

MODELO ESTADÍSTICO PARA ESTIMAR LA CONCENTRACIÓN DE NaCl Y SO₂ CATALIZADORES DEL PROCESO DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA EN XALAPA, VERACRUZ ESTUDIO PRELIMINAR

Domitilo Pereyra-Díaz¹, Miguel Ángel Natividad-Baizabal¹, Ignacio Sosa-Uscanga¹ y Javier Reyes-Trujeque²

¹ Centro de Meteorología Aplicada, Universidad Veracruzana, Apartado Postal #136. Xalapa, Ver., México. C.P. 91000.

² Programa de Corrosión del Golfo de México, Apartado Postal #204. Campeche, Camp., México. C.P. 24030.

E-mail: dpereyra@speedy.coacade.uv.mx

RESUMEN

En este estudio se relacionan, estadísticamente, algunas variables climatológicas con los contaminantes atmosféricos catalizadores del proceso de corrosión atmosférica. Para ésto se monitorearon algunos contaminantes de la atmósfera de la ciudad de Xalapa, Ver., así como las variables climáticas del lugar. Los contaminantes monitoreados fueron el cloruro de sodio (NaCl) y el bióxido de azufre (SO₂), los cuales se captaron continuamente durante los últimos meses de 1993 y todo el año de 1994. Con los promedios mensuales de cada variable se formaron dos bases de datos, con 14 observaciones cada una. Con estas bases de datos se determinaron las variables climatológicas que mayor relación guardan con el cloruro de sodio y el bióxido de azufre, encontrados en la atmósfera de Xalapa. Para esto se realizó un análisis de regresión múltiple con intercepción al origen. Estas variables fueron el tiempo de humectación (th) y la velocidad del viento dominante (vvd) para el NaCl, y el tiempo de humectación (th) y la humedad relativa (hr) para el SO₂, con nivel de significancia al 5%.

INTRODUCCIÓN

Se entiende por corrosión a la degradación de los materiales provocada por el medio que los rodea. Cuando se trata de metales estamos hablando de corrosión metálica. Desde el primer momento de su obtención, luego de haberles dado forma conveniente, los metales muestran una tendencia inherente a reaccionar con el medio que los rodea (Genescá y Ávila, 1986).

Cuando el metal se encuentra expuesto al medio ambiente, este fenómeno recibe el nombre de corrosión atmosférica y guarda una estrecha relación con un conjunto de variables climatológicas y ambientales.

La corrosión atmosférica es un proceso de naturaleza electroquímica que ocurre cada vez que se forma una capa de agua (originada por la condensación de la humedad del aire) sobre la superficie de un metal expuesto al medio ambiente, y cuyos efectos se ven potenciados por la presencia en el aire de contaminantes atmosféricos y antropogénicos que se depositan sobre la superficie metálica (Boston, 1972).

El fenómeno de la corrosión llega a ocasionar pérdidas económicas enormes, tan solo en los Estados Unidos, la NACE calcula que las pérdidas que la corrosión ocasiona llegan a alcanzar hasta el 4% del PIB de aquel país. Según Tomashov et al. (1956), más del 50% de estos costos se deben a la corrosión atmosférica, lo que resulta obvio si se tiene en cuenta que la mayoría de las instalaciones y equipos con componentes metálicos operan al aire libre.

Lo anterior ha motivado la movilización de diversos grupos

de investigadores en todo el mundo, en busca de un mejor conocimiento de los factores que influyen en la agresividad potencial de la atmósfera. Esto ha dado lugar a los llamados Mapas de Corrosión Atmosférica (Estados Unidos, Inglaterra y la Ex-Unión Soviética), que ha permitido determinar importantes estrategias de luchas y protección contra la corrosión.

A pesar de la experiencia adquirida en otros países, en México no existe un estimativo de los costos que representa para el país las pérdidas ocasionadas por la corrosión atmosférica, aunque en 1979 Tadeus Zaak reporta que los daños causados por corrosión atmosférica en México pueden ser considerables debido a la enorme zona costera del país.

