

870126

1
2ej

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE GUADALAJARA

Incorporada a la Universidad Nacional Autónoma de México

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

**CORROSION DE ALAMBRE DE PUAS DE ACERO GALVANIZADO
EN COMPUESTOS DE AZUFRE CONTAMINANTES
DE LA ATMOSFERA**

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

QUIMICO

PRESENTA:

CARLOS ROGELIO BELTRAN MOHA

ASESOR: I.Q. MA. DEL CONSUELO LOPEZ LIMON

GUADALAJARA, JAL.

JULIO DE 1987



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Í N D I C E

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1.- GENERALIDADES.....	2
1.1.- El impacto de la corrosión en el medio rural Tabasqueño.	
1.2.- Principios de la corrosión.	
1.3.- Tipos de corrosión.	
1.4.- Corrosión del acero.	
1.5.- Corrosión del zinc.	
1.6.- Protección galvánica.	
CAPÍTULO 2.- EL AMBIENTE ATMOSFÉRICO EN EL ESTADO DE TABASCO.....	30
2.1.- Introducción.	
2.2.- Atmósfera contaminada.	
2.3.- La calidad del aire atmosférico.	
2.4.- Lluvia ácida.	
2.5.- Corrosión atmosférica.	
CAPÍTULO 3.- METODOLOGÍA DE TRABAJO.....	47
3.1.- Método empleado para determinar la velocidad de corrosión.	
3.2.- Materiales y equipo.	
3.3.- Reactivos.	
3.4.- Muestras metálicas.	
CAPÍTULO 4.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	55
CAPÍTULO 5.- DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	74
RESUMEN.....	82
CONCLUSIONES.....	84
REFERENCIAS.....	86
APÉNDICES.....	89
A.- Serie Electromotriz.	
B.- Serie Galvánica en agua de mar.	
C.- Datos de Áreas, masas inicial y final y pérdida de masa para cada uno de los especímenes.	
D.- Tratamiento estadístico de los resultados.	
E.- Desarrollo de una ecuación para el cálculo de la velocidad de corrosión.	

I N T R O D U C C I Ó N

El presente trabajo tiene como objetivo valorar la corrosión de una marca comercial de alambre de púas de acero galvanizado mediante pruebas de inmersión total en soluciones de los ácidos: sulfídrico, sulfúrico y sulfuroso, y calcular la velocidad de corrosión que experimenta dicho material.

En pruebas a 15 días, se ensayaron muestras del alambre usando diferentes concentraciones de los ácidos mencionados, para conocer la relación entre la velocidad de corrosión y la concentración (y el pH) del medio corrosivo, y se compararon con la velocidad de corrosión en agua destilada.

Se realizaron también pruebas para conocer la relación entre la velocidad de corrosión y el tiempo, a través de un periodo de 15 días y usando ácido sulfídrico a concentraciones distintas.

Adicionalmente, se realizó una inspección visual de las muestras durante y después de las pruebas para determinar el tipo de corrosión que sufren las muestras de alambre de púas en los distintos ensayos.

1.- GENERALIDADES.

1.1.- EL IMPACTO DE LA CORROSIÓN EN EL MEDIO RURAL TABASQUEÑO.

El crecimiento acelerado en algunas regiones del país como los centros urbanos e industriales o la explotación de áreas rurales, ha originado en muchos casos serios problemas ambientales.

Tabasco no escapa a las consecuencias de su progreso; indiscutiblemente, el avance de la industria petrolera en el estado es causa directa de la degradación de su medio ambiente. Pero esto también se debe, principalmente, a la constante transformación de la selva y los pantanos, zonas agropecuarias y a la degradación de la calidad de las aguas de ríos y lagunas por las descargas de los desechos líquidos y sólidos en todas las poblaciones del estado.

También es evidente el problema de la emisión de gases y partículas sólidas a la atmósfera de la entidad; actualmente se presentan problemas de corrosión en cuerpos metálicos en zonas rurales aledañas a instalaciones petroleras. Los materiales metálicos domésticos, básicamente las cercas de alambre de púas que protegen y dividen las parcelas, experimentan un acelerado proceso corrosivo que las destruye e inutiliza en un menor tiempo al que se conocía antes de que la actividad petrolera irrumpiera a gran escala en el escenario tabasqueño (23).

No obstante que se tiende a sobreestimar y exagerar la duración de estos materiales, parece ser que la duración de las cercas de alambre de púas se había establecido, por experiencia de los campesinos, en 4-6 años. Actualmente las cercas de alambre de púas no alcanzan los tres años de vida útil, lo que repercute gravemente en la economía de la clase campesina y se traducen en graves tensiones que ponen en peligro la estabilidad social en el campo tabasqueño.

Todo lo anterior motivó al presente estudio con la finalidad de valorar la corrosión que presenta el alambre de púas (alambre de acero galvanizado) bajo la influencia de soluciones corrosivas de compuestos azufrados que se manifiestan como agentes contaminantes de la atmósfera. Este estudio servirá de base a posteriores determinaciones de la vida media útil del alambre de púas en condiciones de servicio en el medio rural tabasqueño.

1.2.- PRINCIPIOS DE LA CORROSIÓN.

Corrosión es la reacción química o electroquímica entre un material, usualmente un metal, y su medio ambiente, la cual produce un deterioro en el material y sus propiedades (4).

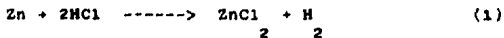
Los daños causados por medios físicos no se denominan corrosión sino erosión, abrasión o desgaste. En algunos casos el ataque químico se acompaña de daños físicos y entonces se llama corrosión por erosión, desgaste corrosivo o corrosión por fricción. El término "herrumbrado" u "oxidación" es aplicable a la corrosión del hierro y de aleaciones en donde éste es el metal base; en este proceso los productos de corrosión formados son en su mayoría óxidos de hierro hidratados. Por lo tanto, los metales no ferrosos se corroen, pero no se herrumbran (42).

