo de exposición fueron fotografiadas mensualmente estas probetas 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 cinc.



CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSION

En el presente capítulo, se presentan los resultados obtenidos al aplicar la metodología descrita para la evaluación de la agresividad atmosférica, así como las clasificaciones, que de acuerdo a la norma ISO9223 (1992), se les asignó a las zonas donde se llevó a cabo el estudio.

5.1 IMPACTO AMBIENTAL DE LA AGRESIVIDAD ATMOSFERICA SOBRE LOS MATERIALES METALICOS 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.

Los datos meteorológicos obtenidos fueron considerados representativos para aplicarlos a Tabasco debido a la casi uniformidad climática que prevalece en todo el estado, (ver mapa de tipos de climas en el estado de Tabasco, figura 4.3).

La tabla 5.1. 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. De esta manera, se obtiene un total de 4466 horas anuales de tiempo de humectación y una humedad relativa media anual de 72% para el periodo de estudio considerado; lo que indica que los materiales metálicos son propensos al fenómeno de corrosión aún en ausencia de contaminantes (Feliu y Morcillo 1982).

La tabla 5.2 muestra los parámetros meteorológicos de cuatro zonas representativas de la climatología del estado. En esta tabla se puede observar que la clasificación de Köppen para el tipo de clima, es muy similar para todo Tabasco.

Tabla 5.1 Humedad relativa mensual media de Tabasco

Mes	Tiempo de humectación (hrs.) (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	78
PROMEDIO	372	72
TOTAL	4466	

Fuente: INEGI

De acuerdo a la clasificación del tiempo de humectación de la norma ISO 9223 (1992), Tabla 3.4, al estado de Tabasco, le corresponde una clasificación T₄.

Tabla 5.2 Parámetros meteorológicos en el estado de Tabasco

SITIO	Clasif. Köppen	Temp.Prom. (°C)			Hum.Rel.año Prom. Hrs.HR.		Precip. Media anual (mm)	Insolación Media anual (días)	No.días desp.año.
		Min.	Med.	Max.	(%)	t>0 °C HR>80%			
V.HERMOSA	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

Con lo anterior se deduce que la humedad relativa y el tiempo de humectación presentes, colaboran en el deterioro de los materiales y que aún en una atmósfera no contaminada éstos

Instituto de Ingeniería
Universidad Veracruzana

pueden sufrir de corrosión, obviamente menos acelerada que la que ocurre en presencia de contaminantes atmosféricos.

5.2 IMPACTO AMBIENTAL DE LA AGRESIVIDAD ATMOSFERICA SOBRE LOS MATERIALES METALICOS 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 al realizar la evaluación de la agresividad atmosférica de acuerdo a los parámetros de contaminación: niveles de SO_2 y cloruros, conforme a la metodología descrita en el capítulo IV.

5.2.1 Resultados obtenidos en las determinaciones de las velocidades de depositación de SO_2

Para el caso del dióxido de azufre los datos para la curva de calibración se presentan en la tabla 5.3 y la curva obtenida es mostrada en la figura 5.1.

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 presentado.

La tabla 5.4 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.

Con los datos anteriores fueron determinadas las velocidades de depositación de SO_2 en mg/m^2 día mediante la ecuación fórmula 4.2. Estos resultados son presentados en la tabla 5.5.

Tabla 5.3. Datos para la obtención de la curva de calibración para sulfatos.

ppm SO ₄	% transmitancia
10	97
20	90
30	82
40	75
50	67
60	58
70	50
80	46
90	41
100	37



Figura 5.1 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.

Tabla 5.4 Tiempo de exposición y valores de transmitancia de los platos de sulfatación.

Estación de muestreo	MES 1		MES 2		MES 3		MES 4		MES 5		MES 6		
	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	---	---	
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	95.5
	2	31	90	27	65	33	91	28	89	30	93	28	91.5
	3	---	27	66	33	90	28	88	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. Sarlat	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	

Tabla 5.4 (continuación)

Estación	MES 1		MES 2		MES 3		MES 4		MES 5		MES 6	
	días exp.	% tran	días exp.	% tran	días exp.	% tran	días exp.	% trans	días exp.	% tran	días exp.	% tran
13. Tabasquillo 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 Vta1	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	93	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
17. Zona Arq. 1	27	81	27	92	33	92	28	95	30	96	29	95
2	---	---	27	90	33	92	28	95	30	95	29	97
3	---	---	27	92	33	92	28	95	30	97	29	96
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	96	29	92
19. B. Agave 1	27	76	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	---	---	26	41	33	74	28	84	30	56	28	71
24. P. Inyec. A.S. 1	32	65	26	86	33	90	28	94	30	95	28	95
2	---	---	26	90	33	89	28	94	30	96	28	96
3	---	---	26	83	33	89	28	89	30	93	28	95
25. Arch. Muerto 1	32	80	26	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

Tabla 5.4 (continuación)

Estación de muestreo	MES 1		MES 2		MES 3		MES 4		MES 5		MES 6	
	días exp.	% tran	días exp.	% tran	días exp.	% tran	días exp.	% trans	días exp.	% tran	días exp.	% tran
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. 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

Tabla 5.5 Depositación de SO₂ (mg/m² día).

Estación	Mes 1	Mes 2	Mes 3	Mes 4	Mes 5	Mes 6	Promedio Total
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	8.05	10.35	18.32
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
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
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	15.36	9.50	7.79	13.15

Instituto de Ingeniería
Universidad Veracruzana

Tabla 5.5 (continuación)

Estación	Mes 1	Mes 2	Mes 3	Mes 4	Mes 5	Mes 6	Promedio Total
Belén							
1	12.94	1.73	9.41	10.63	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
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
C.Greene							
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.	13.37	11.04	8.89	7.80	9.21	8.06	9.728
Tecolutilla							
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	8.06	9.50
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	10.90
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	12.22
V.Guerrero							
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	-----	11.46
S.Sarlat							
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	8.08	8.83
Tabasquillo							
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	5.96

Tabla 5.5 (continuación)

Estación	Mes 1	Mes 2	Mes 3	Mes 4	Mes 5	Mes 6	Promedio Total
P.LaVenta							
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	11.37
La Venta							
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	9.02	9.90
R.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
Z. 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	-----	8.83	7.94	7.24	6.07	6.94	
prom.	18.80	9.43	7.94	7.24	6.49	6.94	9.47
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
B.Agave							
1	121.20	117.28	23.20	61.77	86.41	82.29	
2	-----	93.86	29.03	51.55	83.87	83.38	
3	-----	101.47	35.40	51.55	72.88	86.71	
prom.	121.20	104.20	29.21	54.96	81.05	84.13	79.13
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
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
H.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	9.38

Tabla 5.5 (continuación)

Estación	Mes 1	Mes 2	Mes 3	Mes 4	Mes 5	Mes 6	Promedio Total
B.Samaria							
1	253.00	206.56	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.	305.81	295.52	179.14	97.25	207.01	149.94	205.77
P.Inyección							
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	9.51	8.06	7.79	13.49
A.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
E.Comp.							
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	7.94	11.70
Cunducán							
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	-----	12.92	7.94	-----	-----	14.30	
prom.	42.64	13.23	7.94	23.30	5.65	12.15	17.49
Cárdenas							
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
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	13.80	
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
E.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
Codezpet							
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

Los espacios con líneas (tabla 5.5), representan muestras extraviadas.

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. Los promedios totales de cada una de las estaciones, son presentados gráficamente en función de sus distancias a los focos emisores en la figura 5.12.

5.2.2 Resultados obtenidos en las determinaciones de las velocidades de depositación de cloruros

En el caso de los cloruros, los datos para la curva de calibración son presentados en la tabla 5.6. y la curva obtenida se muestra en la figura 5.2.

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

Tabla 5.6. Datos para la obtención de la curva de calibración para cloruros

ppm Cl ⁻	Respuesta en voltaje (mV)
10	5.7
20	17.1
30	22.8
40	28.5
50	38.2
60	40.0
70	45.7
80	51.4
90	57.1
100	65.7

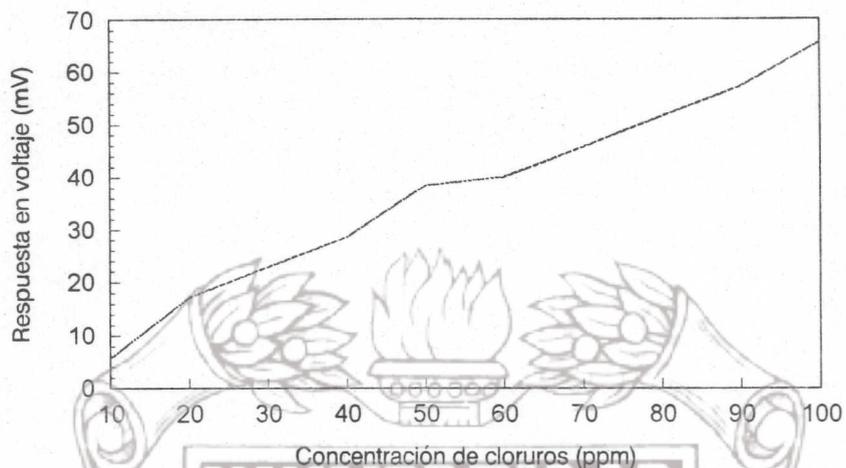


Figura 5.2 Curva de calibración para cloruros.

Tabla 5.7. (A) Y (B) Tiempo de exposición, volumen de las soluciones y valores de respuesta en voltaje de las candelas húmedas

(A)

		Testigo			9. Puerto Ceiba			10. PIJJE		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
MES 1	DE	0	0	0	30	30	30	31	31	31
	VS.	250	250	250	225	175	215	255	290	175
	mV	5.71	0	0	51.42	45.714	51.42	62.85	57.14	62.85
MES 2	DE	0	0	---	26	26	26	26	26	26
	VS.	250	250	---	170	220	165	300	270	280
	mV	10.28	10.28	---	54.28	45.714	60.00	40.00	51.42	42.85
MES 3	DE	0	0	0	34	34	34	34	34	34
	VS.	250	250	250	190	220	160	225	305	165
	mV	0	5.71	0	57.14	57.142	62.85	34.28	40.00	34.28
MES 4	DE	0	0	0	28	28	28	28	28	28
	VS.	250	250	250	210	260	305	420	330	330
	mV	0	11.42	5.7142	51.42	57.142	57.14	57.14	45.71	45.71
MES 5	DE	0	0	0	30	30	30	30	30	30
	VS.	250	250	250	120	115	150	215	180	210
	mV	5.71	5.71	8.5714	51.42	57.142	45.71	28.57	34.28	34.28
MES 6	DE	0	0	0	27	27	27	26	26	26
	VS.	250	250	250	165	220	230	275	290	320
	mV	5.71	5.71	5.7142	45.71	57.142	54.28	45.71	42.85	34.28

NOTA: En esta parte de la tabla, fue necesario utilizar las abreviaciones DE que representa a los días de exposición de las muestras y VS al volumen de la solución.

(B)

29. FRONTERA				
		1	2	3
	Días Exp.	31	31	31
MES 1	Vol. Sol.	165	245	250
	mV	62.85	62.85	62.57
	Días Exp.	26	26	26
MES 2	Vol.Sol.	190	260	245
	mV	40.00	34.28	37.14
	Días Exp.	34	34	34
MES 3	Vol.Sol.	280	230	280
	mV	45.71	45.71	45.71
	Días Exp.	28	28	28
MES 4	Vol.Sol.	370	330	235
	mV	28.57	34.28	40.00
	Días Exp.	30	30	30
MES 5	Vol.Sol.	225	120	250
	mV	22.85	28.57	22.85
	Días Exp.	26	26	26
MES 6	Vol.Sol.	270	275	315
	mV	34.28	40.00	42.85

Los datos anteriores se sustituyeron en las fórmulas 4.3 y 4.4.

La tabla 5.8 resume los valores obtenidos de velocidad de deposición de cloruros durante el período de estudio.

Tabla 5.8 Deposición de Cloruros ($mg\ Cl/m^2 \cdot día$).

Estación	Mes 1	Mes 2	Mes 3	Mes 4	Mes 5	Mes 6	Prom Tot.
B.Pijije							
1	74.03	66.86	54.78	141.73	54.27	96.57	
2	78.34	72.55	74.78	103.72	53.29	97.46	
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	56.08	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	56.35	64.09	64.38	88.51	38.29	90.23	
3	56.35	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 depositación de SO_2 y de cloruros se obtuvo la clasificación de los niveles de contaminantes de acuerdo a las tablas 3.5 y 3.6 respectivamente, las cuales están basadas en la norma ISO 9223 (1992).

Puesto que las probetas de acero al carbón fueron expuestas para efectuar los cálculos de velocidades de corrosión, una vez establecidas las clasificaciones anteriores y considerando la categoría T_4 del tiempo de humectación, se empleó la tabla 3.9 (de acero al carbón) para la determinación de las categorías de corrosividad en cada una de las estaciones de monitoreo.

La tabla 5.9 muestra las clasificaciones mencionadas.

De esta tabla se puede deducir que, de acuerdo a los niveles de contaminantes, la categoría de corrosión que predomina en el estado es C_3 correspondiente a una corrosividad media (tabla 3.7), aunque se presentan cuatro casos (estaciones 9, 10, 19 y 29) con corrosividad alta, debido a su proximidad a la costa, y un caso que registró una categoría C_5 , correspondiente a una corrosión muy alta, que fue la estación ubicada en Batería Samaria II.

5.3 EVALUACION DE LA AGRESIVIDAD ATMOSFERICA POR PRUEBAS GRAVIMETRICAS

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 4.5.

De esta manera fueron calculadas las velocidades de corrosión en $\mu\text{m}/\text{año}$ para cada una de las probetas expuestas; los resultados obtenidos, así como su clasificación de corrosividad (ver tabla 3.9) son mostrados en la tabla 5.10.

Tabla 5.9 Clasificación de la agresividad atmosférica de acuerdo a niveles de contaminantes

No.estación de muestreo	Depositación de SO ₂	Depositación de cloruros	Categorías de corrosión
1. Cdad. 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. Pijije	P1	S2	C4
11. V. Guerrero	P1	S0	C3
12. Simón Sarlat	P0	S0	C3
13. Tabasquillo	P0	S0	C3
14. La U.P. La Venta	P1	S0	C3
15. B. La Venta	P0	S0	C3
16. R. Tonalá (E. Migración)	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. Cár. (La Parisina).	P0	S0	C3
29. PEP. Frontera	P1	S2	C4
30. P.E. Zapata	P0	S0	C3
31. Of. Codezpet.	P1	S0	C3

Tabla 5.10 Velocidades de corrosión en probetas de acero y su clasificación de corrosividad

Eestación de muestreo.	Area probeta (mm ²)	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Veloc. Corrosión (μ/año)	Promedio V.Corr(μ/año)	Clasif. de corrosión
1. Cd. Pemex. *	7746.98	161.91	158.63	107.6	109.70	C5
	7908.30	168.15	64.67	111.8		
2. J. Colomo	8098.23	170.86	167.81	95.8	97.50	C5
	2641.99	159.37	156.39	99.2		
3. Aquiles Serdán	7994.43	169.32	166.79	80.6	82.00	C5
	8114.59	171.79	169.13	83.4		
4. Vernet	8127.60	173.17	168.82	136.0	132.75	C5
	8205.73	171.32	167.14	129.5		
5. Belén	8065.90	170.76	68.08	84.5	86.10	C5
	8034.18	170.90	168.13	87.7		
6. El Golpe	7966.40	173.31	169.79	112.2	108.10	C5
	8158.80	170.50	167.16	104.0		
7. Carlos Greene	7940.10	165.97	162.55	109.5	111.50	C5
	8302.90	174.84	171.13	113.5		
8. Tecolutilla	8026.20	165.97	163.10	90.9	91.45	C5
	7958.94	168.80	165.92	92.0		
9. Puerto Ceiba	8415.90	176.66	173.51	95.2	95.15	C5
	8360.00	175.47	172.34	95.1		
10. Pijje	8088.39	170.47	167.36	97.7	95.05	C5
	8568.00	178.36	175.24	92.4		
11. V. Guerrero	7931.79	169.72	167.27	78.3	77.85	C4
	8020.87	169.26	166.82	77.4		
12. Simón Sarlat	-----	170.39	**	**	----**	----**
	-----	172.69	**	**		
13. Tabasquillo	7960.00	168.56	166.06	80.0	79.30	C4
	8328.00	175.50	172.92	78.6		
14. U.P. La Venta	8123.50	171.44	166.77	146.1	139.65	C5
	8028.96	169.32	165.11	133.2		
15. B. La Venta	7966.72	168.01	164.77	103.4	102.55	C5
	8160.70	172.83	169.56	101.7		
16. R. Tonalá (E. Migración)	7684.60	162.82	158.66	137.6	139.80	C5
	8317.59	172.77	168.12	142.0		
17. Z. Arqueológica	7874.48	162.27	158.61	118.0	115.95	C5
	8231.80	172.96	169.27	113.9		
18. F. Agua Dulce	8363.04	176.82	172.40	134.3	133.55	C5
	7967.00	169.32	165.16	132.8		
19. B. Agave	8041.41	169.74	163.03	212.3	192.25	C5
	8488.00	174.88	169.12	172.2		
20. UJAT	8005.75	169.24	166.15	98.0	97.25	C5
	8210.96	175.41	172.29	96.5		
21. M. Pedrero	8140.45	170.47	166.86	112.6	112.05	C5
	7947.40	165.94	162.45	111.5		
22. Hueso de Puerco	8034.00	173.03	170.43	82.1	79.20	C4
	8034.18	168.83	166.42	76.3		

Tabla 5.10 (continuación)

Estación de muestreo.	Arca probeta (mm ²)	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Veloc. Corrosión (μ/año)	Promedio V. Corr(μ/año)	Clasif. de corrosión
23.B.Samaria II	7990.06	166.58	145.22	679.3	657.00	**
	7883.96	164.73	145.04	634.7		
24.P.Inyección A.S.	8600.64	180.13	175.98	122.4	122.20	C5
	8182.26	170.12	166.19	122.0		
25.Archivo Muerto	8240.00	173.18	169.34	118.4	120.00	C5
	7602.85	160.62	156.94	121.6		
26.E.Compresión II	7869.15	162.81	159.08	120.4	119.20	C5
	8404.20	175.64	171.74	118.0		
27.CAB.Cunduacán	8181.36	170.43	166.32	127.9	127.25	C5
	7821.00	163.35	159.45	126.6		
28. Cárdenas (La Parisina).	7972.20	169.74	166.52	102.5	99.35	C5
	8247.60	170.82	167.69	96.2		
29.PEP.Frontera	8051.68	171.79	19.22	81.0	80.75	C5
	8339.10	173.53	170.89	80.5		
30.P.E.Zapata	8387.25	173.66	171.79	56.6	56.80	C4
	8211.42	170.10	168.26	57.0		
31.Of.Codezpet.	8083.04	170.59	168.11	77.9	77.35	C4
	8069.12	170.43	167.99	76.8		

- * La probeta original se perdió por lo que éstas fueron expuestas durante 4 meses.
 ---* Probetas no recuperadas al final del estudio.
 ** Fuera de los límites de la norma

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

La tabla 5.11, muestra las clasificaciones del grado de corrosividad obtenidos de acuerdo a los parámetros de contaminación y de velocidades de corrosión.