En base a esta problemática han surgido varios grupos de investigadores que se han abocado a conocer las variables que influyen en el fenómeno de la corrosión atmosférica en México. Mediante el uso de metodologías internacionales que relacionan el tiempo de humectación (es el tiempo durante el cual permanece una capa de humedad sobre la superficie metálica, esto ocurre cuando la temperatura del aire es mayor a 0 °C y la humedad relativa es mayor o igual al 80%) con la presencia de contaminantes atmosféricos, pretenden encontrar un índice sobre la agresividad atmosférica en varios sitios de la República Mexicana.

En la última década, los estudios sobre la corrosión atmosférica han tenido un impulso notable en diversas regiones de nuestro país, desde 1988 se han instalado estaciones de seguimiento atmosférico en Acapulco y Cuernavaca (IIE), Cd. de México (UNAM), San Luis Potosí (UASP) y en diverso puntos de las costas mexicanas del Golfo de México (PCGM-UAC) y Mar Caribe (CINVESTAV-Mérida).

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE CORROSIÓN

La corrosión metálica es la reacción espontánea de un metal o aleación con el medio ambiente que los rodea. Esta reacción es de naturaleza electroquímica e implica la formación de una multitud de zonas anódicas y catódicas sobre la superficie del metal. Ante la presencia de humedad, ésta actúa como un electrolito que permite el cierre del circuito eléctrico causante de la corrosión. Durante este proceso el metal se transforma en ion, cediendo sus electrones a un no metal (S, O₂, etc.) y provocando así la disolución del metal.

Una superficie de acero húmedo tiene microregiones llamadas anódicas, en donde los átomos metálicos liberan electrones:



y se disuelven en forma de iones en el agua; los electrones liberados del hierro se transportan por conducción eléctrica hacia microregiones llamadas catódicas, donde participan en una reacción química con el agua que forma una solución acuosa o electrolítica, y el oxígeno disuelto en ella para dar lugar a la formación de iones OH⁻, según la reacción química siguiente:



En la capa húmeda formada alrededor del metal reaccionan los hierros ferrosos Fe⁺⁺ con los iones OH⁻ para dar lugar a los óxidos de hierro hidratados que componen la herrumbre. La herrumbre tiene poca o nula adhesión con la superficie metálica y se desprende dejando la superficie metálica fresca expuesta a un nuevo ciclo de corrosión.

¿QUÉ ES LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA?

La corrosión atmosférica de los metales es un proceso de naturaleza electroquímica, el cual es favorecido por la formación de una capa de agua sobre la superficie del metal, originada por la humedad del medio ambiente y la presencia de contaminantes atmosféricos.

La magnitud del proceso corrosivo en la atmósfera va a depender fundamentalmente del tiempo de humectación, así como de la composición química de la atmósfera circundante. Aunado a esto, existen otras variables climatológicas que contribuyen a la formación de capas de humedad sobre la superficie metálica y que guardan una estrecha relación con las características geográficas de la región, como pueden ser la precipitación pluvial y la presencia de escarcha (Tomashov, 1956).

Lo anterior indica que el tiempo de humectación es función del clima del lugar y su magnitud es menos variable geográficamente que las concentraciones de los contaminantes en el aire. Un mismo valor de tiempo de humectación se puede aplicar, al menos a grosso modo, a una extensa zona, por

ejemplo, toda el área de una gran ciudad (Rozenfiel y Lukonina, 1956).

Los contaminantes (gaseosos y sólidos) junto con las variables climáticas ya mencionados, determinan la intensidad y naturaleza de los procesos corrosivos, potenciando a menudo sus efectos al actuar simultáneamente. Está demostrado que el NaCl y el SO₂ son los principales agentes corrosivos de la atmósfera y su presencia en ciertas regiones depende fuertemente de las condiciones atmosféricas (Feliú y Morcillo, 1982).