La importancia de los estudios sobre corrosión es doble. Figura en primer lugar el aspecto económico que intenta reducir las pérdidas de material que se producen por el ataque químico o electroquímico progresivo, o rotura repentina de tuberías, recipientes, componentes metálicos de máquinas, estructuras marinas, cercas, etc. En segundo lugar, hay que considerar la conservación de nuestras reservas naturales de metales, las cuales son limitadas y no renovables y cuyo consumo incluye las correspondientes pérdidas de energía y agua que acompañan a la producción de estructuras metálicas (43).

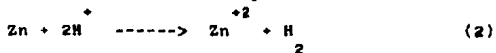
El principal móvil de las investigaciones sobre corrosión en la actualidad, es el factor económico. Las pérdidas que sufre la industria y el estado ascienden a muchos miles de millones de

pesos al año. Tan sólo en 1985, el estado indemnizó a campesinos tabasqueños con un total de 1,188 millones de pesos, por motivo de daños de corrosión en cercas de alambre de púas y láminas de acero galvanizados, presuntamente causados por la contaminación que producen algunas actividades de la industria petrolera. El monto cubrió el total de reclamaciones que por dicho motivo se interpusieron ante PEMEX durante el lapso de 1975-1985 (25).

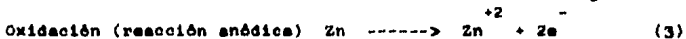
La naturaleza electroquímica de la corrosión puede ser ilustrada por el ataque del ácido clorhídrico al zinc. Cuando el zinc se coloca en ácido clorhídrico diluido ocurre una vigorosa reacción; el hidrógeno gaseoso evoluciona y el zinc se disuelve formando una solución de cloruro de zinc. La reacción es:

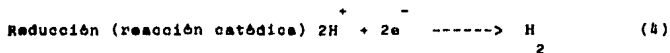


Ya que el ión cloruro no está involucrado en la reacción, esta ecuación puede escribirse de la forma simplificada:



El zinc reacciona con los iones hidrógeno de la solución ácida para formar iones de zinc y gas hidrógeno. Examinando la reacción anterior, se puede observar que el zinc se oxida a iones de zinc y los iones hidrógeno se reducen a hidrógeno molecular. Es conveniente, entonces, dividir la ecuación (2) en dos reacciones, la oxidación del zinc y la reducción de los iones hidrógeno:





Una oxidación significa un incremento en su valencia o una producción de electrones. Un consumo de electrones o un decremento de la valencia significa una reducción. La oxidación se produce en el ánodo y la reducción en el cátodo. Las ecuaciones (3) y (4) son reacciones parciales y ambas ocurren simultáneamente y a la misma velocidad sobre la superficie metálica.

Lo anterior nos lleva a enunciar el más importante principio básico de la corrosión: "Durante la corrosión metálica, la velocidad de oxidación es igual a la velocidad de reducción (en términos de producción y consumo de electrones)".

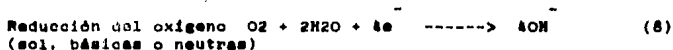
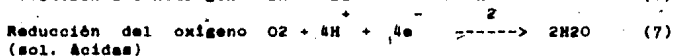
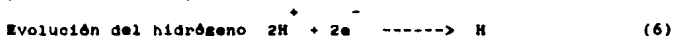
En algunas reacciones de corrosión, la oxidación ocurre uniformemente sobre la superficie, mientras que en otros casos es localizada y ocurre sobre áreas específicas. La corrosión del zinc en ácido clorhídrico es un proceso electroquímico; esto significa que cualquier reacción que pueda ser dividida en dos o más reacciones parciales de oxidación y reducción, se clasifica como de naturaleza electroquímica. Desde el punto de vista de los procesos parciales de oxidación y reducción, la corrosión puede ser descrita en las siguientes reacciones generales:

La reacción anódica en todo proceso de corrosión es únicamente la oxidación del metal en iones metálicos:



El número de electrones producidos es igual a la valencia del ión.

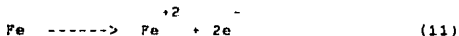
En cambio, existen varias reacciones catódicas diferentes en el proceso corrosivo; las más comunes son:



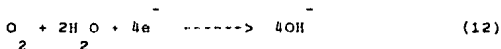
La reducción de oxígeno es la reacción catódica más común, ya que cualquier solución acuosa en contacto con el aire es capaz de producir esta reacción. La evolución del hidrógeno también es frecuente puesto que los medios ácidos son encontrados frecuentemente. La reducción de ión metálico y la deposición metálica son menos frecuentes. Las reacciones parciales descritas anteriormente, pueden ser usadas virtualmente para interpretar cualquier problema corrosivo.

Consideremos lo que ocurre cuando se sumerge una muestra de

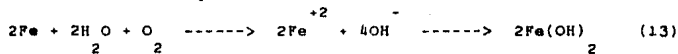
hierro en agua expuesta a la atmósfera. La corrosión ocurre y la reacción anódica es:



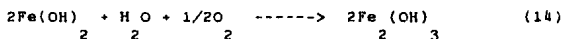
Puesto que el medio corrosivo (agua) está expuesto a la atmósfera, éste contiene oxígeno disuelto. El agua es aproximadamente neutra, por lo que la principal reacción catódica que ocurre es:



La reacción total que ocurre es:



El hidrógeno de hierro II es inestable en soluciones oxigenadas y se oxida a la sal férrica de acuerdo con la reacción:



El producto final es la muy conocida herrumbre.

Consideremos ahora la corrosión que sufre el zinc expuesto a una atmósfera húmeda y contaminada con ácidos; dos reacciones catódicas o de reducción son posibles: una, la evolución del hidrógeno por el ácido; la segunda, la reducción del oxígeno que nos la proporciona la humedad. En suma, dos reacciones consumidoras de electrones ocurren sobre la superficie del zinc, y puesto que las velocidades de oxidación y de reducción deben ser iguales, un incremento en la tasa de reducción nos provoca un incremento igual en la tasa de oxidación del zinc. Es debido a

esto, que las atmósferas húmedas contaminadas por ácidos son más corrosivas que aquéllas libres de contaminantes ácidos.