Como se puede observar en la tabla, 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 (SO₂ y NaCl) sino que existen otros parámetros de contaminación que ejercen un gran efecto sobre los materiales.

Tabla 5.11 Clasificación de la agresividad atmosférica de acuerdo a los diferentes criterios existentes

No. estación de muestreo.	Parámetros Ambientales	Corrosión Acero
1. Cdad. Pemex.	C3	C5*
2. J. Colomo	C3	C5
3. Aquiles Serdán	C3	C5
4. Vernet	C3	C5
5. Belén	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 Sarlat	C3	---
13. Tabasquillo	C3	C4
14. La U.P. La Venta	C3	C5
15. B. La Venta	C3	C5
16. R. Tonalá	C3	C5
17. Zona Arqueológica	C3	C5
18. Factoría Agua Dulce	C3	C5
19. B. Agave	C4	C5
20. UJAT	C3	C5
21. M. Pedrero	C3	C5
22. Hueso de Puerco	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. Cár. (La Parisina).	C3	C5
29. PEP. Frontera	C4	C5
30. P.E. Zapata	C3	C4
31. Of. Codezpet.	C3	C4

* Probeta expuesta 4 meses.

---* Probeta extraviada.

** Fuera de los límites de la norma

Análisis de las probetas de cobre para una determinación cualitativa de los productos de corrosión

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 (pátinas) por medio de rayos X y así conocer los elementos presentes sobre la superficie del metal.

La tabla 5.12. muestra los valores del peso inicial y final de cada probeta así como su porcentaje de ganancia de peso al final del estudio. Este último, se representa gráficamente con respecto a las distancias de los focos emisores en la figura 5.14.

Tabla 5.12 Porcentajes de ganancia de peso en probetas de cobre.

No. de estación	Nombre de estación	Cobre		
		Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	%Gan.Peso
1.	Cd. Pemex.	*22.13	22.48	1.604
2.	J. Colomo	94.48	94.78	0.319
3.	Aquiles Serdán	94.6211	94.81	0.204
4.	Vernet	158.53	158.62	0.058
5.	Belén	94.75	4.95	0.211
6.	El Golpe	94.32	**	**
7.	Carlos Greene	94.03	94.25	0.24
8.	Tecolutilla	162.64	162.68	0.02
9.	Puerto Ceiba	155.90	156.02	0.08
10.	Pijije	94.47	94.72	0.26
11.	V. Guerrero	94.97	95.22	0.26
12.	Simón Sarlat	165.79	165.88	0.05
13.	Tabasquillo	165.72	165.83	0.06
14.	U.P. La Venta	94.47	94.31	0.27
15.	B. La Venta	94.97	91.50	0.25
16.	R. Tonalá (EM)	165.79	94.34	0.32
17.	Z. Arqueológica	*38.06	38.37	0.82
18.	F. Agua Dulce	90.81	91.06	0.27
19.	B. Agave	94.17	94.87	0.73
20.	UJAT	95.10	95.34	0.25
21.	M. Pedrero	159.14	159.27	0.07
22.	Hueso de Puerco	95.18	95.39	0.21
23.	B. Samaria II	93.41	94.95	1.64
24.	P. Inyección A.S.	94.40	94.67	0.29
25.	Archivo Muerto	94.24	94.51	0.28
26.	E. Compresión II	94.57	94.83	0.27
27.	CAB. Cunduacán	168.93	169.11	0.10
28.	Cárdenas	94.34	94.54	0.21
29.	PEP. Frontera	164.01	164.06	0.03
30.	P.E. Zapata	94.88	95.07	0.20
31.	Of. Codezpet.	94.62	94.83	0.21

*La probeta original se perdió por lo que esta fue expuesta durante 4 meses.

**Probeta no recuperada al final del estudio.

Las pátinas del cobre son ricas en diversidad de elementos químicos. Ellas contienen un número de especies insolubles o poco solubles, el cual da a la pátina su apariencia y su calidad de protectividad.

Los compuestos que se han encontrado presentes en las pátinas del cobre son: óxidos y sulfuros de cobre, sales inorgánicas de cobre (cloruros, nitrato, carbonatos, otros sulfatos), sales orgánicas de cobre y otros componentes como partículas atmosféricas (Scully 1987).

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, (Salinas, V. comunicación personal) 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 5.13 muestra los elementos presentes así como su porcentaje en peso para cada estación en la que se ubicó la probeta metálica.

Tabla 5.13 Elementos presentes en las probetas de cobre.

No. de estación	Estación de muestreo	Porcentaje en peso de los elementos presentes en los productos de corrosión del cobre					
		S	Cl	Si	P	Ca	Cu
1.	Ciudad Pemex.		0.22	---	---	---	98.56
2.	J. Colomo	*1.22					
3.	Aquiles Serdán		0.13	0.33	---	---	99.45
4.	Vernet	0.09	0.17	---	---	---	99.21
5.	Belén	0.62	0.08	0.01	---	---	99.78
		0.13					
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.	Pijije	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.	La U.P.LaVenta	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

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

* Probeta expuesta durante 4 meses.

Tabla 5.13 (continuación)

No. de estación	Estación de muestreo	Porcentaje en peso de los elementos presentes en los productos de corrosión del cobre					
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.	Of.Codezpet.	0.48	0.06	---	---	---	99.46

Como se puede observar, en todas las estaciones se encontró azufre (S), presente generalmente en la atmósfera como dióxido de azufre (SO_2) y especialmente como ácido sulfhídrico (H_2S), el cual al entrar en contacto con agua o humedad se torna muy agresivo para materiales como el cobre dando lugar a la formación de sulfuro cúprico (CuS) sobre su superficie, el cual es un producto negro, insoluble, denso, muy poroso, poco protector; expuesto húmedo al aire, se oxida lentamente y pasa a sulfato (Vitoria 1932). La presencia de este contaminante es debido a las petroquímicas existentes en las que se llevan a cabo procesos de separación de hidrocarburos que emiten estos compuestos azufrados 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 que debido a la actividad microbiana que ocurre en la degradación de materia orgánica realizada dentro de ellas, también originan emisiones de este tipo de contaminante.

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 y Batería Samaria 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 H_2S . 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 CuS , manifestándose como un producto de corrosión con coloración negra (ver fotografías de las probetas de cobre expuestas).

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, 5, 8 y 16 se detectó la presencia del elemento silicio el cual seguramente proviene de la arena de los alrededores. Un caso especial, lo constituye la estación no. 13, Tabasquillo, en donde además de azufre, existe fósforo y calcio, elementos que probablemente provengan de fertilizantes o de sales presentes únicamente en esta área. En la siguiente página se presentan las fotografías de las probetas de cobre que fueron expuestas, agrupadas de acuerdo a sus sitios de exposición.

Como se puede observar en estas fotografías, 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 Bateria Samaria, Bateria Agave) que indica la presencia de sulfuro de cobre como consecuencia del H_2S emanado por las instalaciones petroquímicas.

Las figuras 5.3 y 5.4, muestran el porcentaje en peso de azufre y cloro presentes en los productos de corrosión de las probetas de cobre.

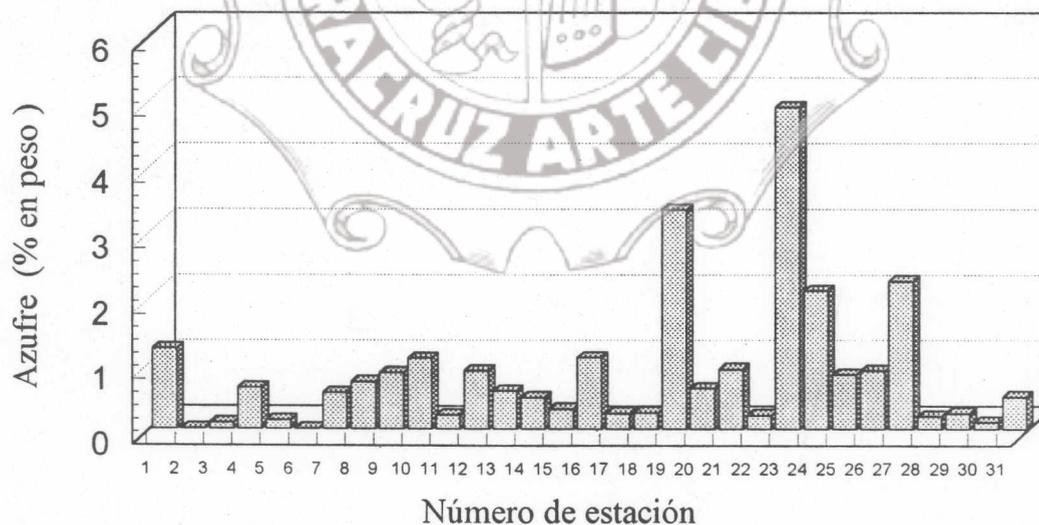
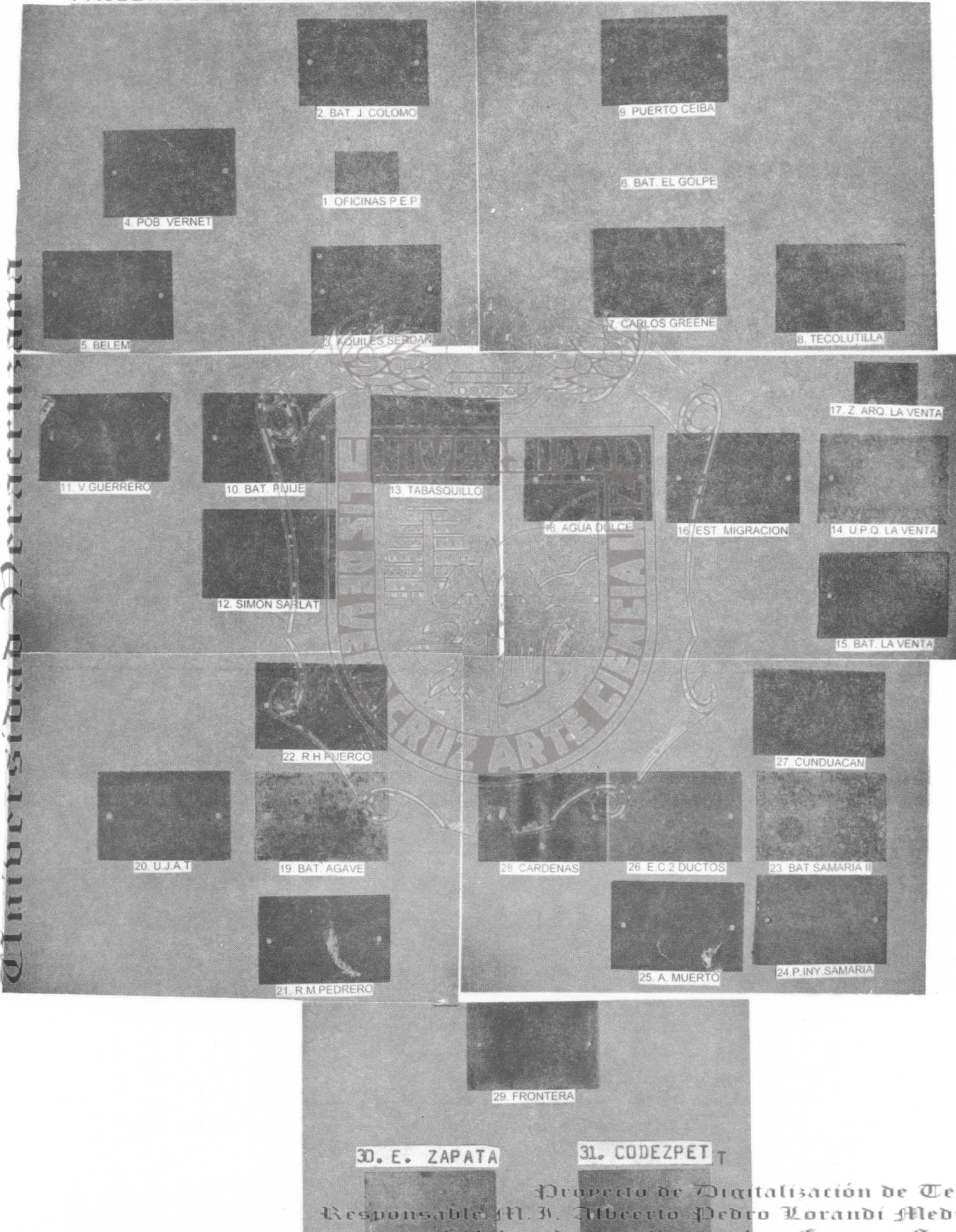


Figura 5.3 Azufre presente en los productos de corrosión de las probetas de cobre.

Tesis de Maestría

PROBETAS DE COBRE DESPUES DE SU PERIODO DE EXPOSICION.

Instituto de Ingeniería
Universidad Veracruzana



Proyecto de Digitalización de Tesis
Responsable M. A. Alberto Pedro Lorandi Medina
Colaboradores: Estanislao Ferman Garcia
M. A. Enrique Rodríguez Magaña

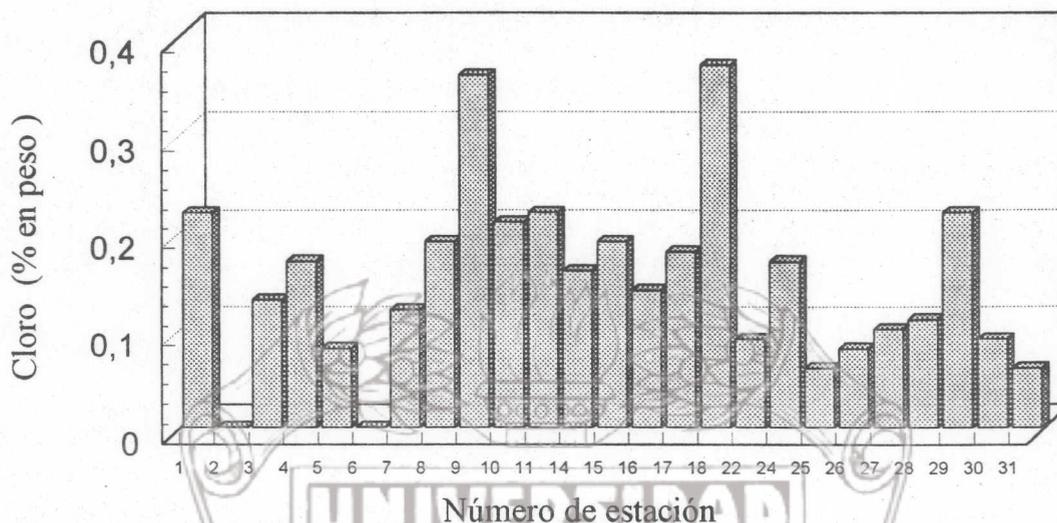


Figura 5.4 Cloro presente en los productos de corrosión de las probetas de cobre.

5.5 INSPECCION VISUAL

En el capítulo 1 se mencionó que el método de inspección visual es una guía cualitativa (no muy precisa) para conocer la intensidad con que el proceso de corrosión va afectando los materiales metálicos. El objetivo del presente apartado es presentar los resultados obtenidos con la aplicación de este método a las probetas de acero y galvanizado.

5.5.1 Inspección visual a las probetas de acero

Durante el período de exposición de las muestras se realizaron las observaciones relacionadas al porcentaje de área superficial afectada por este proceso en las probetas de acero. Dichas observaciones fueron efectuadas durante cada visita a las estaciones de ensayo, por lo que se realizaron con un intervalo de tiempo de aproximadamente 30 días.