El cloruro de sodio llega a la atmósfera debido a la evaporación del agua de mar y algunas veces desde suelos salinos. El grado de contaminación salina de un lugar depende fundamentalmente de la distancia a que se encuentre del mar. Se ha señalado que más allá de unos pocos cientos de metros del mar, la salinidad atmosférica decae ostensiblemente. En zonas alejadas del mar, la presencia de aerosoles marinos guarda una fuerte dependencia con la velocidad y dirección de los vientos. Estudios hechos por Corvo (1994) han señalado un aumento en las concentraciones de NaCl atmosféricos en unidades de seguimiento ubicadas lejos de la costa ante la entrada de frentes fríos.

Lejos del mar, la contaminación atmosférica depende de la presencia de industrias y núcleos de población. Tal es el caso del SO₂ que se encuentra en el aire debido a la actividad industrial y domésticos que consumen combustibles fósiles, como son las plantas termoeléctricas, principalmente. Por lo anterior los niveles más altos de contaminación sulfurosa se ubican cerca de los emplazamientos industriales y en las grandes ciudades. Torres y Bravo (1984), han encontrado que dentro de un radio de 10 Km., la concentración de este contaminante puede variar grandemente de una zona a otra.

Los contaminantes atmosféricos aceleran la corrosión a través de su acción sobre la conductividad del electrolito, del proceso anódico y del proceso catódico. Durante la corrosión del acero en una atmósfera contaminada por SO₂, se produce ácido sulfúrico, de acuerdo a la siguiente reacción:



Aún cuando el ácido sulfúrico reaccione con el hierro para dar sulfato de hierro, se regenera por hidrólisis de esta sal en presencia de más humedad. El ácido sulfúrico lo mismo que el cloruro sódico son electrolitos fuertes que elevan considerablemente la conductividad de la película acuosa sobre el metal (Rosenfiel, 1972).

Para valorar debidamente el papel del SO₂, conviene tener presente que su solubilidad es unas 1300 veces mayor que el oxígeno. Por ello, Falton (1982), citado por Reyes (1995), indica que aún cuando la concentración de SO₂ en el aire sea baja, su concentración en la delgada capa del electrolito puede elevarse considerablemente.

En atmósferas con fuerte presencia de aerosoles salinos, la

influencia de la acumulación del NaCl sobre la superficies expuestas influyen significativamente en la velocidad de corrosión. Esto ocurre cuando la humedad proporcionada por el medio ambiente entra en contacto con las partículas de sal provenientes del mar o de suelos salinos y los deposita sobre la superficie del metal, de esta manera, se forma una solución fuertemente salina que estimula decisivamente el proceso corrosivo.

METODOLOGÍA PARA DETERMINAR LOS CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS CATALIZADORES DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN

Como se mencionó anteriormente, el cloruro de sodio y el bióxido de azufre son los principales contaminantes atmosféricos que influyen en la corrosión atmosférica de los metales, para determinar la concentración de éstos en el aire, se utiliza la metodología ISO 9225: (1992).

DETERMINACIÓN DEL NaCl ATMOSFÉRICO

Para determinar la concentración del NaCl presente en el aire se emplea la técnica de la **mecha húmeda**. Esta técnica consiste en exponer al medio ambiente un tubo de ensaye, de área conocida, cubierto por una muselina, cuya parte inferior de ésta se haya en contacto con una solución de glicerina al 20%. Esta solución permite que la muselina se mantenga siempre húmeda, facilitando así la difusión del cloruro de sodio atmosférico, captado en la superficie del tubo de ensaye, hacia la solución que se encuentra en un recipiente, al entrar en contacto con la muselina. Las mechas son recolectadas mensualmente y la concentración del cloruro de sodio ambiental se determina a partir de una titulación volumétrica contra $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0.007 M en presencia de una solución indicadora de difenilcarbazona-azul de bromofenol. Los resultados se expresan en mg de NaCl/ m^2 .día.