Puesto que las reacciones catódicas y anódicas que ocurren durante la corrosión son totalmente dependientes una de la otra, es posible reducir la velocidad de corrosión, si se reduce la velocidad de alguna de las reacciones parciales (16).

El término productos de corrosión se refiere a los compuestos obtenidos durante las reacciones de corrosión, y éstos pueden ser solubles como en el caso del cloruro de zinc y del sulfato de zinc, o insolubles como en el caso del óxido de fierro e hidróxido de fierro.

Cuando una reacción electroquímica se retarda, se dice que está polarizada, y hay dos tipos de polarización que son: polarización por activación y polarización por concentración. La polarización por activación se refiere a aquellos factores retardadores de la reacción que son inherentes a la reacción misma, como por ejemplo, la velocidad a la cual los iones hidrógeno se reducen a gas hidrógeno. La polarización por activación es función de varios factores que incluyen la velocidad de transporte del electrón al ión hidrógeno a la superficie metálica, que naturalmente es inherente de un metal en especial y depende de la

concentración de iones hidrógeno y de la temperatura del sistema, por lo que la velocidad de desprendimiento del hidrógeno es muy diferente para cada metal.

Por otra parte, la polarización por concentración se refiere al retardo de la reacción electroquímica como un resultado de los cambios de concentración en la solución adyacente a la superficie metálica. Si la reacción procede a muy alta velocidad y la concentración de iones hidrógeno en la solución es baja, se puede ver que la región cercana a la superficie metálica se agota en sus iones hidrógeno puesto que son consumidos en la reacción química.

La polarización por activación es generalmente el factor que controla la corrosión en ácidos fuertes, mientras que la polarización por concentración predomina cuando la concentración de las especies activas es baja, como sucede en ácidos diluidos o en soluciones salinas.

La pasividad es la pérdida de la reactividad química experimentada por los metales bajo ciertas circunstancias. El comportamiento típico de un metal que muestra efectos de pasividad inmerso en una solución, se divide en tres etapas: activa, pasiva y transpasiva.

En la etapa activa el comportamiento del metal es idéntico a un metal normal; incrementos ligeros en el poder oxidativo de la solución origina un rápido incremento en la velocidad de corrosión. Si se agrega más oxidante, la velocidad de corrosión experimenta un súbito decremento. Esto corresponde al inicio de la etapa pasiva. Incrementos posteriores al poder oxidativo de la solución no produce incremento en la velocidad de corrosión. Finalmente, a muy altas concentraciones del oxidante o en presencia de oxidantes muy poderosos, la velocidad de corrosión sufre un incremento correspondiente al incremento del poder oxidativo de la solución; esta etapa es la denominada transpasiva. Es importante hacer notar que durante la transición de la etapa activa a la pasiva, usualmente se observa una reducción de 10^{-3} a 10^{-6} en la velocidad de corrosión.

La pasividad es aceptada como el resultado de la formación de una película protectora en la superficie metálica, la cual actúa como una barrera que impide la corrosión. En el caso de ser removida mecánicamente, esta película tiende a regenerarse para continuar protegiendo al metal contra la corrosión (17).

1.3.- TIPOS DE CORROSIÓN.

Con frecuencia se piensa que la corrosión se reduce a los fenómenos de formación de herrumbre o al empañado o pérdida de brillo que sufren los metales. Sin embargo, la corrosión también actúa de otras maneras que pueden conducir, por ejemplo, a que un metal falle por agrietamiento, o a la pérdida de su resistencia o ductilidad. En general, y salvo algunas pocas excepciones, cada uno de los tipos de corrosión se produce por procesos electroquímicos, aunque no siempre se forman productos de corrosión visibles, ni el metal sufra pérdidas de peso apreciables. Los principales tipos de corrosión, clasificados por su aspecto externo o por las alteraciones que causan en las propiedades físicas de los metales, son los siguientes:

1.- Corrosión uniforme. Este término se aplica a cualquier forma de corrosión en la que toda la superficie del metal se corroe en el mismo grado. Es la forma más común de la corrosión y la más sencilla de evaluar, por lo que las fallas inesperadas pueden ser evitadas simplemente por inspección regular (18).

2.- Corrosión galvánica. La corrosión galvánica se presenta cuando dos metales diferentes en contacto, o conectados por medio de un conductor eléctrico, son expuestos a una solución conductora. En este caso, existe una diferencia de potencial

eléctrico entre los dos metales diferentes y que sirve como fuerza directriz para el paso de la corriente eléctrica a través del agente corrosivo, de tal forma que el flujo de corriente corra a uno de los metales del par galvánico. Mientras más grande es la diferencia de potencial entre los dos metales, mayor es la probabilidad de que se presente la corrosión galvánica, debiéndose notar que este tipo de corrosión solo causa deterioro en uno de los metales, mientras que el otro metal del par casi no sufre daño. El metal que se corroe recibe el nombre de metal activo ó anódico, en tanto que el que no sufre daño se le denomina metal noble o catódico.

El potencial eléctrico que se establece entre un metal y una solución no puede medirse en términos absolutos. Sin embargo, es posible medir la diferencia de potencial entre aquél potencial y el de otro electrodo. Las variaciones en la diferencia de potencial pueden atribuirse al electrodo metálico que se investiga si el potencial del segundo electrodo no cambia, por ejemplo cuando se trata de un electrodo de referencia.