Las figuras 5.5 - 5.11 presentan el porcentaje de avance de la intensidad de la corrosión por unidad de superficie en este metal en función del tiempo de exposición para todas las estaciones de monitoreo, mismas que para su presentación gráfica, fueron agrupadas en diferentes zonas de acuerdo a su localización geográfica.

Como se puede observar en la zona 1 (figura 5.5), la corrosión más acelerada se observó en el complejo petroquímico de Cd. Pemex seguido por Vernet y José Colomo, mientras que las probetas del resto de las estaciones alcanzaron el 100% de su superficie corroída hasta el mes de noviembre.

La zona 2 (figura 5.6), demuestra ser una zona muy contaminada ya que las probetas alcanzaron el 100% de su corrosión superficial en el mes de septiembre, debido a que en estos

meses, las concentraciones de SO₂ fueron altas en comparación con las de los meses posteriores.

Zona 1

C.P.Q. Cd. Pemex



Figura 5.5 Resultados de inspección visual a las probetas de acero en la zona de Ciudad Pemex.

Zona 2

Golpe-Tupilco-Castarrical

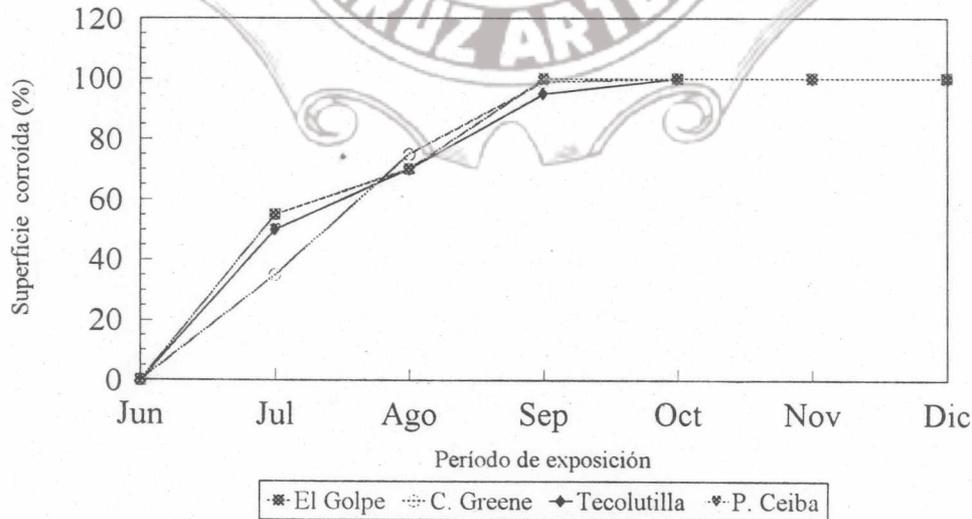


Figura 5.6 Resultados de inspección visual a las probetas de acero en la zona de El Golpe-Tupilco y Castarrical.

Zona 3

Pijije



Figura 5.7 Resultados de inspección visual de las probetas de acero en la zona de Pijije.

Zona 4

U.P.Q. La Venta

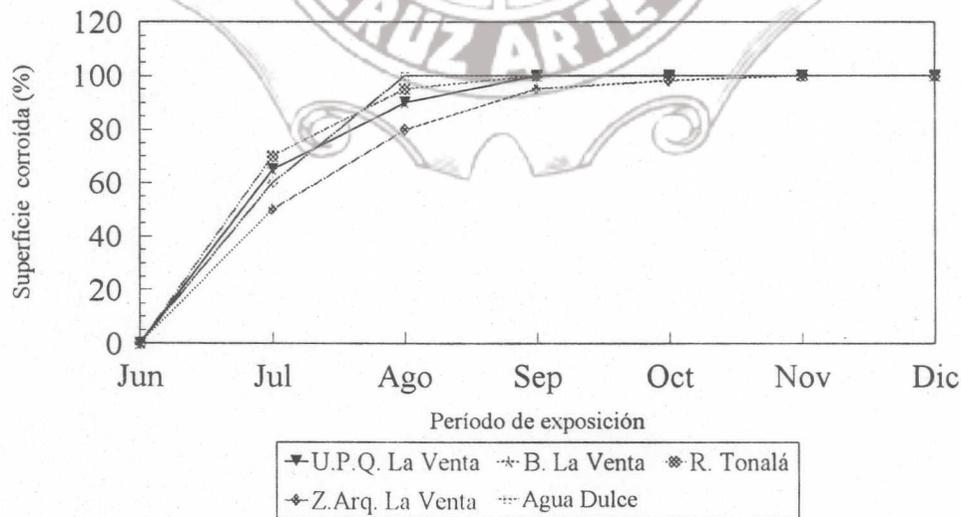


Figura 5.8 Resultados de inspección visual a las probetas de acero en la zona de la U.P.Q. La Venta

Zona 5

B. Agave



Figura 5.9 Resultados de inspección visual en la zona de la Bat. Agave.

Zona 6

Samaria-Iride-Cunduacán

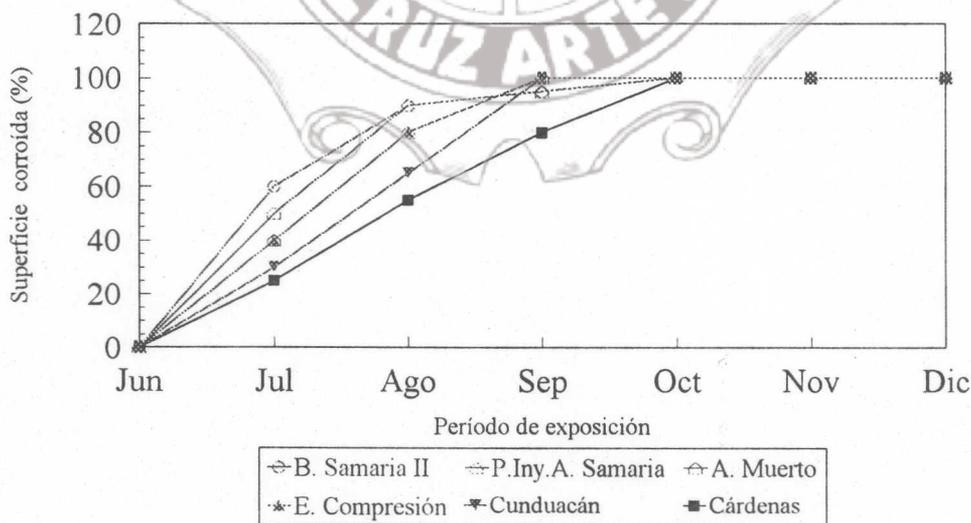


Figura 5.10 Resultados de inspección visual en Bat. Samaria-Iride y Cunduacán.

Zona 7

Grupo de control

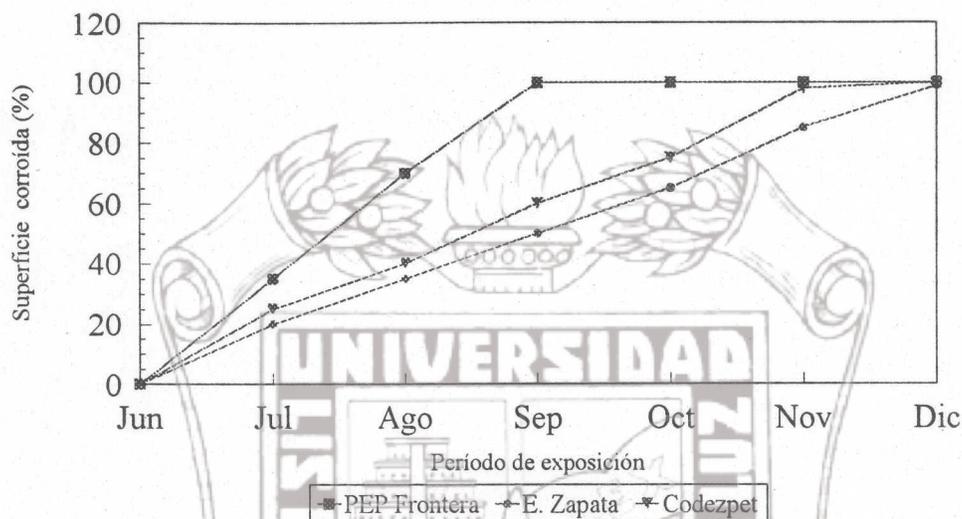


Figura 5.11 Resultados de inspección visual en las estaciones de control.

En la figura 5.7 que presenta el comportamiento para la zona 3, se puede observar que la velocidad de corrosión es grande en Tabasquillo (zona rural), esto puede deberse a la presencia del H_2S como contaminante, el cual puede surgir como producto de algunos pantanos localizados en la zona ya que las concentraciones encontradas de SO_2 fueron relativamente bajas. Exceptuando a esta estación, puede decirse que todas las de la zona siguen aproximadamente el mismo comportamiento, alcanzaron el 100% de su superficie corroída en el mes de septiembre, aunque no es el caso de Vicente Guerrero, ya que aquí la velocidad del ataque es menor probablemente debido a la influencia de los vientos. En estas estaciones se presenta una mezcla de contaminantes atmosféricos como cloruros y SO_4 , debido a que se trata de una zona costera.

De las estaciones incluidas en la zona 4 (figura 5.8), Agua Dulce fue la primera en alcanzar el 100% de su superficie corroída (mes de agosto), esto es, seguramente debido a la alta concentración de cloruros presentes en esta zona costera, que aunque en ella no se realizaron análisis de cloruros por el método de la candela húmeda, los resultados del estudio de los rayos X para los productos de corrosión del cobre (ver figura 5.4) muestran que Agua Dulce posee entre las estaciones estudiadas, la mayor concentración de cloruros en la atmósfera. En Río Tonalá, en el mes de agosto, las probetas ya se encontraban con un 95% de su superficie corroída, este comportamiento es influenciado por la presencia del H_2S como contaminante atmosférico. Respecto al resto de las estaciones, estas muestran en la gráfica una pendiente mayor en el período de junio-julio, en el que la concentración de SO_2 era mayor, lo que explica una mayor velocidad en el ataque corrosivo, que disminuye en los siguientes meses al verse disminuida también la concentración de este contaminante.

En la zona 5 (figura 5.9), existe un comportamiento parecido entre las estaciones, exceptuando a Hueso de Puerco que difiere por ser rural, y a que la estación se encontraba localizada bajo algunos árboles y sobre el piso lo que le sirvió de protección, y a la Batería Agave que presenta altas concentraciones de H_2S y SO_2 atmosférico.

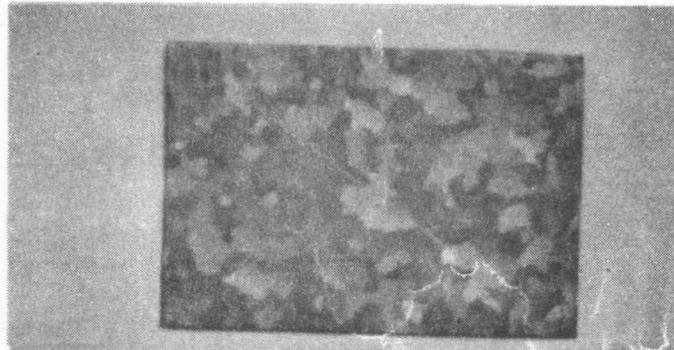
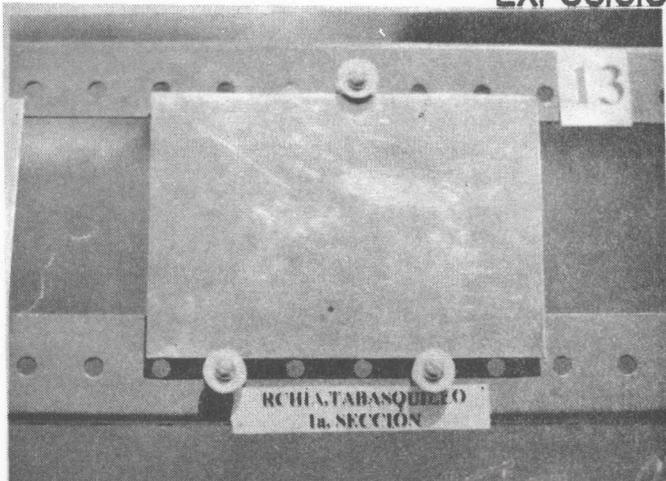
La zona 6 (figura 5.10) permite observar diferentes comportamientos dependientes de los tipos de atmósferas, por ejemplo, Cárdenas tiene una atmósfera urbana y la intensidad con que el proceso de corrosión fue afectando los materiales es suave; Cunduacán tiene una atmósfera urbana que casi puede considerarse como industrial debido a las concentraciones existentes de SO_2 ; Batería Samaria y Planta de inyección de agua Samaria deben su comportamiento al H_2S atmosférico, y para el caso de Ductos y Archivo Muerto, el comportamiento presentado es intermedio entre Cunduacán (atmósfera con SO_2) y Samaria (atmósfera con H_2S) debido a que geográficamente se encuentran situadas en medio.

La figura 5.11 presenta las estaciones de control, donde se observa el comportamiento de la velocidad del proceso corrosivo para una atmósfera rural (E. Zapata), una atmósfera urbana (Codezpet) y una marina (Frontera).

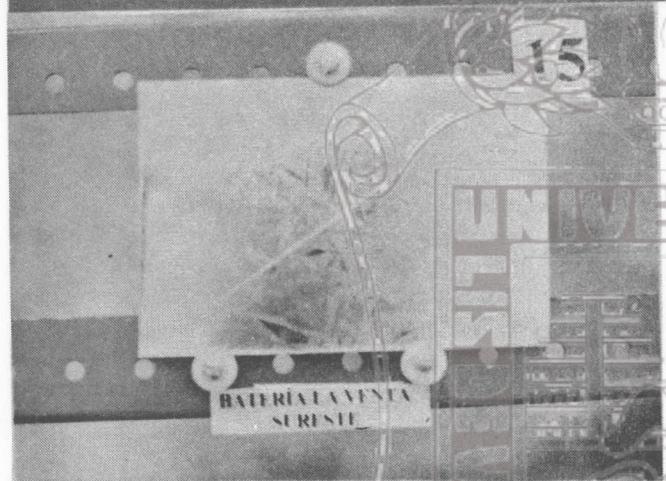


Tesis de Maestría

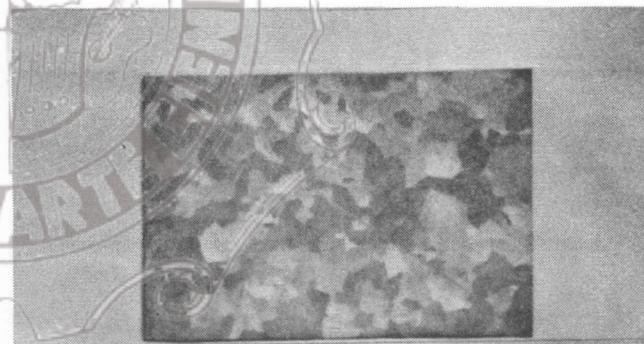
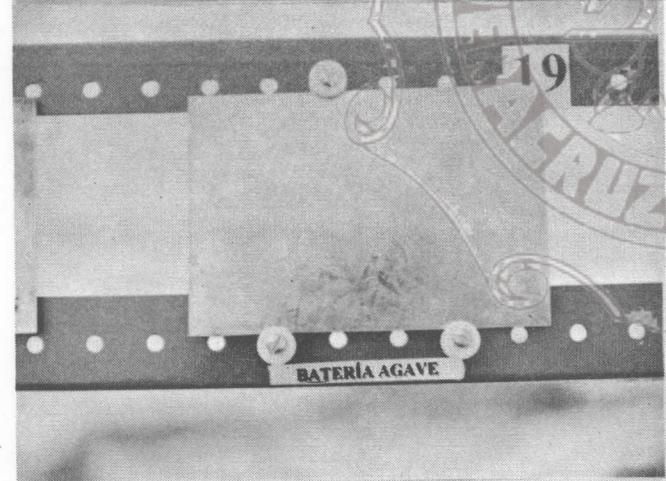
PROBETAS DE GALVANIZADO ANTES Y DESPUES DE SU PERIODO DE EXPOSICION.



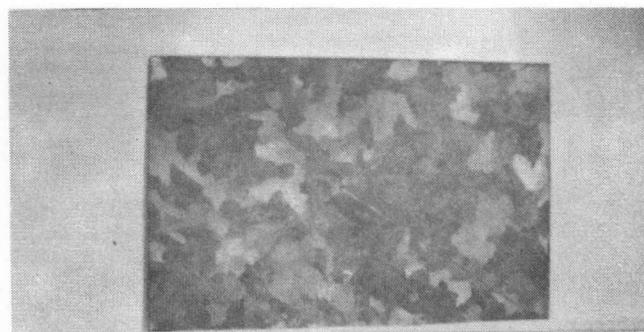
13. TABASQUILLO



15. B. LA VENTA



19. B. AGAVE



21. MARIANO PEDRERO

Proyecto de Digitalización de Tesis

Responsable M.B. Alberto Pedro Lorandi Medina

Colaboradores: Estanislao Ferman Garcia

M.B. Enrique Rodriguez Magaña

5.5.2 Inspección visual a las probetas de cinc

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; en la página anterior son mostradas algunas fotografías representativas del comportamiento de este material tanto al inicio como al final de su exposición.