DETERMINACIÓN DEL SO_2 ATMOSFÉRICO

El SO_2 atmosférico se determina por medio de la técnica del **plato de sulfatación**. Esta técnica consiste en la exposición al medio ambiente de una pasta de bióxido de plomo en un plato de Petri de área conocida. Las atmósferas con alto contenido de SO_2 reaccionan con el bióxido de plomo contenido en los platos de sulfatación para formar sulfatos de plomo. Los platos se recolectan mensualmente y la cantidad de SO_2 presente en ellos se determina por métodos turbidimétricos a partir de una precipitación con BaCl_2 . Los resultados del análisis se reportan como mg de SO_2/m^2 .día.

ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Se formó una base de datos de los promedios mensuales con las variables siguientes: NaCl = cloruro de sodio, vvd = velocidad del viento dominante, hr = humedad relativa, th = tiempo de humectación, tm = temperatura media, vv = velocidad del viento, insol = insolación, precip = precipitación y evap = evaporación. Con esta base de datos se calculó la matriz de correlación simétrica (Tabla 1).

Tabla 1. Matriz de correlación de la base de datos del cloruro de sodio.

	NaCl	vvd	hr	th	tm	vv	insol	precip	evap
NaCl	1	0.02	0.27	0.30	-0.07	0.048	-0.06	-0.22	-0.20
vvd	0.02	1	-0.26	-0.20	-0.29	-0.70	0.21	-0.46	0.04
hr	0.27	-0.26	1	0.97	-0.46	-0.28	-0.75	0.19	0.73
th	0.30	-0.20	0.97	1	-0.60	-0.22	-0.74	0.13	0.79
tm	-0.08	-0.29	-0.46	-0.60	1	-0.29	0.60	0.35	0.86
vv	0.05	-0.70	-0.28	-0.22	-0.29	1	0.14	-0.49	-0.13
insol	-0.06	0.21	-0.75	-0.74	0.60	0.14	1	0.10	0.79
precip	-0.22	-0.46	0.19	0.13	0.35	-0.49	0.10	1	0.20
evap	-0.20	0.04	0.73	0.79	0.86	-0.13	0.79	0.20	1

En esta matriz la primera fila contiene las correlaciones simples de la variable dependiente NaCl con las ocho variables independientes restantes. Se puede apreciar que existe poca relación entre las variables independientes con la variable dependiente NaCl. Por otra parte, existe alta correlación entre algunas variables independientes, tal es el caso de; vv y vvd, th e insol, th y hr, tm e insol, tm y evap, y evap e insol., el impacto de las correlaciones mayores de 0.6 sobre los resultados de la regresión son altamente equívocos según Draper y Smith (1981). En este sentido la base de datos fue depurada resultando ser las variables de mayor interés el NaCl, vvd y la hr.

El procedimiento anterior se realizó con una segunda base de datos, la cual contiene al bióxido de azufre, SO_2 , como variable dependiente, en lugar del cloruro de sodio, NaCl (Tabla 2).

Tabla 2. Matriz de correlación de la base de datos del bióxido de azufre.

	SO_2	vvd	hr	th	tm	vv	insol	recip	evap
SO_2	1	-0.36	0.50	0.49	-0.04	-0.30	-0.21	0.29	-0.16
vvd	-0.36	1	-0.26	-0.20	-0.29	-0.70	0.21	-0.46	0.04
hr	0.50	-0.26	1	0.97	-0.46	-0.28	-0.75	0.19	0.73
th	0.49	-0.20	0.97	1	-0.60	-0.22	-0.74	0.13	0.79
tm	-0.04	-0.29	-0.46	-0.60	1	-0.29	0.60	0.35	0.86
vv	-0.30	-0.70	-0.28	-0.22	-0.29	1	0.14	-0.49	-0.13
insol	-0.21	0.21	-0.75	-0.74	0.60	0.14	1	0.10	0.79
recip	0.29	-0.46	0.19	0.13	0.35	-0.49	0.10	1	0.20
evap	-0.16	0.04	0.73	0.79	0.86	-0.13	0.79	0.20	1