Entre un metal que está en contacto con una solución de sus iones de actividad unitaria y cualquier otro metal en las mismas condiciones, se establece una diferencia fija de potencial. De este modo ha sido posible confeccionar la serie electroquímica de

potenciales normales de electrodo, en la que los potenciales indicados son realmente las diferencias de potencial entre el metal y el hidrógeno, cuyo potencial se ha fijado arbitrariamente igual a cero. El apéndice A muestra la serie de potenciales normales de electrodo a 25° C, comúnmente llamada Serie Electromotriz. Se usa el signo convencional adoptado por la IUPAQ (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), aunque debe recordarse que en América se suele usar el signo opuesto. La serie electromotriz es muy útil ya que puede ser utilizada para predecir si un metal es corroído o no en un medio ambiente dado. Esto se puede establecer por medio de la siguiente regla generalizada: "En cualquier reacción electroquímica la media celda más negativa tiende a oxidarse, mientras que la media celda más positiva tiende a reducirse". En los problemas de corrosión actuales, los pares galvánicos entre metales en equilibrio con sus iones rara vez ocurre. La mayor parte de los efectos por corrosión galvánica, resultan del contacto eléctrico entre dos metales corroibles, además de que en la actualidad, la mayoría de los materiales que se ocupan son aleaciones, por lo que los pares galvánicos usualmente incluyen una o dos aleaciones metálicas.

Bajo estas condiciones, la serie galvánica (apéndice B) nos proporciona una mayor seguridad en las predicciones de las relaciones galvánicas, que la serie electromotriz misma. La tabla

del apéndice B está basada en las medidas de potenciales durante la corrosión galvánica de algunos metales comerciales y aleaciones en agua de mar; y donde únicamente se indica las posiciones relativas de los metales en lugar del valor de los potenciales.

El potencial generado por una celda galvánica constituida por dos metales diferentes, puede variar con el tiempo. Con el progreso de la corrosión, los productos de reacción o de corrosión pueden acumularse en alguno de los electrodos o en ambos; esto reduce la velocidad de corrosión.

En la corrosión galvánica, la polarización de la reacción de reducción (polarización catódica) usualmente predomina. En vista de que el grado de polarización catódica y su efectividad varían de acuerdo con los distintos metales o aleaciones, es necesario conocer las características de la polarización antes de querer predecir la extensión o grado de la corrosión galvánica para un par dado.

La corrosión galvánica, a menudo, puede ser reconocida por un incremento en el ataque junto a la unión de los dos metales, decreciendo a medida que se incrementa la distancia a partir del punto de unión; este efecto depende, sobre todo, de la

conductividad de la solución. La relación de áreas entre los dos metales también es muy importante, ya que una área muy grande de metal noble, comparada con el metal activo, acelerará la corrosión; y por el contrario, una mayor área del metal activo, comparada con el noble, disminuirá el ataque del primero (39).

3.- Corrosión por erosión. Cuando el movimiento del medio corrosivo sobre la superficie metálica incrementa la velocidad de corrosión debido a desgaste mecánico, éste recibe el nombre de corrosión por erosión. La importancia relativa del desgaste mecánico y la corrosión, es a menudo difícil de establecer y varía grandemente de una situación a otra. El mecanismo de la erosión generalmente se le atribuye a la remoción de partículas superficiales protectoras. La corrosión por erosión, tiene la apariencia de picaduras poco profundas de fondo terso, y el ataque puede presentar también una distribución direccional debida al camino seguido por el agente agresivo cuando se mueve sobre la superficie del metal.

4.- Corrosión por agrietamiento. Las condiciones ambientales en una grieta pueden con el tiempo volverse muy diferentes de las existentes en una superficie limpia y abierta, por lo que un medio ambiente muy agresivo puede causar y desarrollar corrosión en las grietas. Las grietas o hendiduras generalmente se

encuentran en los empaques, traslapes, tornillos, remaches, etc., y también pueden formarse por depósitos de suciedad, productos de corrosión y raspaduras en las películas de recubrimiento. Al igual que todas las formas de corrosión localizada, la corrosión por agrietamiento no ocurre en todas las combinaciones metal-agente corrosivo, y algunos materiales son más susceptibles para producirla que otros, como por ejemplo, aquellos que dependen de las partículas de óxido formadas por el aire para adquirir su resistencia a la corrosión, tal como sucede con el acero inoxidable y con el titanio.

5.- Corrosión por picaduras. La corrosión por picadura se presenta por la formación de orificios en una superficie relativamente intacta y las picaduras pueden tener varias formas. La forma de una picadura es a menudo responsable de su propio avance, por las mismas razones mencionadas en la corrosión por agrietamiento, es decir, una picadura puede ser considerada como una grieta o hendidura formada por sí misma. La corrosión por picadura es un proceso lento que puede llevarse meses y años antes de ser visible, pero que naturalmente causará fallas inesperadas. El pequeño tamaño de la picadura y las minúsculas cantidades de metal que se disuelven al formarla, hacen que su detección sea muy difícil en las etapas iniciales.

6.- Corrosión por exfoliación y disolución selectiva. La corrosión por exfoliación es una corrosión sub-superficial que comienza sobre una superficie limpia, pero que se esparce debajo de ella y difiere de la corrosión por picadura en que el ataque tiene una apariencia laminar. Capas completas de material son corroídas y el ataque es generalmente reconocido por el aspecto escamoso y en ocasiones ampollado de la superficie. La corrosión por disolución selectiva se produce al efectuarse la remoción de los elementos de una aleación, siendo el ejemplo más común la eliminación del zinc en aleaciones de cobre-zinc, conocido con el nombre de dezincificación.

7.- Corrosión intergranular o interaxistalina. Para entender este tipo de ataque es necesario considerar que cuando un metal fundido se cuela en un molde, su solidificación comienza con la formación de núcleos al azar, cada uno de los cuales crece en un arreglo atómico regular para formar lo que se conoce con el nombre de granos o cristales. El arreglo atómico y los espaciamientos entre las capas de los granos, son todos los mismos en todos los cristales de un metal dado; sin embargo, debido a la nucleación al azar, los planos de los átomos en las cercanías de los granos no encajan perfectamente bien y el espacio entre ellos recibe el nombre de límite de grano. Si se dibuja una línea de 2.5 cm de longitud sobre la superficie de una

aleación, ésta deberá cruzar aproximadamente 1000 límites de grano.