5.6 IMPACTO AMBIENTAL DE LA AGRESIVIDAD ATMOSFERICA SOBRE LOS MATERIALES EN FUNCION DE SU DISTANCIA AL FOCO EMISOR.

En la tabla que se presentan los valores de depositación de SO_2 para todas las estaciones durante el período de exposición, se puede observar que dichos valores presentan una gran variabilidad mes a mes y de estación a estación. Esto es debido a la influencia de los parámetros meteorológicos que inciden directamente en el comportamiento de los contaminantes. En este apartado se considera otro factor influyente en el efecto de éstos sobre los materiales, como lo es la distancia en que estos se encuentran del foco emisor.

Para observar con mayor claridad el efecto de la agresividad atmosférica sobre los metales en función de su distancia al foco emisor, se graficaron los datos obtenidos del estudio, con lo que se obtuvo una gráfica para el promedio total de la velocidad de depositación del SO_2 (en $\text{mg}/\text{m}^2\text{-día}$), una gráfica para la velocidad de corrosión del acero (en $\mu\text{m}/\text{año}$) y otra para la ganancia en peso (%) de las probetas de cobre expuestas, todas ellas en función de la distancia al foco emisor.

Las aproximaciones presentadas en estas gráficas, fueron obtenidas mediante el programa Harvard Graphics versión 2.0.

En la figura 5.12 se presentan las velocidades de depositación de SO_2 para cada estación de ensayo, en función de su distancia a los focos emisores.

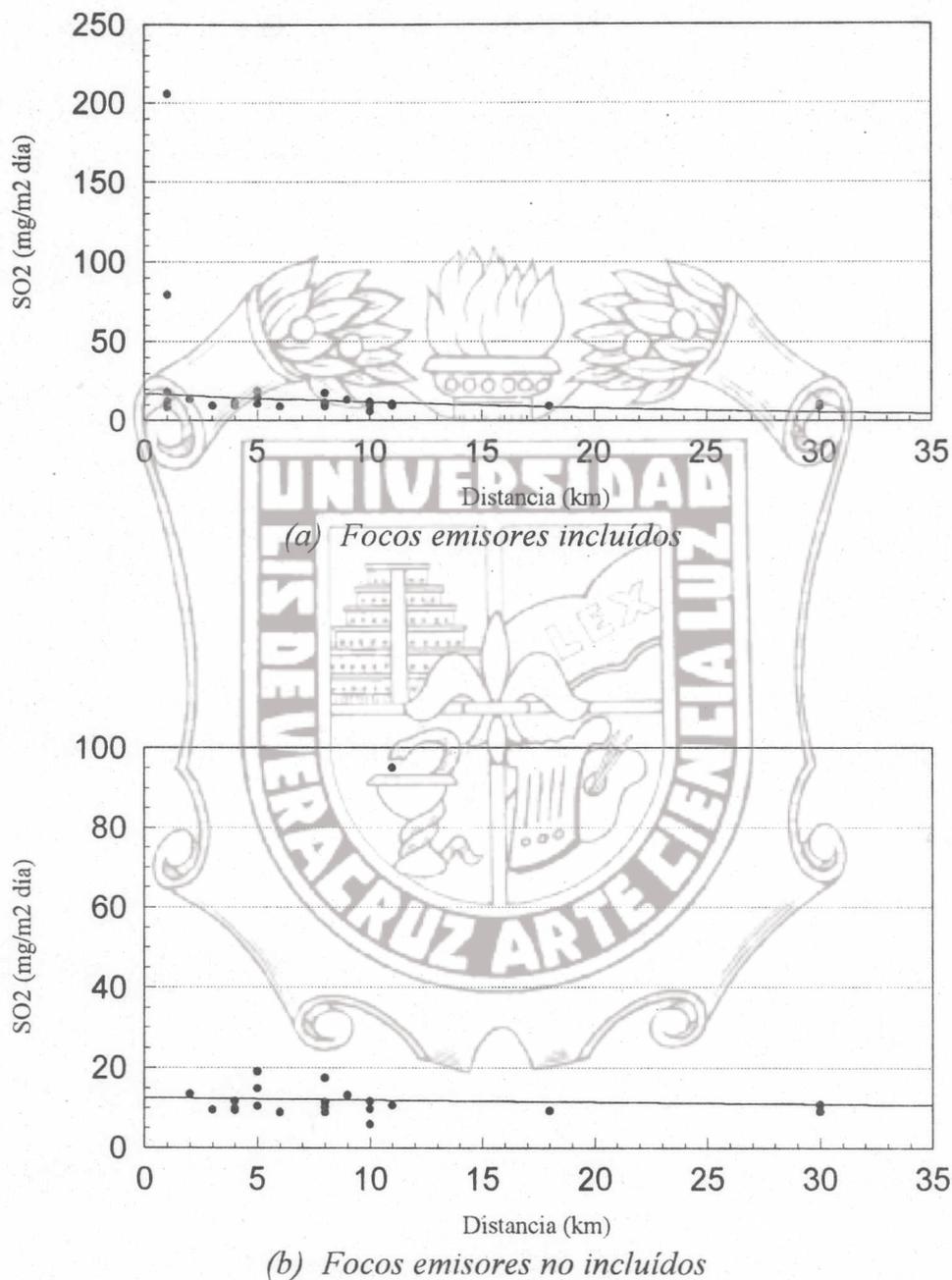


Figura 5.12 Velocidad de depositación de SO₂ en función de la distancia del foco emisor*

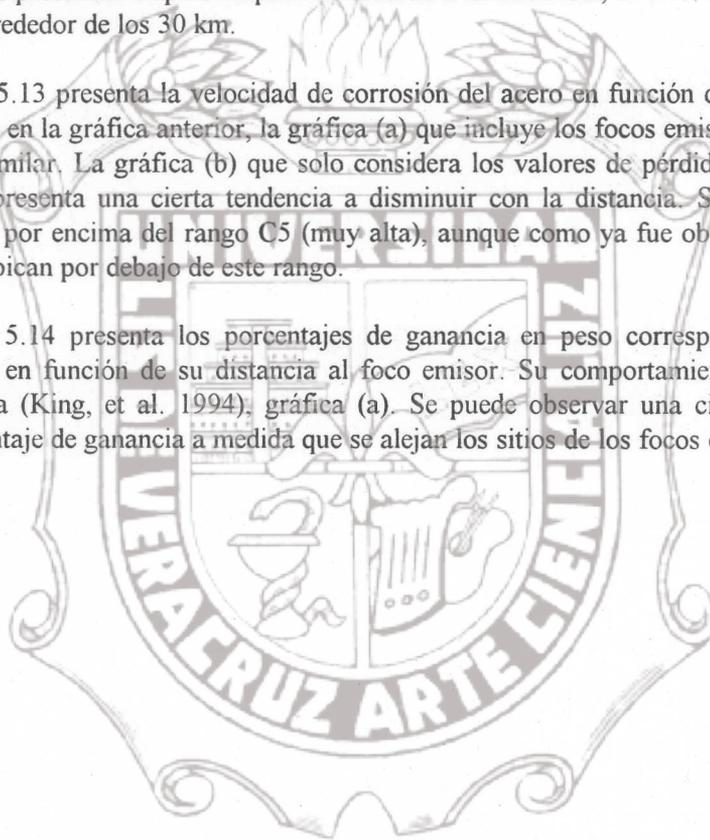
* Ver datos en las tablas 4.2 y 5.5.

La gráfica (a) incluye todas las estaciones, en ella se puede observar cierta dispersión que existe en los valores correspondientes a las estaciones fuera de los focos emisores. Su aproximación es una ligera curva.

La gráfica (b) presenta la tendencia de los valores de la velocidad de depositación de SO_2 de todas las estaciones (exceptuando los focos emisores) en función de su distancia a los focos emisores. Los datos presentan dispersión pero de acuerdo a la tendencia, el nivel de una atmósfera rural se alcanza alrededor de los 30 km.

La figura 5.13 presenta la velocidad de corrosión del acero en función de la distancia al foco emisor. Como en la gráfica anterior, la gráfica (a) que incluye los focos emisores presenta un comportamiento similar. La gráfica (b) que solo considera los valores de pérdida de peso de los sitios receptores, presenta una cierta tendencia a disminuir con la distancia. Sin embargo esta tendencia se ubica por encima del rango C5 (muy alta), aunque como ya fue observado, algunos de los valores se ubican por debajo de este rango.

La figura 5.14 presenta los porcentajes de ganancia en peso correspondientes a las probetas de cobre en función de su distancia al foco emisor. Su comportamiento es el de una función hiperbólica (King, et al. 1994), gráfica (a). Se puede observar una cierta tendencia a disminuir el porcentaje de ganancia a medida que se alejan los sitios de los focos emisores, gráfica (b).



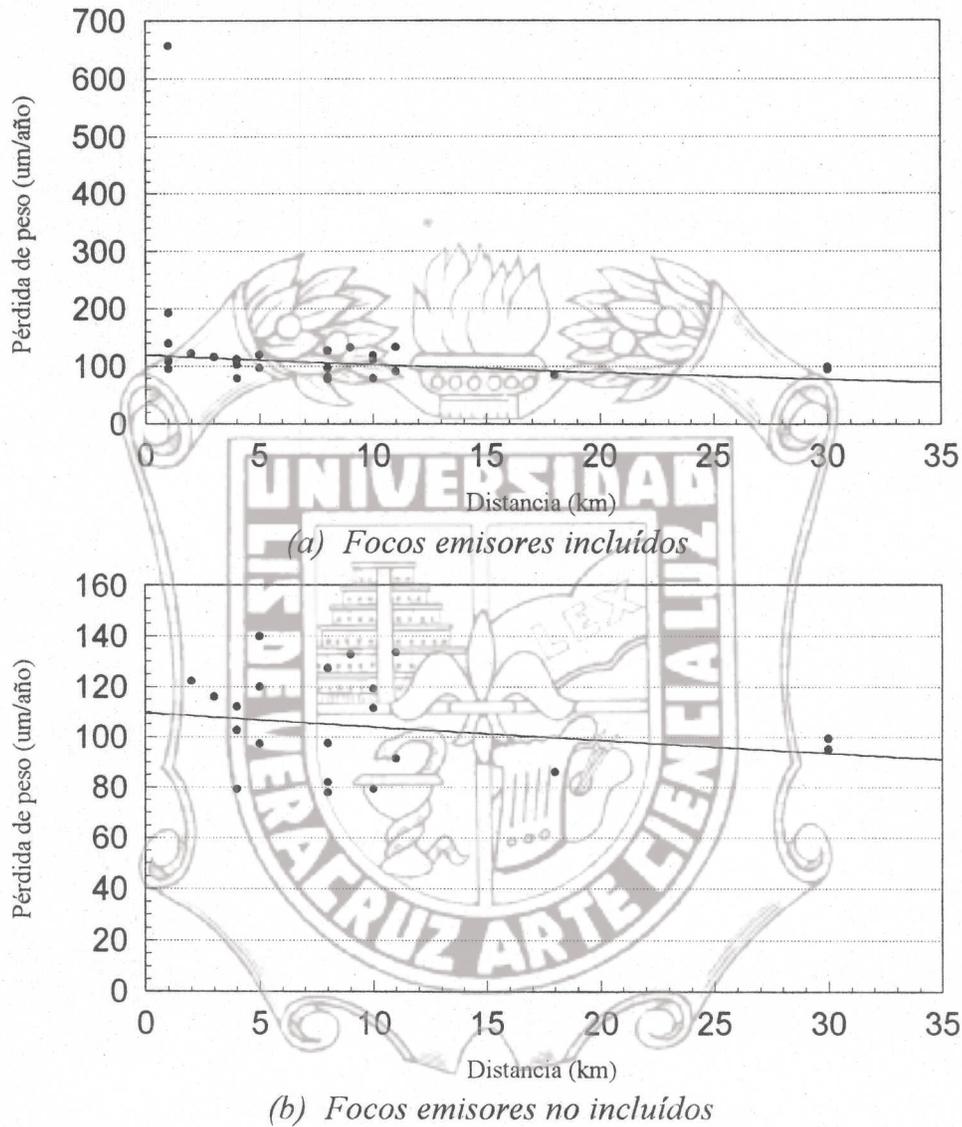


Figura 5.13 Velocidad de corrosión del acero en función de la distancia del foco emisor*

* Ver datos en las tablas 4.2 y 5.10

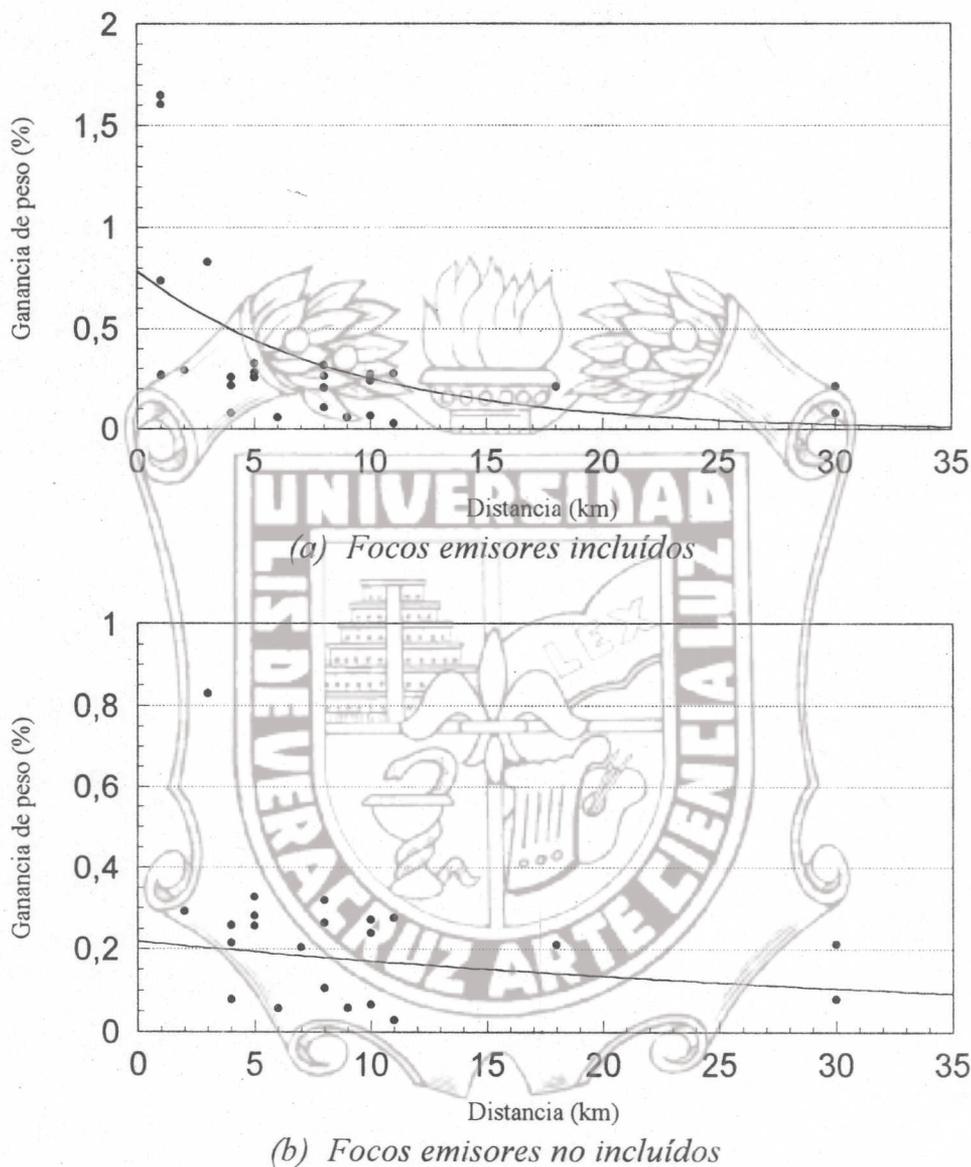


Figura 5.14 Ganancia en peso del cobre en función de la distancia del foco emisor*.

La curva exponencial obtenida en la figura 5.14 (a) corresponde al modelo matemático :

$$G = 0.87 e^{-0.1D}$$

en donde :

G : ganancia de peso, expresada en %

D : distancia en km, (Vázquez de la Cerda, A., comunicación personal).

* Ver datos en las tablas 4.2 y 5.12.

5.7 IMPACTO AMBIENTAL DE LOS CONTAMINANTES ATMOSFERICOS SOBRE LOS MATERIALES METALICOS EN FUNCION DE SU ORIENTACION CARDINAL RESPECTO A LOS FOCOS EMISORES

Los datos obtenidos para la depositación de $SO_2 > PO$, ISO 9223 (1992), de velocidad de corrosión $> ISO C4$, ISO 9223 (1992) y de ganancia de peso para el cobre $> 2\%$ fueron graficados en función al porcentaje del número de eventos en forma normalizada; el cual representa el porcentaje del número de estaciones de ensayo que rebasa un valor establecido. Como no se encontraban repartidas en todos los puntos cardinales alrededor de cada foco emisor (es decir, al norte, sur, este, oeste, noreste, sureste, etc.) se buscó normalizarlas respecto a una orientación en particular.

Para el caso del SO_2 , los eventos considerados significativos son los que presentan un valor correspondiente a una atmósfera rural, es decir, a $10 \text{ mg/m}^2\text{-día}$ según ISO 9223 (1992).