De esta depuración resultaron las variable independiente SO_2 , vvd, hr y tm. Con este conjunto de variables se realizó un análisis de regresión múltiple con intersección al origen, resultando ser significativamente al 5% las ecuaciones siguientes:

$$\text{NaCl} = 0.94\text{vvd} + 0.30\text{th} \quad \text{con } r^2 = 0.585 \quad (1)$$

$$\text{SO}_2 = -2.82\text{vvd} + 0.10\text{hr} \quad \text{con } r^2 = 0.584 \quad (2)$$

Donde vvd está en m/s, th en horas, hr en % y el NaCl y SO₂ en mg/m².día. Lo anterior indica que las variables climáticas que influyen más en la rapidez de depositación del cloruro de sodio sobre las placas metálicas son la velocidad del viento dominante y el tiempo de humectación, y para el bióxido de azufre el viento dominante y la humedad relativa. Los análisis presentados anteriormente fueron realizados en el paquete estadístico STATISTICA.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El modelo descrito por la ec. (1) permite conocer la rapidez de depositación del cloruro de sodio que se encuentran en la atmósfera, con solo conocer la velocidad del viento dominante y el tiempo de humectación de la región de estudio. Para el bióxido de azufre, descrito por la ec. (2), es necesario conocer la velocidad del viento dominante y la humedad relativa.

Para aplicar este modelo a otras regiones, con clima distinto al de la ciudad de Xalapa que es semicalido-húmedo (Soto, 1990), con temperatura media anual entre 18 y 22°C y la del mes más frío inferior a 18°C, y con régimen de precipitación de verano, influenciado por el monzón, se recomienda validarlo primero.

En un futuro muy próximo este modelo será mejorado, debido a que se ajustará a una muestra de mayor número de observaciones.

REFERENCIAS

- Boston, K. (1972). *Shutz Gegeg Atmosphärische Korrosion*. Verlay Chemie. Wheinheim.
- Bravo, H. y R. Torres (1984). Niveles de los contaminantes en la atmósfera de la Ciudad de México. Alternativas de control. Ciclo Ecológico y Desarrollo Industrial. PEMEX.
- Corvo, F. (1993). Segunda variante del mapa de agresividad corrosiva de la atmósfera de Cuba. Mem. del Primer Taller Internacional de Corrosión Metálica. CONACYT-CINVESTAV, Unidad Mérida, Yucatán, México, 43p.
- Draper, N. and H. Smith (1981). *Applied Regression Analysis*. Wiley, 2a. Edic. New York.
- Genescá, J. y J. Ávila (1986). Más allá de la herrumbre. Fondo de Cultura Económica, Serie Ciencia desde México, 1a. Edición. México.
- ISO 9225 (1992). *Corrosion of metals and alloys-Corrosivity of atmospheres- Methods of measurement of pollution*.
- Reyes, T. J. (1995). Estudio de los principales contaminantes atmosféricos que influyen en la corrosión de placas de acero expuestas a la atmósfera de Campeche. Tesis para obtener el grado de Ingeniero Químico, U.A.C.
- Rozenfiel, I.L. (1972). *Atmospheric Corrosion of metals*. NACE, Huston, Texas, USA.
- Soto, E. M., (1990) Atlas climático del municipio de Xalapa. Instituto de Ecología, Pub. No. 29, 52p.
- Tomashov, N.D., G.K.Berviscshitais, y A-A. Lokotilov (1956). *Zavodsk lab.*, 345p.
- Zaak, T. (1979). Los efectos de la corrosión y las medidas para resolver el problema. Inf. Técnico, Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial (ONUDI), México.