Los límites de grano son atacados, a veces preferentemente, por un agente corrosivo y el ataque se relaciona con la segregación de elementos específicos o por la formación de un compuesto en el límite. La corrosión ocurre porque el agente corrosivo ataca preferencialmente al límite de grano o una zona adyacente a él, que ha perdido un elemento necesario para tener una resistencia adecuada a la corrosión. En un caso severo de corrosión intercrystalina, granos enteros se desprenden debido al deterioro completo de sus límites, en cuyo caso, la superficie aparecerá rugosa a simple vista y se sentirá rasposa debido a la pérdida de los granos.

8.- Corrosión de fractura por tensión. La acción conjunta de un esfuerzo de tensión y un medio ambiente corrosivo, dará como resultado, en algunos casos, la fractura de una aleación metálica. La mayoría de las aleaciones son susceptibles a este ataque, pero afortunadamente, el número de combinaciones aleación-corrosivo que causan este problema son relativamente pocas. La corrosión por fatiga es una forma especial del tipo de corrosión de fractura por tensión y se presenta en ausencia de medios corrosivos, debido a esfuerzos cíclicos repetidos.

De lo expuesto anteriormente, se ve la necesidad de reconocer en primer lugar, las diferentes formas en que se presenta la corrosión para así tomar las medidas adecuadas que permitan establecer los métodos correctivos para atenuarla, los cuales son mejor comprendidos si se conoce la teoría de la corrosión (19).

1.2.- CORROSIÓN DEL ACERO.

De acuerdo con la teoría electroquímica de la corrosión y como ya se ha descrito en 1.2, los iones del metal se disuelven en el ánodo en una cantidad equivalente a la reacción que se verifique en el cátodo.

En el ánodo tiene lugar la reacción de oxidación del hierro en iones de Fe^{+2} , según la reacción (11); esta reacción es rápida en casi todos los medios. Cuando el acero se corroe, usualmente la velocidad está controlada por la reacción catódica que es generalmente mucho más lenta. En soluciones desaireadas, la reacción catódica es la de evolución de hidrógeno, que es bastante rápida en soluciones ácidas, pero muy lenta en medios alcalinos o neutros.

Sin embargo, la reacción catódica se acelera por el oxígeno disuelto según la ecuación (12) de reducción de oxígeno. El oxígeno disuelto reacciona con los átomos de hidrógeno adsorbidos

al azar sobre la superficie metálica. Entonces, la reacción de oxidación procede con la misma rapidez con la que el oxígeno alcance la superficie del metal.

De acuerdo con la reacción total (13), se produce óxido de hierro hidratado $\text{FeO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ o hidróxido ferroso $\text{Fe}(\text{OH})_2$, el cual compone la barrera de difusión próxima a la superficie del acero a través de la cual tiene que difundirse el oxígeno. El pH del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ saturado es aproximadamente de 9.5. En la cara externa de la película de óxido, el acceso del oxígeno disuelto convierte al hidróxido ferroso en hidróxido férrico, de acuerdo con la reacción (14) (16).

Efectos del pH. En aguas aireadas y a temperatura ambiente, la velocidad de corrosión del acero se ve afectada por el pH del medio, de la siguiente manera: dentro del rango de pH de 4 a 10, la velocidad de corrosión es independiente del pH y sólo depende de la velocidad con la que se difunda el oxígeno a la superficie metálica (52). La barrera de difusión principal de hidróxido ferroso hidratado se renueva continuamente por el proceso de corrosión. Independientemente del pH del agua dentro del rango citado, la superficie del acero está siempre en contacto con una solución alcalina saturada de óxido ferroso hidratado, cuyo pH es aproximadamente de 9.5, como se mencionó anteriormente.

En Ácidos fuertes la película de óxido ferroso se disuelve a pH menores de 4; en consecuencia, el pH de la superficie del metal desciende y el acero queda en mayor o menor contacto directo con el medio acuoso, por lo que la velocidad de corrosión aumenta como resultado de la acción conjunta del desprendimiento de hidrógeno que se produce en proporción apreciable y de la reducción del oxígeno (44).

En Ácidos débiles la disolución del oxígeno ocurre a pH más elevado, de aquí que la velocidad de corrosión del acero se incrementa, acompañada por desprendimiento de hidrógeno, a pH de 5 a 6. Esta diferencia se explica por la mayor capacidad neutralizante de los Ácidos parcialmente disociados, comparados con los Ácidos totalmente disociados a un mismo pH (52).

El aumento de la velocidad de corrosión del acero, a medida que el pH decrece, no es causado solamente por el incremento en la reacción de evolución del hidrógeno; en realidad, y con frecuencia, la razón más importante es la acción despolarizante de la reducción del oxígeno favorecida por la mayor accesibilidad de éste a la superficie del metal, debido a la disolución del óxido de la superficie. Por encima de pH 10, el aumento en la alcalinidad del medio eleva el pH de la superficie del acero; en consecuencia, la velocidad de corrosión disminuye puesto que el

acero presenta pasividad en presencia de soluciones alcalinas.

Es interesante el hecho de que trazas de oxígeno disuelto en ácidos diluidos, o cantidades apreciables en ácidos concentrados en los que la corrosión es mayor, inhiban la reacción de corrosión (45).