Para la corrosión del acero, el valor considerado fue el de la clasificación "corrosividad alta": $80 \mu\text{m/año}$; y para el caso del cobre, se consideró un valor arbitrario de ganancia de peso de 0.2% del peso total, debido a que se considera bajo.

En la figura 5.15 se presenta el porcentaje de eventos de forma normalizada para los casos mencionados anteriormente. La gráfica presenta un mayor número de eventos (para los tres parámetros considerados) en los puntos receptores localizados al oeste, suroeste y al noroeste, y en menor grado al norte de los focos emisores.

Esta gráfica sugiere el efecto que tiene la variable meteorológica *dirección del viento* en el proceso de corrosión, ya que los vientos predominantes en el estado son de dirección oeste-suroeste. El caso de la dirección norte se debe a la influencia de la gran cantidad de instalaciones petroleras al norte de la región Samaria no consideradas en el estudio.

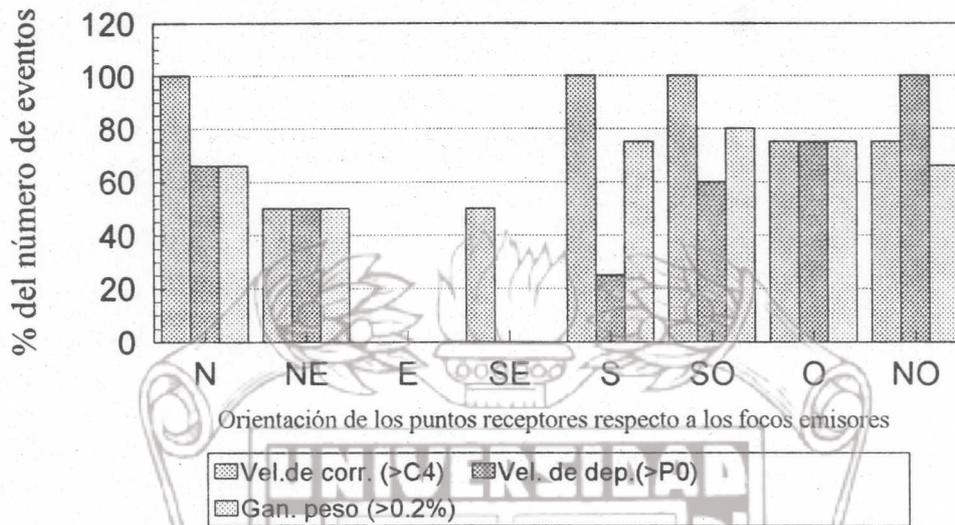


Figura 5.15 Porcentaje del número de eventos de los parámetros de interés en función de su orientación cardinal

5.8 MAPA DE CORROSIVIDAD ATMOSFERICA DEL ESTADO DE TABASCO

Los mapas de corrosividad atmosférica son útiles como medio de representación visual de los datos de corrosión atmosférica, como herramientas para disponer de información sobre el alcance del fenómeno en un determinado punto geográfico y poder así seleccionar el material metálico más adecuado, tanto desde el punto de vista de resistencia a la corrosión como del económico, y para definir el tipo de protección anticorrosiva y la frecuencia de las operaciones de mantenimiento (Morcillo y Feliu 1993).

El enfoque más directo para confeccionar los mapas de corrosión atmosférica es indicar sobre ellos los niveles de corrosión encontrados en los puntos donde se localizan las estaciones de ensayo, aunque estas resultan insuficientes para facilitar una idea precisa de la corrosión previsible en cualquier punto del territorio. Sin embargo, reconocida esta limitación, los datos obtenidos de ellos sirven para revelar algunas tendencias de la corrosión atmosférica en el lugar de estudio (Morcillo y Feliu 1993).

A continuación se presenta un mapa de corrosividad atmosférica para el estado de Tabasco, basado en los datos obtenidos en el presente estudio y con los datos recopilados de estudios anteriores.

Instituto de Ingeniería
 Universidad Veracruzana

Con relación a la clasificación de la corrosividad atmosférica, ésta es basada en la norma ISO 9223 (1992), que como se mencionó anteriormente, establece cinco categorías de corrosividad. Los datos experimentales son presentados en los diagramas tridimensionales "categoría de agresividad por corrosión del acero/categoría de agresividad por contaminación de SO_2 /categoría de agresividad por contaminación de cloruros". Las columnas en dichos diagramas representan para cada estación, sus valores medios de corrosión.



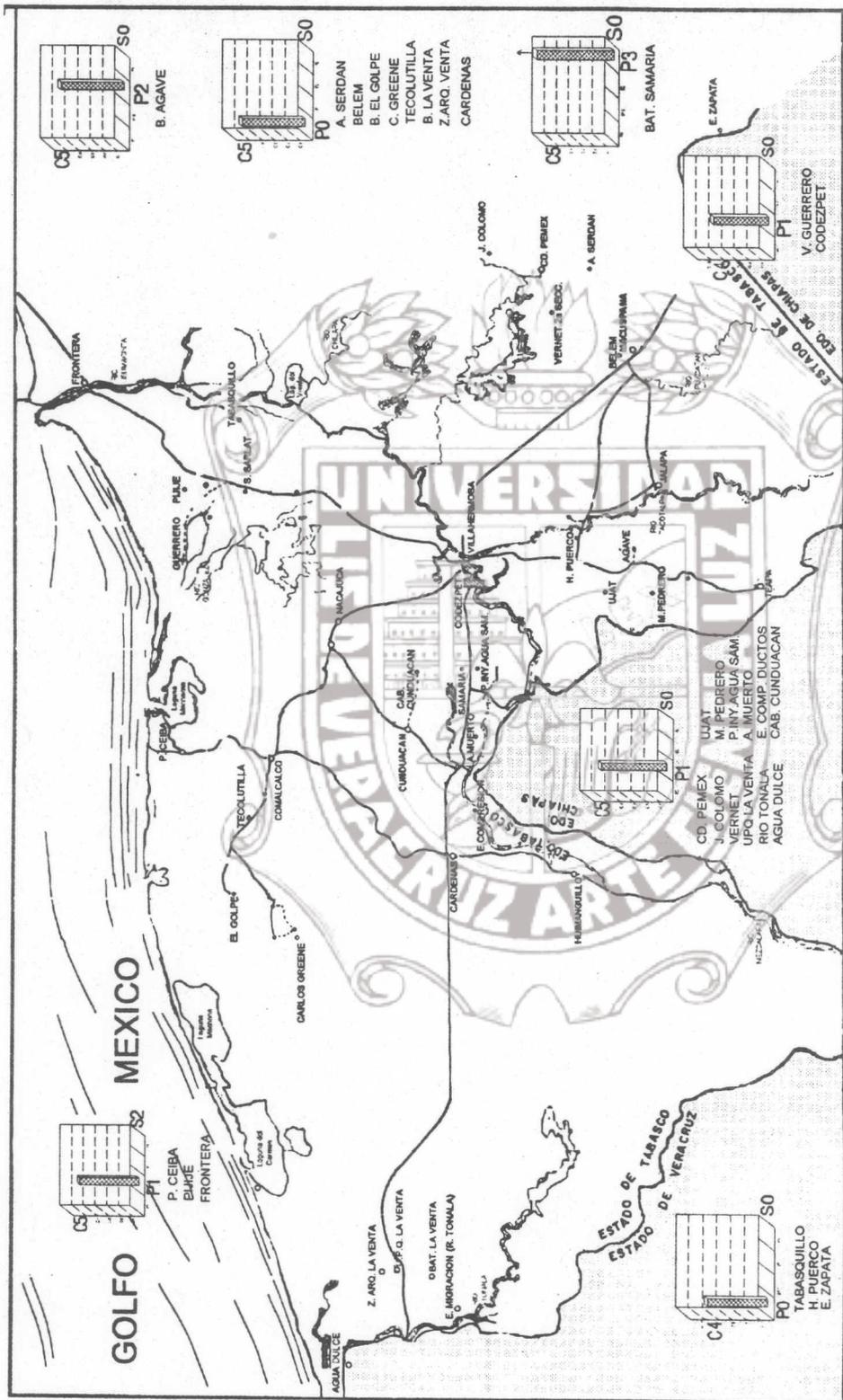


Figura 5.16 Mapa de corrosividad del estado de Tabasco.

5.9 APLICACION DE LOS DATOS DE CORROSION ATMOSFERICA PARA EL ESTABLECIMIENTO DE ZONAS DE IMPACTO AMBIENTAL DE LA INDUSTRIA PETROLERA

Los datos obtenidos al término del estudio, fueron aplicados en el establecimiento de las zonas de influencia de corrosividad atmosférica de la industria petrolera del estado de Tabasco.

Para esto, se requirió del establecimiento de una serie de suposiciones basadas en las condiciones geográficas, climatológicas, etc.

Las suposiciones son las siguientes:

- 1) La componente predominante en la dirección de los vientos (suroeste), fue considerada como constante o representativa durante el estudio.
- 2) Se consideraron efectos ocasionados por instalaciones de Pemex no consideradas en el estudio, pero cercanas a los sitios bajo estudio, como instalaciones al norte de Samaria.
- 3) Fueron consideradas las emisiones de H₂S de zonas inundadas o pantanos, lo cual es cierto sólo cuando existe actividad anaerobia en el área.
- 4) No se consideraron efectos sinérgicos.

La corrosión total observada en un material se puede considerar como la suma de la corrosión debida a la naturaleza más la debida a medios artificiales:

$$C_T = C_N + C_A \dots\dots\dots (5.1)$$

Estos términos a su vez pueden ser descompuestos, la corrosión natural puede dividirse en corrosión por parámetros meteorológicos, (C_{PM}), corrosión por cloruro de sodio (C_{NaCl}), corrosión por H₂S, (C_{H₂S}) y la debida a otros contaminantes, (C_{Otros}); y la corrosión artificial, puede dividirse en corrosión por SO₂, (C_{SO₂}), por H₂S, (C_{H₂S}) y también en la corrosión debida a otros contaminantes, (C_{Otros}). Sustituyendo lo anterior en la ecuación 5.1, obtenemos:

$$C_T = (C_{PM} + C_{NaCl} + C_{H_2S} + C_{Otros}) + (C_{SO_2} + C_{H_2S} + C_{Otros}) \dots\dots\dots (5.2)$$

La primera suposición que se hizo fue que la corrosión por otros contaminantes es despreciable por lo que la expresión anterior queda de la siguiente manera:

$$C_T = (C_{PM} + C_{NaCl} + C_{H_2S}) + (C_{SO_2} + C_{H_2S}) \dots\dots\dots (5.3)$$

Se debe alcanzar el nivel de corrosión correspondiente al de una atmósfera no contaminada o rural para cumplir con la condición necesaria respecto a las zonas de indemnización y de la distancia respecto a la fuente emisora. Esto significaría que el término C_A equivaldría a cero, por lo que:

Instituto de Ingeniería
Universidad Veracruzana

$$C_T = (C_{PM} + C_{NaCl} + C_{H_2S}) = C_N \dots\dots\dots(5.4)$$

Partiendo de la ecuación (5.4), se efectuó la metodología que a continuación se describe para llegar al establecimiento de las curvas de las zonas de influencia:

1. Se estableció el nivel de corrosión natural (C_N) del estado de Tabasco con los resultados obtenidos de las estaciones de control y los parámetros meteorológicos, mediante la aplicación de la norma ISO 9223 (1992).

El tiempo de humectación resultante, quedó clasificado dentro de las categoría T_4 - T_5 , característica del estado de Tabasco.

De acuerdo con la norma, en una **atmósfera rural** (P_0 - S_0) la corrosión del acero es de $50 \mu\text{m/año}$; la estación seleccionada como representativa de este tipo de atmósfera, fue Emiliano Zapata con una corrosión del acero de $56.80 \mu\text{m/año}$, que coincide con el valor experimental, perteneciendo a una clasificación de C_4 - C_5 .

2. Se procedió a determinar la corrosividad natural por H_2S (C_{H_2S}) o por una combinación de contaminantes ($C_{NaCl} + C_{H_2S}$). Para la corrosión del acero en una **atmósfera rural con emisiones de H_2S** se consideró la estación de Tabasquillo, localizada en una región inundada y con valores de SO_2 muy bajos, que la hacen la más rural de todas las estaciones; sin embargo, de acuerdo a las suposiciones iniciales, los valores obtenidos para la corrosión del acero en esta zona son de $79.30 \mu\text{m/año}$ dando una clasificación de C_4 - C_5 .

Para el caso de una **atmósfera rural costera** (P_0 - S_1/S_2) con contaminación natural de H_2S y de cloruros, se determinó la estación de Agua Dulce que se encuentra cercana a la costa y en una zona de inundación o de pantanos, además su foco emisor no presentó valores altos de emisiones de SO_2 . El valor de corrosión del acero fue de $133.55 \mu\text{m/año}$, por lo que le corresponde una clasificación C_5 .

La estación que fue considerada representativa de una **atmósfera urbana** fue Codezpet en Villahermosa, con un valor de corrosión para el acero de $77.35 \mu\text{m/año}$. El valor marcado por la norma es de $80 \mu\text{m/año}$ y una clasificación de C_4 - C_5 .

Hasta el momento, se han establecido los valores correspondientes a la corrosión natural de las atmósferas del estado: (C_{PM} , $C_{PM} + C_{NaCl}$, $C_{PM} + C_{H_2S}$, $C_{PM} + C_{NaCl} + C_{H_2S}$).

3. Se realizó una comparación de la corrosividad natural con una corrosión artificial (C_{SO_2}) de zona urbana como se puede observar en la tabla 5.14:

Tabla 5.14 Comparación de la corrosividad natural con la corrosión artificial de una zona urbana.

Corrosión natural	Corrosión Fe	Incremento.....%	
C_{PM}	56.80	-----	-----
$C_{PM} + C_{NaCl}$	80.75	42	23.85
$C_{PM} + C_{H_2S}$	79.30	39	22.15
$C_{PM} + C_{H_2S} + C_{NaCl}$	103.15		
C_{SO_2}	77.35	36	20.44

4. Una vez establecidos los límites de la corrosión natural, se obtuvieron los valores correspondientes a la corrosión artificial de las zonas de estudio restándole a la corrosión total (C_T), la corrosión natural (C_N) correspondiente para cada región.

En el caso de Samaria en donde los contaminantes provienen básicamente de fuentes artificiales alejadas de la costa y que cualquier fuente natural de H_2S se considera despreciable frente a las artificiales, por lo tanto, a la corrosión total se le restó la debida a parámetros meteorológicos (56.80 $\mu\text{m/año}$). Este procedimiento se aplica para todas las estaciones pertenecientes a esta zona, excepto a Cárdenas, a la que se le restó la corrosión de una atmósfera urbana, es decir, 77.35 $\mu\text{m/año}$.

Para la zona de Cd. Pemex, a la corrosión total se le restó la corrosión debida a los parámetros meteorológicos (56.80 $\mu\text{m/año}$ para el acero) excepto a la Batería José Colomo y Vernet, que por encontrarse en una zona pantanosa, se les restó la corrosión natural por H_2S . Se debe mencionar que Vernet y Belén están cerca de baterías no consideradas en el estudio que son fuentes potenciales de corrosión artificial por lo que presentan valores altos de corrosión del acero.

La región de B. Agave, es una zona rural alejada de la costa con algunas zonas pantanosas; por lo que, al valor de la corrosión total obtenida, se le restó la corrosión natural debida a parámetros meteorológicos, excepto a Mariano Pedrero que se encuentra en zona pantanosa y se le debe restar la corrosión natural por H_2S .

Pijije es una zona marina, por consiguiente, a la corrosión total se le restó la corrosión natural por NaCl.

En la zona La Venta, a la corrosión total también se le restó la natural por H_2S , (79.30 $\mu\text{m/año}$) por localizarse en una zona inundada; excepto Agua Dulce donde a la C_{H_2S} se le sumó el incremento de corrosión natural debida a NaCl (23.95 $\mu\text{m/año}$) obtenido por arriba de la corrosión natural por parámetros meteorológicos. La corrosión natural total obtenida para este caso fue de 103.15 $\mu\text{m/año}$.

Como la región de la batería el Golpe se encuentra en una zona marina, al valor de la velocidad de corrosión total se le descontó el valor de corrosión natural marina (80.75 $\mu\text{m/año}$).

Y al valor de la estación C.Greene, se le restó también el incremento al valor de corrosión natural debida a H₂S natural (22.40 µm/año).