Efectos del oxígeno disuelto. Para que el acero sufra corrosión apreciable en aguas con pH neutro o casi neutro a temperaturas ordinarias, es necesaria la presencia de oxígeno disuelto. En agua saturada con aire la velocidad inicial de corrosión puede alcanzar valores de alrededor de 100 mdd. Esta velocidad disminuye después de un periodo de días a medida que se va formando la película de óxido de hierro que actúa como barrera de difusión para el oxígeno. La velocidad de corrosión tiende a estabilizarse luego hasta valores de 10-25 mdd, tendiendo a ser más altas cuanto mayor es el movimiento relativo del agua con respecto al acero. Puesto que la velocidad de difusión del oxígeno a la superficie metálica es proporcional a la concentración del oxígeno, la velocidad de corrosión del acero es también proporcional a la concentración del oxígeno. En ausencia de oxígeno disuelto, la velocidad de corrosión del acero a temperatura ambiente es inapreciable (46).

Efectos de la temperatura. Las velocidades de casi todas las reacciones químicas dependen en gran parte de la temperatura. Es cierto que, casi sin excepción, las reacciones se aceleran al aumentar la temperatura. Cuando la corrosión está regulada por la difusión del oxígeno, la velocidad para una concentración dada de oxígeno se duplica, aproximadamente, por cada 30°C que aumenta la temperatura. Cuando la corrosión tiene lugar con desprendimiento de hidrógeno, el aumento de la velocidad es más del doble por cada 30°C que se eleve la temperatura (46).

Efectos por la composición del acero. La composición del acero, dentro de los límites comerciales usuales de los aceros al carbono y de baja aleación, no tiene prácticamente efecto sobre la velocidad de corrosión en aguas naturales y suelos, de acuerdo con los resultados obtenidos en diversas pruebas (38).

La corrosión se reduce de manera apreciable solamente cuando el acero se alea en las proporciones de un acero inoxidable (12 % Cr), o de un hierro de alto silicio para los cuales la difusión de oxígeno no controla la velocidad del ataque. En los ácidos, la velocidad de corrosión del acero aumenta con el contenido del carbono y el nitrógeno (47).

1.3.- CORROSIÓN DEL ZINC.

La buena resistencia a la corrosión es la propiedad más ampliamente explotada del zinc en sus aplicaciones. En los E.U.A. más del 40 % del todo el zinc consumido se utiliza en el control y la prevención de la corrosión del hierro y el acero (27).

El zinc es mucho más resistente a la corrosión que el hierro tanto en agua como en ambientes atmosféricos, excepto en climas muy húmedos en donde la velocidad de ataque es extremadamente baja para ambos, y en algunas atmósferas altamente corrosivas en las cuales la velocidad de corrosión es muy alta para los dos. La velocidad de corrosión del hierro, comparada con la del zinc en un mismo medio, es en promedio 25 veces más alta; pero esta relación varía ampliamente dependiendo de las condiciones de exposición (28).

Efectos del pH. El zinc no es útil para estar en contacto con soluciones ácidas o altamente alcalinas porque se corroe rápidamente en dichos medios. Resultados experimentales afirman que el zinc se corroe inapreciablemente en soluciones acuosas con pH dentro del rango de 6.5 hasta 12.5. En cambio, se corroe con una alta velocidad en soluciones ácidas (menos de 6.5) y altamente alcalinas (mayor de 12.5). Concentraciones muy diluidas de ácidos aceleran la corrosión del zinc más allá de los límites

de su utilidad. Las soluciones alcalinas son mucho menos corrosivas que las ácidas, a una misma concentración, pero lo suficientemente agresivas como para inutilizar al zinc (37).

Efectos por el oxígeno disuelto. Bajo condiciones donde el oxígeno disuelto no puede ser adsorbido con la misma rapidez con la que es consumido por el proceso de corrosión, el zinc es atacado rápidamente en áreas localizadas creando picaduras. En la medida en que se incrementa la adsorción del oxígeno a la superficie metálica, la corrosión se hace más uniforme. A incrementos en el contenido de oxígeno disuelto en el agua, la velocidad de corrosión aumenta.

Los resultados obtenidos en algunos experimentos en los cuales muestras de zinc fueron sumergidas completamente en aguas burbujeadas con oxígeno, muestran que la corrosión ocurre ocho veces más rápida en aguas aireadas que en aguas donde previamente se hayan removido por ebullición los gases disueltos y dejadas enfriar evitando el contacto posterior con el aire.

Las aguas aireadas contienen invariablemente dióxido de carbono y aire, y ocasionalmente, algo de sulfuro de hidrógeno y dióxido de azufre. El dióxido de carbono en concentraciones normales reacciona con el producto de corrosión y lo transforma de óxido

de zinc a hidróxido de zinc, y luego, a carbonato básico de zinc ($4ZnO.CO_2.4H_2O$) el cual forma una película que protege al zinc de la corrosión (28).

Efecto de la temperatura. Al aumentar la temperatura del medio, la corrosión del zinc sufre primeramente un incremento y luego decrece a altas temperaturas (aprox. $80^{\circ}C$). El incremento de la temperatura del agua causa modificaciones en la consistencia del producto de corrosión, lo que se traduce en grandes cambios en la velocidad de corrosión del zinc. A altas temperaturas el decrecimiento de la solubilidad del oxígeno en el agua trae como consecuencia un decremento en la velocidad de corrosión (12).

Efectos por la composición del zinc. La composición del zinc rara vez origina efectos significativos en la velocidad de corrosión en materiales expuestos a medios corrosivos. En cualquier medio, todas las formas comerciales de zinc exhiben velocidades de corrosión semejantes y con una desviación de 10% entre unas y otras. Resultados de los programas de pruebas de la ASTM, revelan que la velocidad de corrosión atmosférica de los tres grados de zinc comercial son similares (32, 1).

1.6.- LA PROTECCIÓN GALVÁNICA.

Uno de los procesos más antiguos y conocidos de protección de las superficies de los metales y aleaciones es el de inmersión en caliente, el cual consiste en introducir la pieza a ser protegida en un baño fundido del metal protector durante un determinado tiempo. La protección del acero por el zinc mediante el proceso de inmersión en caliente se conoce con el nombre comercial de galvanizado, expresión que tiene su origen en la protección galvánica proporcionada por el zinc en contacto con el acero.

Si la capa de zinc es de espesor uniforme, la vida de la protección es directamente proporcional a la de su espesor y depende de la naturaleza del ambiente a que es sometido.

En el proceso de galvanizado no se forma una sola capa protectora; es necesaria la aleación del metal protector fundido con el metal base. En una observación microscópica de este tipo de protección, es posible observar dos o más capas distintas.

En el galvanizado, la cubierta de zinc actúa como un ánodo y protege al acero que se encuentra abajo, aún cuando la superficie no se encuentre totalmente cubierta, ya que el acero expuesto es el cátodo y no se corroe. Cualquier corrosión que ocurra se realizaría en la superficie anódica del zinc (Zn).

Hasta la fecha no han sido reportados resultados comprensibles de pruebas de servicio de corrosión del acero galvanizado en aguas o soluciones acuosas. Los efectos de factores tales como la temperatura y la presencia de oxígeno disuelto, dióxido de carbono y sales disueltas sobre la corrosión de la capa protectora de zinc, son probablemente similares a los que se producen en el caso del zinc aislado; aunque la presencia de otros metales como el acero puede introducir efectos electroquímicos.

El grado de protección electroquímica proporcionado al acero está directamente relacionado con la conductividad del medio. En agua de mar, cuya conductividad es alta, el zinc es capaz de proteger grandes áreas de acero expuesto a distancias hasta de varias pulgadas. En cambio, en agua pura cuya conductividad es baja, pequeñas áreas de acero expuestas, como las orillas, se corroerán en corto tiempo.

Desde el punto de vista de la protección del acero contra la corrosión, el galvanizado es uno de los procesos más utilizados aplicándose para la fabricación de artículos que han de estar expuestos a la intemperie, tales como piezas de ferretería, tubos, alambres, láminas para techados, etc (49).

2.- EL AMBIENTE ATMOSFÉRICO EN EL ESTADO DE TABASCO.

2.1.- INTRODUCCIÓN.

El clima es un factor importante para la vida del hombre y su desarrollo; éste queda sujeto a dos factores determinantes: la humedad y la temperatura los que a su vez dependen de la latitud, la altitud, los vientos dominantes y las lluvias.

Tabasco, por su posición geográfica (entre los $17^{\circ} 15' 16''$ y $18^{\circ} 39' 12''$ de latitud norte y entre los $91^{\circ} 00' 26''$ y $94^{\circ} 07' 04''$ de longitud oeste de Greenwich), está sujeto al ardiente sol de la zona del trópico (fig.2.1). Su clima es cálido y las temperaturas del estado son como siguen:

Temperatura mínima 15° a 20° C (enero a febrero).

Temperatura máxima 40° a 46° C (abril, mayo y junio).

Temperatura media anual 27° C.

El estado de Tabasco es, casi en su totalidad, una inmensa llanura con escasos accidentes orográficos los cuales ocurren al sur en la zona denominada de la sierra. Además, es el estado de la república que cuenta con más ríos y lagunas. Todo lo anterior, además de su cercanía al mar a lo largo de sus 185 km de costas, convierten su clima en cálido-húmedo.

Los vientos dominantes en Tabasco provienen del noroeste y los

vientos alisios se concentran en el periodo de julio a septiembre, presentándose chubascos torrenciales provocados por tormentas tropicales que se prolongan de octubre a marzo, época que se conoce como la "estación de los nortes" y que se caracteriza por lluvia pertinaces acompañadas por vientos con velocidades mayores a los 40 km/h.

La precipitación pluviál media varia de 1500 mm en la zona costera, hasta los 5000 mm en la zona de la sierra, siendo las lluvias de tipo estacional. Se presenta una alza temprana en julio y una máxima absoluta en septiembre, decreciendo continuamente hasta registrarse la "temperatura de seca": aunque ésta es relativa ya que durante marzo y abril las precipitaciones en la zona costera son de 30 a 40 mm, y al pié de la sierra en el sur, se recibe un mínimo de 100 mm (fig.2.2).

En la época de "seca" dominan los vientos del norte con una velocidad promedio de 7 m/s. La evaporación es relativamente reducida pues su valor medio anual es de 950 mm, siendo la máxima evaporación registrada de 2000 mm y la mínima de 500 mm en un periodo de 42 años de observación.

Para su clasificación climática, el estado de Tabasco se divide en tres regiones (fig. 2.3):

Zona noreste: cálido subhúmedo con lluvias en verano. Comprende parte de los municipios de Balancán y Emiliano Zapata.

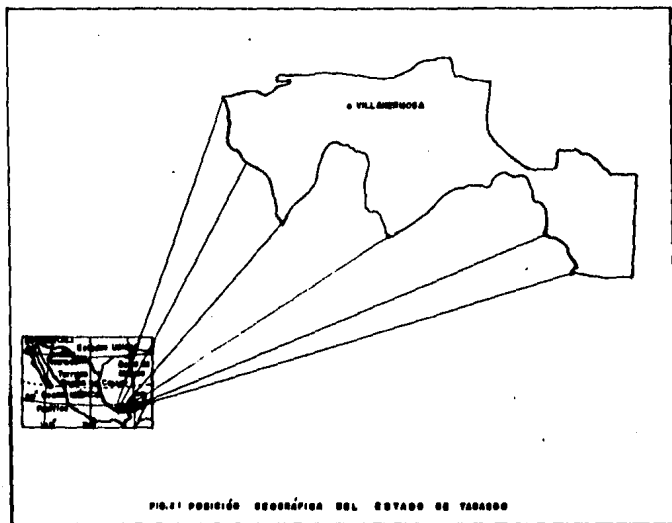
Zona centro-norte: cálido húmedo con lluvias en verano y lluvias en invierno menores en 18% de la media anual. Comprende los municipios de Cárdenas, Paraíso, Comalcalco, Cunduacán, Jalpa de Méndez, Nacajuca, Centro, Centla, Jonuta, Tenosique y parte de los municipios de Balancán, Emiliano Zapata y Huimanguillo.