Tabla 5.15 Corrosividad total, natural, artificial y reducción del porcentaje de vida útil en las probetas de acero expuestas de cada una de las estaciones de muestreo

No. de estación	Nombre estación	C _T (µm/año)	C _N (µm/año)	C _T -C _N = C _A (µm/año)	REDUCC. VIDA UTIL (%)
1.	Cd. Pemex	109.70	56.80	52.90	48
2.	J. Colomo	97.50	79.30	18.20	18
3.	A. Serdán	82.00	56.80	25.20	31
4.	Vernet	132.75	79.30	53.45	40
5.	Belén	86.10	56.80	29.30	34
6.	El Golpe	108.10	80.75	27.35	25
7.	C. Greene	111.50	103.15	8.65	8
8.	Tecolutilla	91.45	80.75	10.70	12
9.	P. Ceiba	95.15	80.75	14.40	15
10.	Pijije	95.05	80.75	14.30	15
11.	V. Guerrero	77.85	80.75	-2.90	0
12.	S. Sarlat	----	----	----	----
13.	Tabasquillo	79.30	79.30	0.00	0
14.	U.P.Q. La Venta	139.65	79.30	60.35	43
15.	B. La Venta	102.55	79.30	23.25	22
16.	R. Tonalá	139.80	79.30	60.50	43
17.	Z. Arq. Venta	115.95	79.30	36.65	31
18.	Agua Dulce	133.55	103.15	30.40	23
19.	B. Agave	192.25	56.80	135.45	70
20.	UJAT	97.25	56.80	40.45	41
21.	M. Pedrero	112.05	79.30	32.75	29
22.	H. de Puerco	79.20	56.80	22.40	28
23.	B. Samaria II	657.00	56.80	600.20	91
24.	P.Iny. Samaria	122.20	56.80	65.40	53
25.	A. Muerto	120.00	56.80	63.20	52
26.	Ductos	119.20	56.80	62.40	52
27.	Cunduacán	127.25	56.80	70.45	55
28.	Cárdenas	99.35	77.35	22.00	22
29.	Frontera	80.75	80.75	0.000	0
30.	E. Zapata	56.80	56.80	0.000	0
31.	Codezpet	77.35	56.80	20.55	26

5. Una vez obtenidos estos parámetros, se calculó el porcentaje de reducción de vida útil a partir de la corrosión artificial respecto de la corrosión total. Lo anterior es presentado en la tabla 5.15. Con los valores de la tabla es posible calcular la vida útil esperada para el material en una determinada atmósfera y la reducción en su vida útil expuesto en la atmósfera real. Por ejemplo, si se tuviera una lámina de hierro de 1000 µm (1 mm) de espesor expuesta en la Bat. El Golpe, la corrosión natural para este material sería de 80.75 µm/año, por lo que la vida útil esperada

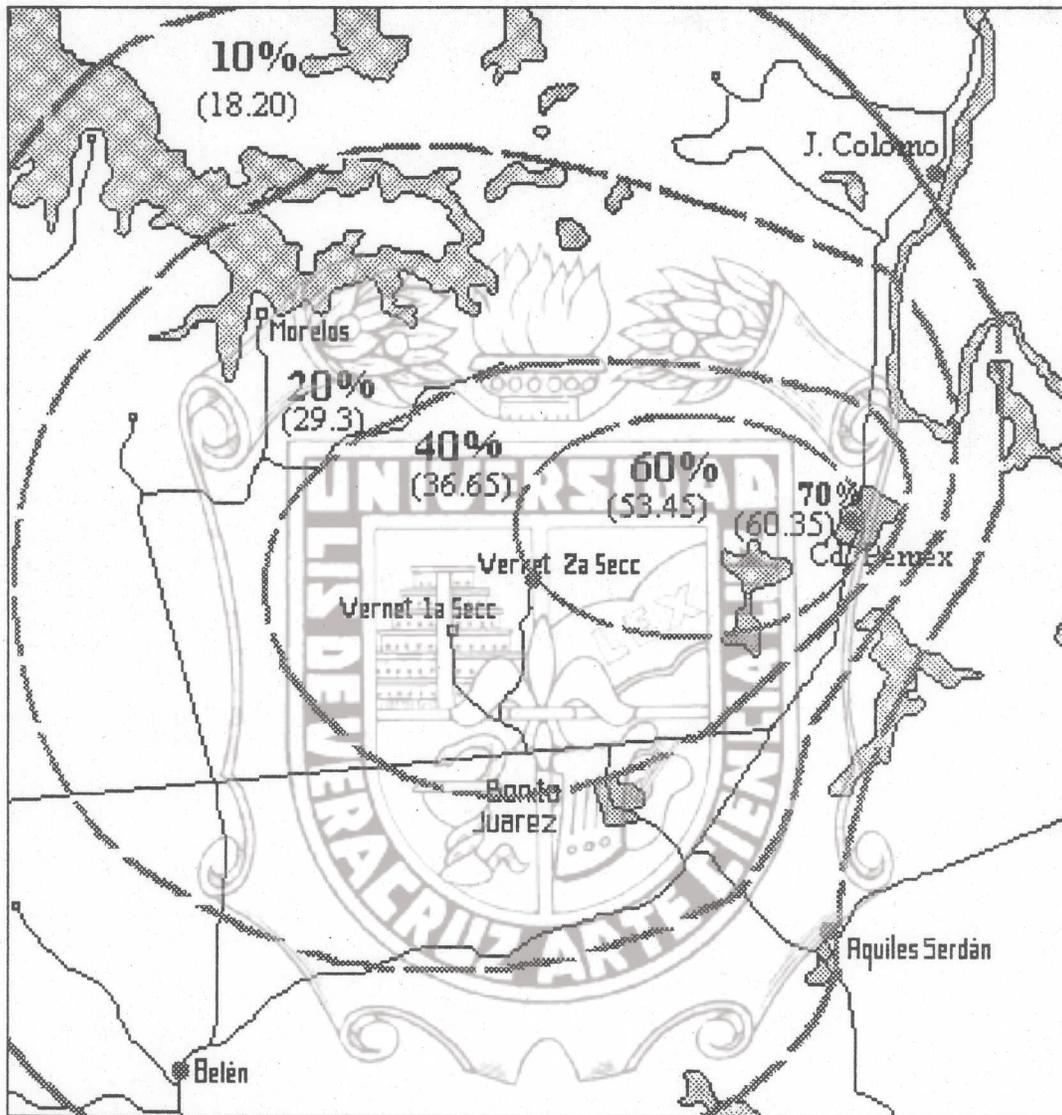
(suponiendo en éste caso, que la vida útil del metal fuera hasta el 50% de su disolución) sería aproximadamente de 6 años; sin embargo, en la atmósfera real, la corrosión total es de 108.10 $\mu\text{m}/\text{año}$ y la vida útil sería aproximadamente de 4.6 años solamente.

De la tabla, se obtiene que la corrosión artificial existente, es responsable de la reducción promedio de un 31% en la vida útil de los materiales.

6. Una vez cuantificada la corrosión artificial (C_A), se procedió a obtener sus zonas de influencia. Se ubicaron los puntos correspondientes a los valores de corrosión de acuerdo a su ubicación y distancia respecto al foco emisor, y mediante interpolaciones lineales se trazaron diferentes isogramas alrededor del foco emisor, los cuales indican la reducción en la vida útil del acero.

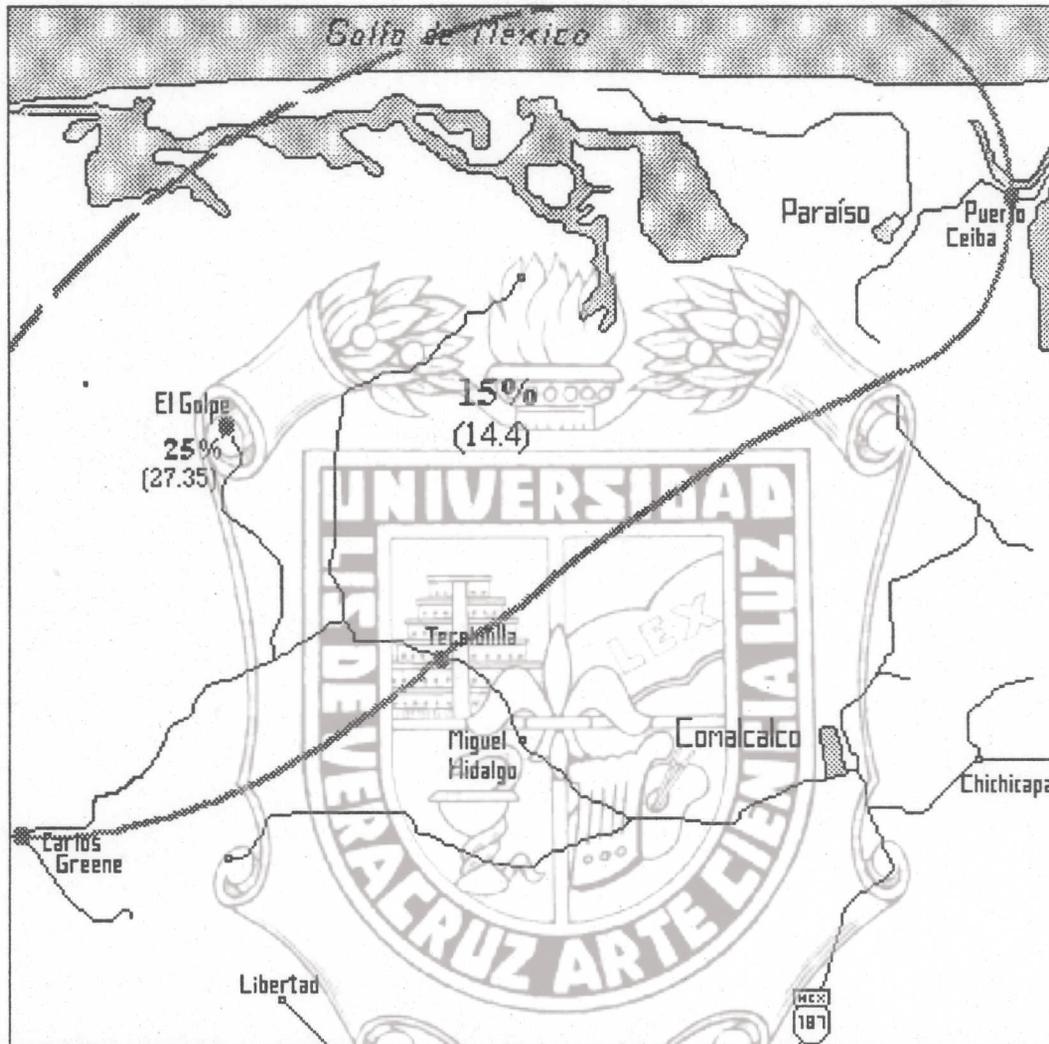
Obtenidos estos puntos experimentales y los interpolados, fueron trazados los isogramas que muestran las zonas de influencia petrolera (ver mapas de isogramas, de la figura 5.17 a la figura 5.22). La cantidad de datos obtenidos por cada zona no fue suficiente para trazar los isogramas completos, por lo que se realizaron estimaciones considerando dichos valores, la distancia entre ellos, así como la influencia de la dirección del viento. Las secciones estimadas de los isogramas, están representadas en las figuras mencionadas mediante líneas segmentadas.

7. Lo anterior permite saber si la influencia de las instalaciones petroleras en un punto determinado provoca la reducción de la vida útil de un material en un 60% (por ejemplo), lo cual permite decidir si indemnizar con el 60% el costo del material al término de su vida, o bien sustituir dicho material al 60% del tiempo de vida útil considerando una atmósfera rural (Uruchurtu 1995b).



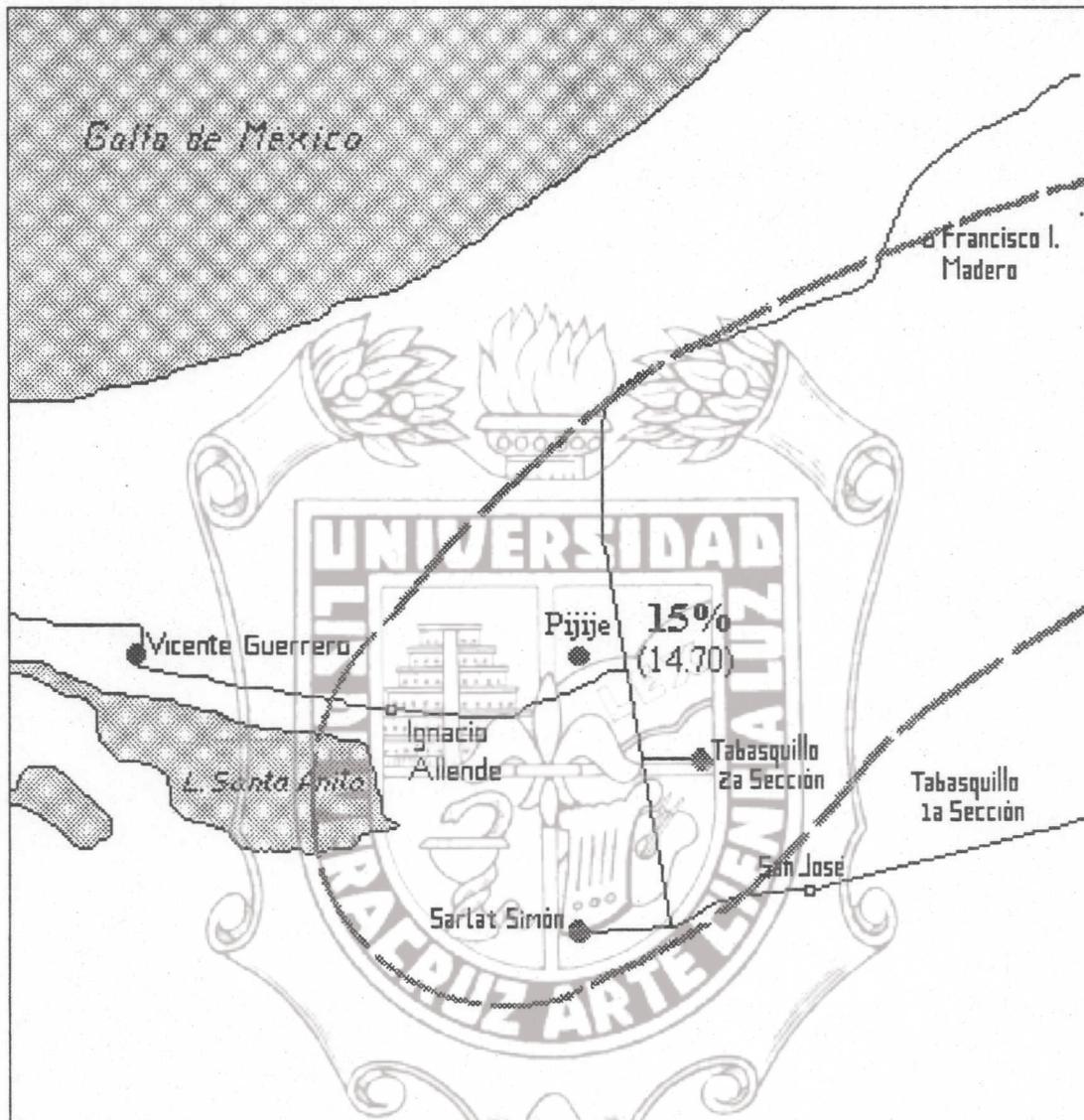
Nota: Los porcentajes indicados se refieren al valor de la contribución de la contaminación petrogénica en la corrosión observada de los metales. Los números indicados entre paréntesis se refieren a la velocidad de corrosión del metal debida a la contaminación artificial, expresada en $\mu\text{m}/\text{año}$.

Figura 5.17 Mapa de isogramas de la zona Ciudad Pemex.



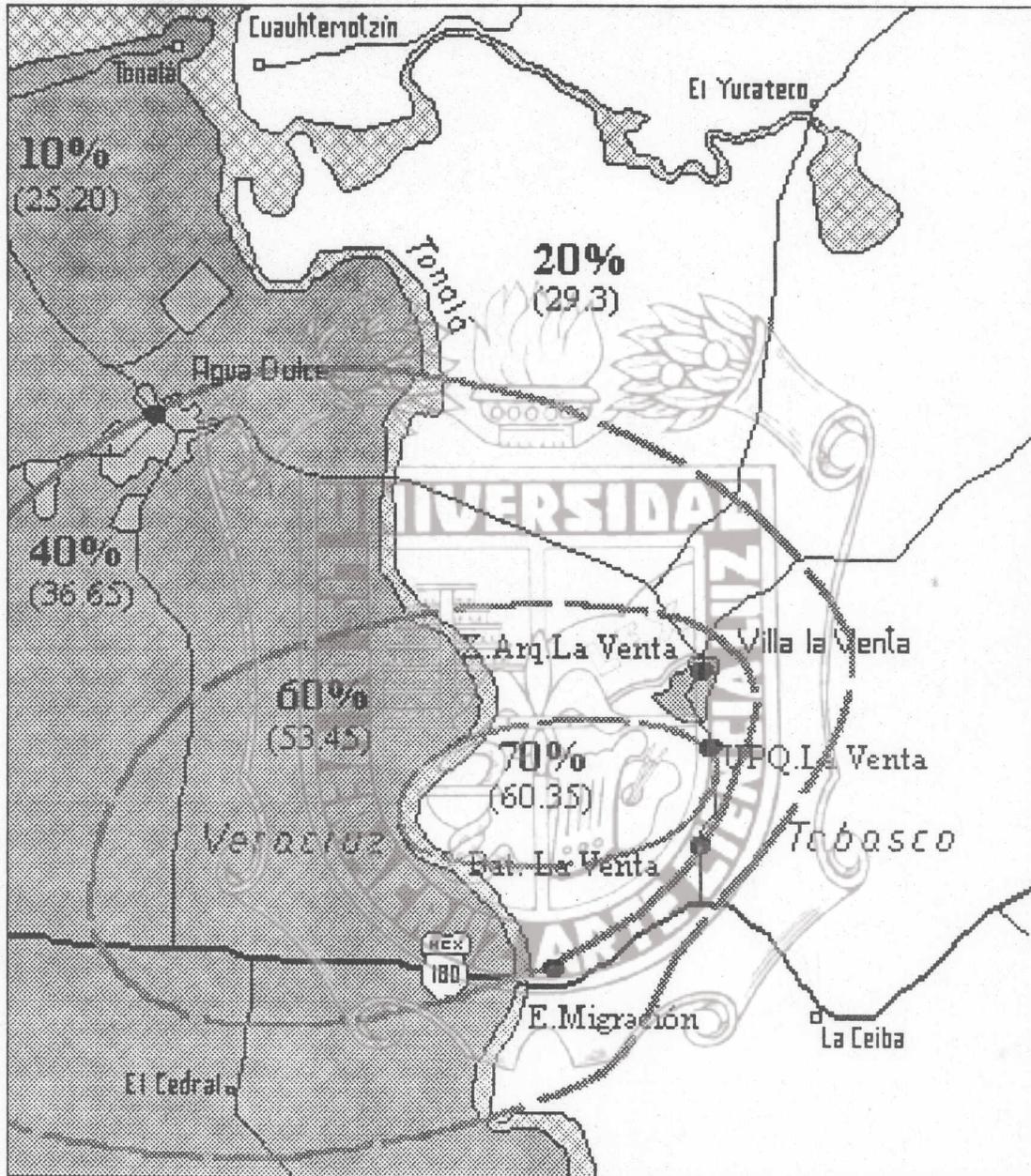
Nota: Los porcentajes indicados se refieren al valor de la contribución de la contaminación petrogénica en la corrosión observada de los metales. Los números indicados entre paréntesis se refieren a la velocidad de corrosión del metal debida a la contaminación artificial, expresada en $\mu\text{m}/\text{año}$.

Figura 5.18 Mapa de isogramas de la zona Golpe-Tupilco-Castarrical



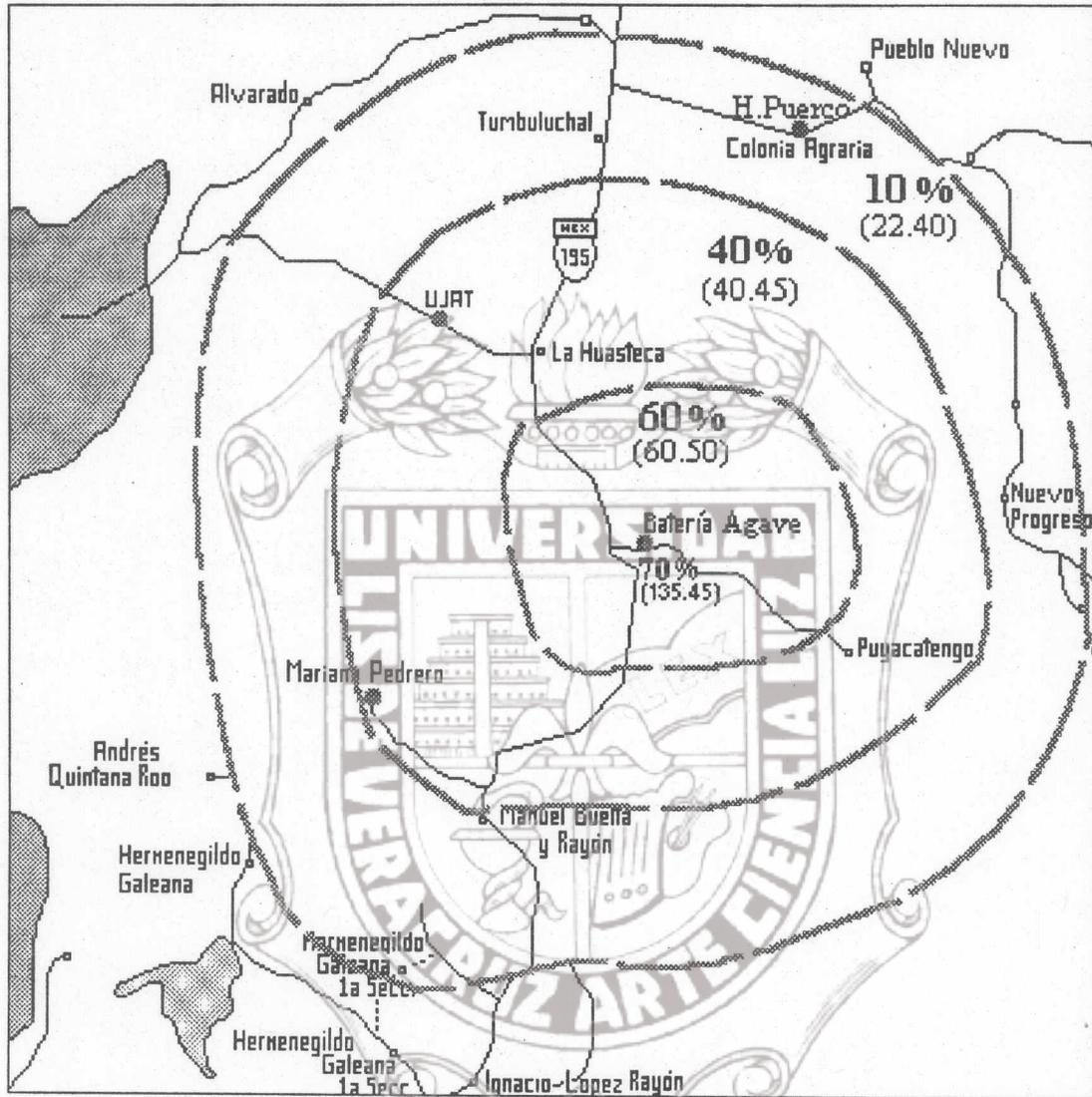
Nota: Los porcentajes indicados se refieren al valor de la contribución de la contaminación petrogénica en la corrosión observada de los metales. Los números indicados entre paréntesis se refieren a la velocidad de corrosión del metal debida a la contaminación artificial, expresada en $\mu\text{m}/\text{año}$.

Figura 5.19 Mapa de isogramas de la zona Pijije.



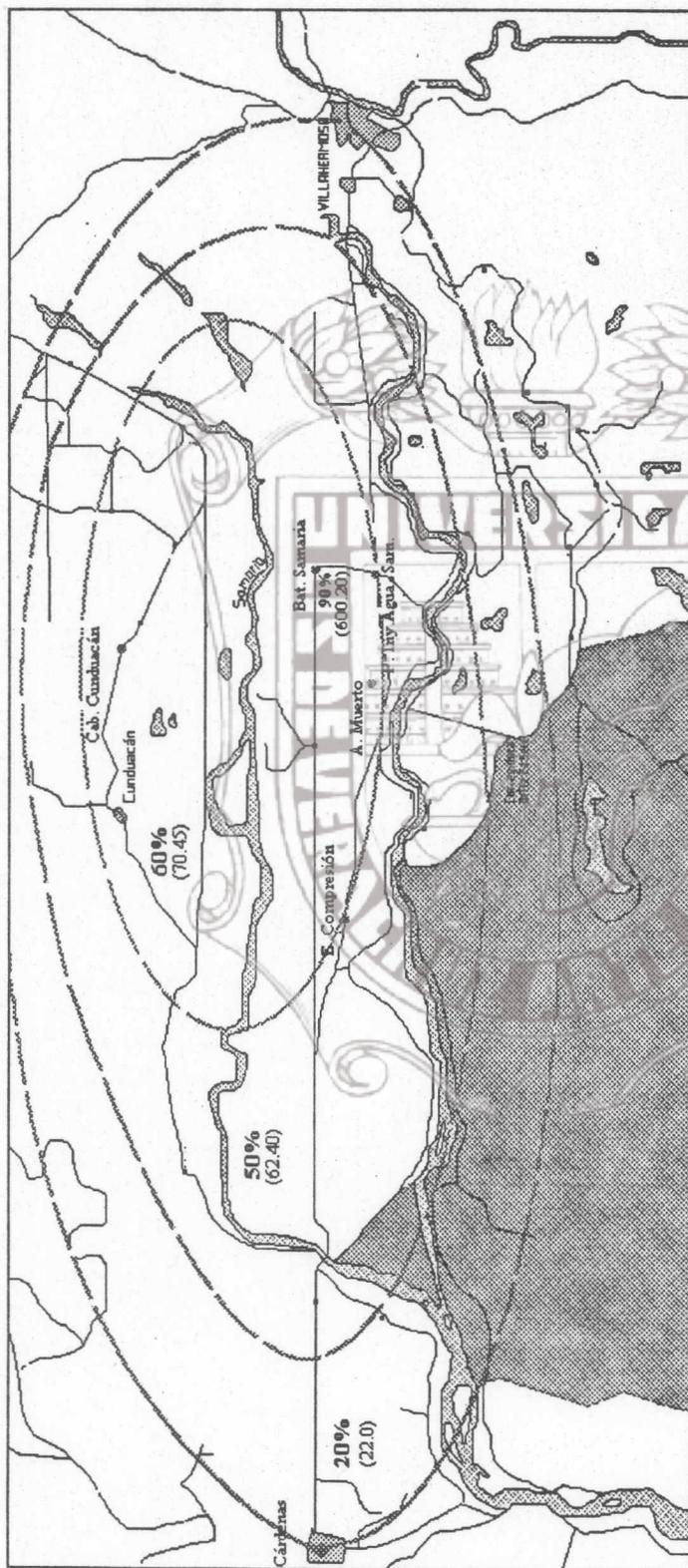
Nota: Los porcentajes indicados se refieren al valor de la contribución de la contaminación petrogénica en la corrosión observada de los metales. Los números indicados entre paréntesis se refieren a la velocidad de corrosión del metal debida a la contaminación artificial, expresada en µm/año.

Figura 5.20 Mapa de isogramas de la zona U.P.Q. La Venta.



Nota: Los porcentajes indicados se refieren al valor de la contribución de la contaminación petrogénica en la corrosión observada de los metales. Los números indicados entre paréntesis se refieren a la velocidad de corrosión del metal debida a la contaminación artificial, expresada en $\mu\text{m/año}$.

Figura 5.21 Mapa de isogramas de la zona Bateria Agave.



Nota: Los porcentajes indicados se refieren al valor de la contribución de la contaminación petrogénica en la corrosión observada de los metales. Los números indicados entre paréntesis se refieren a la velocidad de corrosión del metal debida a la contaminación artificial, expresada en $\mu\text{m}/\text{año}$.

Figura 5.22 Mapa de isogramas de la zona Bateria Samaria-Irde-Cunduacán.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 CONCLUSIONES

Como resultado del estudio presentado, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1. Los contaminantes atmosféricos ejercen un efecto corrosivo sobre los materiales metálicos.
2. En relación con la hipótesis, la investigación permitió la caracterización de la agresividad ambiental de una determinada región geográfica, utilizando parámetros climáticos, de contaminación y de velocidades de corrosión de varios materiales.
3. La intensidad del proceso de la corrosión atmosférica no sólo depende de la concentración de los contaminantes presentes, sino de otros factores como lo son : la humedad relativa, el tiempo de humectación, la dirección y velocidad del viento, etc.
4. La dirección del viento es una variable meteorológica que contribuye en la corrosión de los metales debido a que lleva consigo los contaminantes atmosféricos hasta varios kilómetros de distancia partiendo del foco emisor.
5. Los principales contaminantes atmosféricos presentes en el estado de Tabasco son SO_2 , H_2S y cloruros.
6. Las instalaciones petroleras del estado, emanan gases que contribuyen al incremento del SO_2 y H_2S atmosférico y deterioran a los materiales con mayor rapidez que como sería la afectación de forma natural.
7. La concentración de los contaminantes atmosféricos disminuye con el incremento de la distancia partiendo de su foco emisor.

6.2 RECOMENDACIONES

1. Se recomienda la continuación del estudio durante un período más largo para obtener una caracterización más aproximada de la corrosividad atmosférica del estado de Tabasco.
2. Si se continúa con el estudio, se recomienda:
 - a) La instalación de dispositivos para la captación de cloruros en todas las estaciones (si se requiere de economizar, se podrían exceptuar las estaciones número 12,13,19,20,21 y 23 ya que en el análisis de rayos X no se les detectó Cl a los productos de corrosión de sus probetas).
 - b) Cambiar de lugar el pupitre de la estación Ranchería Hueso de Puerco a otro sitio donde no esté a nivel de piso y no exista vegetación que proteja a las probetas del efecto de los contaminantes atmosféricos.
 - c) La instalación de estaciones meteorológicas en todas las zonas de estudio o en las que sea posible.
 - d) La instalación de un número mayor de estaciones de muestreo estratégicamente distribuidas.
 - e) Realizar una investigación sobre el origen del ácido sulfhídrico atmosférico para tratar de evitar, o por lo menos disminuir, sus emisiones.
3. En las zonas cercanas a la costa donde la afectación de los materiales debido a la acción de los cloruros atmosféricos es muy grande, se recomienda la sustitución de estos materiales por otros más resistentes a la corrosión o aplicarles un recubrimiento protector.
4. Debido a la alta corrosividad que sufren los metales que son expuestos a la atmósfera de Tabasco, se recomienda llevar un buen control en el mantenimiento de piezas o equipos, con el fin de evitar ineficiencia en la operación, algún tipo de daño o pérdidas económicas.

APENDICE A

EFFECTO DE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA POR H₂S SOBRE LOS METALES

El ácido sulfhídrico o sulfuro de hidrógeno, H₂S, es producido en pantanos y otras áreas terrenales debido a la putrefacción de la vegetación. En las profundidades del océano, sin embargo, el sulfato disperso puede ser reducido a dióxido de azufre, SO₂; azufre, S, y ácido sulfhídrico, H₂S, por acción de las bacterias oceánicas. Los iones sulfuro y el gas H₂S son encontrados localmente en el agua del mar y puede ser disperso en el fondo del agua estancada.

La bacteria anaerobia en suelos y áreas pantanosas puede reducir el sulfato a azufre y H₂S, y éste puede escapar a la atmósfera. Los compuestos de azufre tienen otra fuente natural en los volcanes, principalmente el SO₂ y el H₂S acompañados con pequeñas cantidades de SO₃ y varios sulfatos.

El sulfuro de hidrógeno adicionado a la atmósfera es oxidado a SO₂ y puede participar en reacciones de oxidación involucrando oxígeno atómico, O, oxígeno molecular ordinario, O₂, y ozono, O₃. El sulfuro de hidrógeno y el ozono, reaccionan para formar SO₂ y H₂O, pero solamente muy despacio, excepto en la presencia de partículas de aerosol que pueden proveer superficies en las cuales la reacción puede tomar lugar. El H₂S, O₂, y O₃ son solubles en agua, y la velocidad de oxidación de H₂S por estos oxidantes en solución puede ser muy rápida.

La oxidación de H₂S por oxígeno atómico probablemente ocurre apreciablemente en el smog fotoquímico. El H₂S que se extiende a la estratósfera también será oxidado de ésta manera. Esta reacción puede ser representada por la siguiente ecuación:



Esta reacción es seguida por otras produciendo SO₂, SO₃ y ácido sulfúrico, H₂SO₄.

La fracción de H₂S que entra a la atmósfera reacciona rápidamente con O₂ para formar SO₂ y H₂O es disuelto en la niebla donde es hidrolizado y oxidado rápidamente por el oxígeno disuelto. Considerando otras reacciones del H₂S en la parte más baja de la atmósfera, su tiempo de residencia debe ser apreciablemente más corto de un día (Kellogg, Cadle, Allen, Lazrus, y Martell (1972).

Sin embargo, son especialmente las refinerías las que emiten cantidades más notables, sobre todo en las instalaciones cuyo gas natural es muy rico en azufre. El sulfuro de hidrógeno se encuentra, frecuentemente acompañado por mercaptanos o sulfuros, compuestos derivados del H₂S, por sustitución de uno o dos de los átomos de hidrógeno por un radical orgánico. Estos compuestos presentan un olor muy característico y desagradable (Chovin y Rousell (1986).

La opinión de muchos investigadores es que el sulfuro de hidrógeno seco a temperaturas normales es un agente corrosivo muy débil. Tamman y Kester han establecido que la corrosión del cinc, cadmio, aluminio, antimonio, bismuto, hierro, cobalto y níquel en una atmósfera de sulfuro de hidrógeno seco es despreciable (Rozenfeld 1973).

Schklovsky, quien estudió el comportamiento de los metales en sulfuro de hidrógeno seco y húmedo, también llegó a la conclusión de que el H_2S seco a temperaturas normales tiene un efecto muy ligero en la corrosión de los metales (Rozenfeld 1973).

Shklovsky divide a los metales en tres grupos: el primer grupo consiste de metales cuya apariencia externa no cambia (magnesio, aluminio y avial (aleación de Cu-Al-Fe)), también como los metales que preservan su apariencia natural, pero son cubiertos con un color iridiscente (Zn) o puntos negros finos (18Cr-8Ni CRES acero inoxidable). El segundo grupo consiste de metales cuyo color cambia: níquel, hierro y plomo. El tercer grupo es de metales cuya apariencia externa cambia completamente: plata, latón y cobre.

Contrario al efecto del H_2S seco, el húmedo es un agente corrosivo poderoso. En presencia de una delgada película de humedad sobre la superficie del metal, puede observarse una corrosión severa para concentraciones de H_2S de $4g/m^3$ de una atmósfera natural (Rozenfeld 1973). Resultados de otros investigadores indican que conforme al incremento de la humedad, el H_2S comienza a ser muy agresivo. A bajas humedades, la corrosión permanece ligera pero a una máxima saturación de vapor de agua con H_2S , se inicia una corrosión severa e intensiva (Rozenfeld 1973).

De un gran número de aleaciones estudiadas (Rozenfeld 1973), las más estables en H_2S húmedo fueron las aleaciones de aluminio, las cuales no se corroen a la concentración de H_2S máxima. Se tienen datos de la estabilidad de diferentes metales (plata, níquel, cobre, fierro, magnesio, avial, cromo, aluminio, plomo, cinc, estaño) en H_2S saturado con vapor de agua, estos datos muestran que todos los metales sin excepción están sujetos a diversos grados de corrosión. Los más estables de estos metales y aleaciones bajo estas condiciones son el aluminio, plomo y avial. Después en estabilidad están el estaño, cinc y plata. Los metales como el cobre, latón y níquel se corroen pesadamente y cambian de apariencia.

La corrosión incrementa para muchos metales cuando la humedad relativa del aire incrementa (Rozenfeld 1973). En atmósferas saturadas con vapor de agua (100% de humedad relativa) el cinc, aluminio y acero inoxidable se corroen a la misma velocidad que lo hacen al 80-90% de humedad relativa, mientras que el hierro, cobre, cinc, níquel y latón están sujetos a corrosión severa.

El hierro es particularmente sensible a incrementos en la humedad relativa.

Shklovsky investigó las propiedades protectoras de los recubrimientos de cobre, plomo, estaño, cinc y fosfato. En sulfuro de hidrógeno saturado con humedad y una mezcla de aire y 5% de H_2S saturado con humedad, los recubrimientos de cinc fueron muy efectivos y el metal base hierro fué protegido de la corrosión. Así, los recubrimientos de cinc y aluminio son más efectivos y los más económicos para la protección de hierro y acero contra la corrosión en ambientes conteniendo H_2S (Rozenfeld 1973).

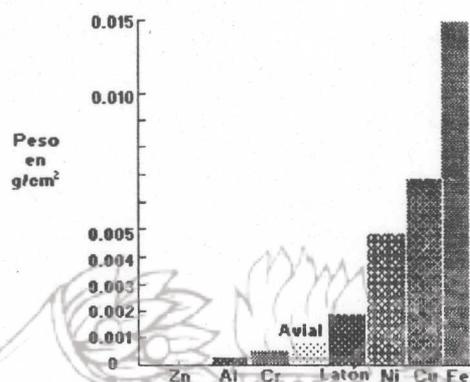
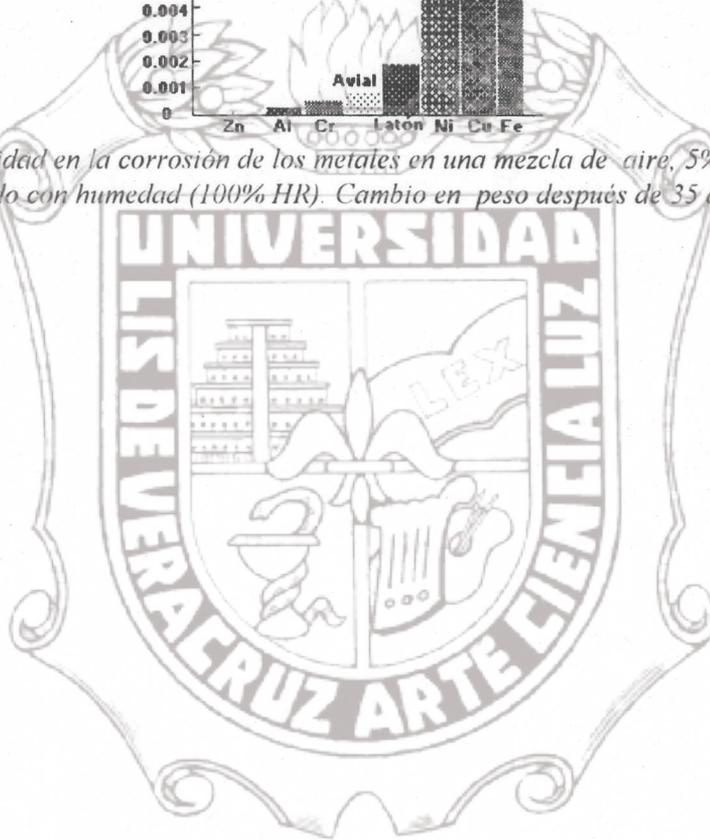


Figura A.1 Estabilidad en la corrosión de los metales en una mezcla de aire, 5% de H₂S, saturado con humedad (100% HR). Cambio en peso después de 35 días.



Instituto de Ingeniería
Universidad Veracruzana

APENDICE B

TECNICAS ELECTROQUIMICAS PARA LA EVALUACION DE LA CORROSION

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 tiempo de humectación (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 son 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.

La técnica más simple es la de la extrapolación de Tafel, que supone una corrosión uniforme y que se describe a continuación (Uruchurtu et al. 1990):

El método de extrapolación de Tafel para la determinación de la velocidad de corrosión fue empleado por Wagner y Traud (Uruchurtu et al. 1990) 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 (flujo de electrones en coulombs por segundo por unidad de área) total, i , es igual a la diferencia de las densidades de corriente de las dos reacciones:

$$i = i_c - i_a \dots\dots\dots (B.1)$$

en 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 (Evans 1987; Uruchurtu et al. 1990).

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 cinc inmerso en ácido clorhídrico. Bajo estas condiciones, el cinc es rápidamente corroído por el ácido y las reacciones electroquímicas que ocurren son las siguientes (Evans 1987):



Cada una de estas reacciones posee su propio potencial de electrodo y densidad de corriente de intercambio, como se representa en la figura B.1.

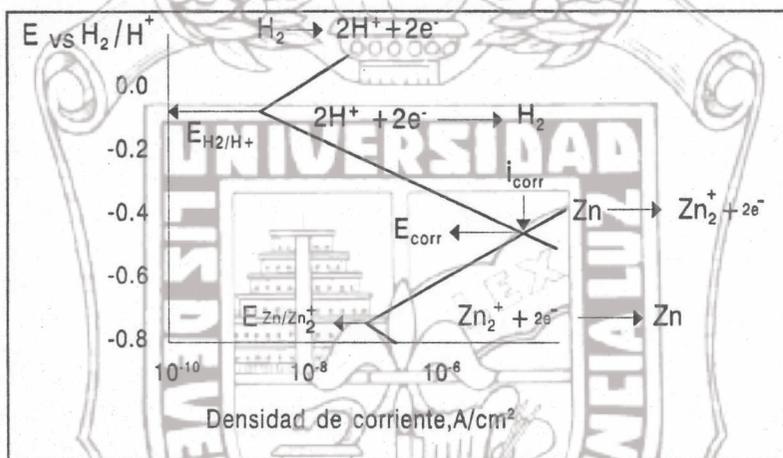


Figura B.1 Comportamiento de un electrodo de cinc en una solución ácida

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, llamado *potencial de corrosión*, E_{corr} . En este punto, la velocidad de disolución del cinc es igual a la velocidad de formación del hidrógeno expresado en términos de densidad de corriente de corrosión, i_{corr} (Evans 1987).

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

$$\eta = a + b \log i \dots\dots\dots (\text{B.4})$$

en donde :

- η : sobrepotencial ($\eta = E \text{ aplicado} - E_{\text{equilibrio}}$)
- i : densidad de corriente de la reacción electroquímica
- a, b : constantes

El valor de la constante a está relacionado 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 B.2).

Cuando la desviación del potencial de equilibrio es positiva (+ η) se dice que el proceso es anódico, o sea, el metal se oxida o disuelve; si la desviación es negativa, (- η), el potencial aplicado toma valores más negativos que el de equilibrio y el proceso es catódico, originándose reacciones de reducción en el material (Dean 1986).

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 B.3.

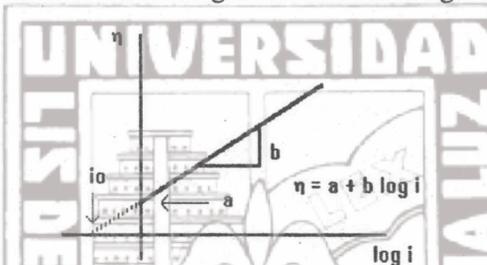


Figura B.2 Gráfica que muestra la ecuación de Tafel

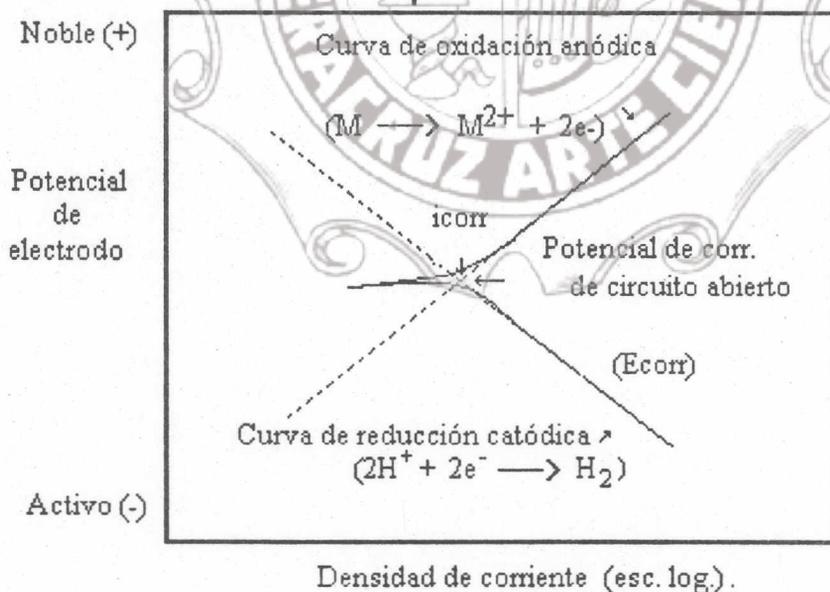


Figura B.3 Esquema que muestra las curvas de polarización anódica y catódica.

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 Ampere = 1 Coulomb 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:

$$m = \frac{I\theta M_a}{nF} \dots\dots\dots (B.5)$$

en donde :

- F: constante de Faraday ($96,516 \pm 2$ coulombs (escala física) y $96,486 \pm 2$ coulombs (escala química), según Weast (1974).
 n: número de equivalentes intercambiados
 Ma: peso atómico
 θ : tiempo
 I: corriente (amperes)

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

$$r = \frac{m}{tA} = \frac{iM_a}{nF} \dots\dots\dots (B.6)$$

en 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, ρ . Para expresar la velocidad de corrosión en mm/año, dicha ecuación se convierte en (Evans 1987) :

$$r = \frac{0.00327ai}{n\rho} \dots\dots\dots (B.7)$$

REFERENCIAS

- Avila, J. y Genescá, J. (1988). "Cinética y termodinámica de la corrosión." IMICORR, Cd.Universitaria, D.F.
- Aviles, V. Y. (1990). "Diseño y construcción de una estación de prueba para el monitoreo de corrosión para la obtención de un mapa de corrosividad atmosférica." Tesis de licenciatura, Instituto Tecnológico de Zacatepec, Edo. de México.
- Barton, K. (1970). "Consideraciones fundamentales sobre la corrosión atmosférica del acero galvanizado en caliente." INTERGALVA 70, Dusseldorf.
- Berukshtis, G. K. y Klark, G. B. (1966). "Corrosion of metals and alloys." Edited by Tomashov y Miralyubev, 281, Jerusalem.
- Breviario de términos y conceptos sobre ecología y protección ambiental. (1991). Petróleos Mexicanos, Subdirección Técnica Administrativa, Gerencia de Protección Ambiental, México.
- Chester, R. (1990). "Marine geochemistry." Department of Earth Sciences, University of Liverpool, London.
- Chovin, P. y Rousell, A. (1986). "La polución atmosférica." Vol. 52, Serie Muy Interesante, España.
- Dean, S. W. (1986). "Electrochemical methods of corrosion testing." *Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering*, An official NACE publication, Edit. R. Baboian, USA, 193-200.
- Dexter, C. S. (1979). "Handbook of oceanographic engineering materials." A Wiley-Interscience Publication, USA.
- Evans, U. R. (1987). "Corrosiones metálicas." Edit. Reverté, España.

- Feliu, S. y Morcillo M. (1982). "Corrosión y protección de los metales en la atmósfera." Ediciones Bellatera, S.A., España.
- Fontana, G. M. (1986). "Corrosion Engineering." Third Edition, McGraw Hill International Editions, Singapore.
- García, E. (1973). "Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köppen." Universidad Nacional Autónoma de México, México, 14-15.
- Genescá, J. y Avila, J. (1986). "Más allá de la herrumbre." *Fondo de Cultura Económica. La Ciencia desde México*, No. 9, México.
- Golubev, A. I.; Kadyrov, M. Kh. (1969). "Proceeding third international congress on metallic corrosion." Vol. 4, p. 522, Moscu.
- González, F. J. et. al. (1984). "Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión." Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid.
- Haynie, F. H. y Upham, J. B. (1984). "Effects of atmospheric sulfur dioxide on the corrosion of zinc." Corrosion Source Book, compiled by American Society for Metals and National Association of Corrosion Engineers, USA.
- Himmelblau, D. M. (1989). "Principios y cálculos básicos de la ingeniería química." Décimo primera impresión, Cía. Editorial, S. A. de C. V., Mexico.
- Kellogg, W. W.; Cadle, R. D.; Allen, E. R.; Lazrus, A. L. y Martell, E. A. (1972). "The sulfur cycle." *Science*, vol. 175, número 4022, 587-593.
- Keenan, W. C.; Kleinfelter, C. D.; Wood, H. J. (1987). "Química general universitaria." Tercera impresión, Compañía Editorial Continental, S. A. de C. V. (CECSA), México.
- King, G. A.; Karpeta, J. y Bates, B. D. (1994). "Corrosivity mapping as a fundamental tool in assessing the integrity of the distribution/ transmission system for the electricity trust of south Australia." *Corrosion 94*, USA.

- Morcillo, M. (1992). "Mapa Iberoamericano de corrosividad atmosférica (MICAT A-60). Primeros resultados." Publicación en Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección, Madrid, España.
- Morcillo, M. y Feliu, S. (1993). "Mapas de España de corrosividad atmosférica." Edit. Morcillo y Feliu, Programa CYTED, España.
- Morris, C. (1992). "Dictionary of science and technology." Academic Press, USA.
- Newman, T. R. (1979). "Classifications of corrosion failures." Naico Chemical Company, Corrosion Source Book, American Society of Metals, National Association of Corrosion Engineers, USA.
- Norma ASTM G50-76 (1992). "Standard practice for conducting atmospheric corrosion tests on metals." R-1992.
- Norma ISO 8407. (1991). "Corrosion of metals and alloys-Removal of corrosion products from corrosion test specimens." First edition, 1991-07-01.
- Norma ISO 8565. (1992). "Metals and alloys-atmospheric corrosion testing-general requirements for field tests." First edition, 1992-02-01.
- Norma ISO 9223. (1992). "Corrosion of metals and alloys-corrosivity of atmospheres-classification." First Edition, 1992-02-15.
- Norma ISO 9225. (1992). "Corrosion of metals and alloys-corrosivity of atmospheres-measurement of pollution." First edition, 1992-02-15.
- Norma ISO 9226. (1992). "Corrosion of metals and alloys-corrosivity of atmospheres determination of corrosion rate of standard specimens for the evaluation of corrosivity." First edition, 1992-02-15.
- Reportes de estudios de concentración de contaminantes atmosféricos emanados por las instalaciones petroleras del estado de Tabasco. (1992). Gerencia de Seguridad Industrial y Protección Ambiental. Petroleos Mexicanos, México.

- Rozenfeld, I. L. (1973). "Atmospheric corrosion of metals." NACE, Ed. E. C. Greco, USA.
- Scully, J. (1987). "Cooper pátina formation." Special ISSUE, An official Journal of the Institution of Corrosion Science and Technology and Cebelcor, Pergamon Press, USA, 641-643.
- Trewartha, T. G. (1968). "An introduction to climate." Fourth Edition, McGraw-Hill Book Company, USA.
- Uruchurtu, C. J. et. al. (1990). "Técnicas electroquímicas aplicadas al control y seguimiento de la corrosión." IMICORR (Instituto Mexicano de Investigaciones de la Corrosión), México.
- Uruchurtu C. J. y Malo, J. M. (1993). "Termodinámica y cinética de un proceso irreversible. El caso de la corrosión." Artículo interno. Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE), Cuernavaca, Mor.
- Uruchurtu C. J. (1995a). "Evaluación de la agresividad atmosférica sobre materiales metálicos." Informe interno IIE/12/10058/I-01/F, Cuernavaca, Mor.
- Uruchurtu, C. J. (1995b). "Guía de procedimiento de aplicación de datos de corrosión atmosférica para el establecimiento de zonas de influencia petrolera." Anexo, *Informe Final Evaluación de la Agresividad Atmosférica sobre Materiales Metálicos*, Instituto de Investigaciones Eléctricas, IIE/12/10058/I-01/F, Cuernavaca, Mor.
- Vitoria, E. (1932). "Manual de Química." Barcelona, España.
- Weast, C. R. (1974). "Handbook of chemistry and physics." 55th edition, CRC PRESS, U.S.A.
- West, J. M. (1986). "Corrosión y oxidación." Fundamentos, Edit. Limusa, México.