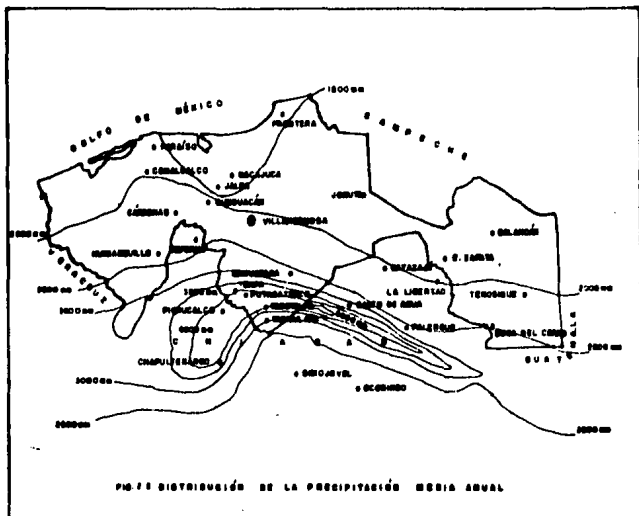
Zona centro-sur: cálido húmedo con lluvias en verano y lluvias en invierno menores en 18% de la media anual. Comprende los municipios de Macuspana, Jalapa, Teapa, Tacotalpa y parte del municipio de Huimanguillo (31).

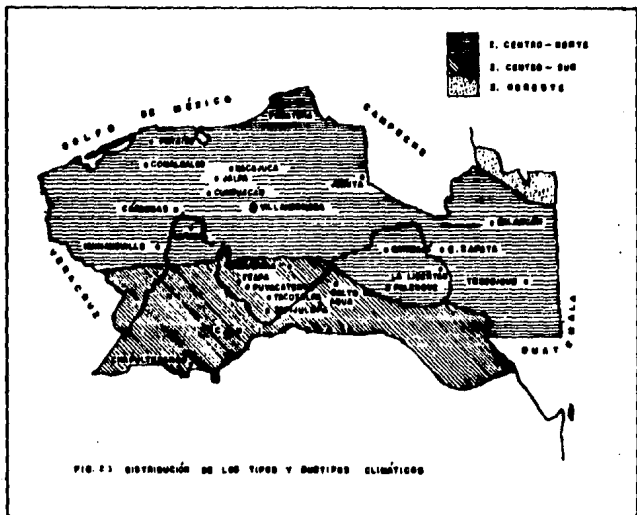
2.2.- ATMÓSFERA CONTAMINADA.

La contaminación de los recursos naturales del estado de Tabasco, como agua, suelo y aire, es un grave problema que se ha agudizado en los últimos años como consecuencia de un aumento en la actividad industrial en suelo Tabasqueño.

La contaminación del aire de Tabasco es resultado de una continua y excesiva emanación de gases y partículas contaminantes a la atmósfera, y tiene dos causas: la natural o biológica y la antropogénica o causada por el hombre.







Gran parte de la contaminación atmosférica es de origen antropogénico y debida a una alta actividad industrial, principalmente petrolera.

A partir del año de 1977, el estado de Tabasco es escenario de una gran expansión de las actividades de la industria petrolera que trajo consigo un importante crecimiento de la economía estatal y nacional, pero que a su vez arrastró graves problemas tras de sí entre los que se encuentra el de la contaminación.

La problemática de la contaminación por actividades petroleras se debe a que en las estaciones de separación gas-aceite, compresoras y plantas petroquímicas, se quema gas en quemadores aéreos y como productos de la combustión se liberan dióxido de azufre (SO_2), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), dióxido de carbono (CO_2) y partículas. También se libera a la atmósfera en forma permanente sulfuro de hidrógeno (H_2S), particularmente en el área de Villahermosa la capital del estado (24).

En los quemadores de fosa se quema también aceite, gases y otros productos derivados de los procesos que en la industria petrolera se llevan a cabo. El volumen de gas que se quema es de millones de pies cúbicos al año; en el año de 1979 fué del orden del 12M

de la producción anual total de gas (33).

La quema de gas en los quemadores aéreos y la quema de residuos en los quemadores de fosa dan como producto final los gases antes indicados, todos tóxicos; la mayor o menor toxicidad para los organismos vivos depende de su concentración y del tiempo de exposición.

Las emisiones de sulfuro de hidrógeno son sumamente importantes por la concentración que alcanzan en algunas instalaciones, por su alta toxicidad para la salud y por su alta agresividad corrosiva hacia los materiales metálicos.

La emanación de gases a la atmósfera de origen biológico, principalmente sulfuro de hidrógeno, procede del metabolismo anaeróbico de algunos microorganismos en los pantanos y la acción catalítica de la luz solar. No obstante su pequeña participación en el volumen total de gases contaminantes, la emanación de sulfuro de hidrógeno de origen biológico adquiere significancia en las zonas inundables y semi-inundables del estado, dedicadas principalmente a la ganadería (28).

2.3.- LA CALIDAD DEL AIRE ATMOSFÉRICO.

La falta de programas completos de monitoreo ha sido la principal causa por la que no se conozca a fondo este rubro. La información relativa sobre la calidad del aire en zonas cercanas a algunas fuentes emisoras de contaminantes, se aproxima mediante la determinación de la concentración de dióxido de azufre utilizando el método de sulfatación de bujías de peróxido de plomo. En la tabla 2.1 se muestran los valores de SO_2 encontrados durante el año de 1984 para algunas fuentes emisoras (26).

2.4.- LLUVIA ÁCIDA.

La lluvia ácida tiene su origen en la quema de hidrocarburos por la industria y los motores de combustión interna los cuales producen dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno junto con otros gases y metales pesados, que al ser transportados por el viento, interactúan con sustancias oxidantes, con la radiación solar ultravioleta y con el agua de la atmósfera.

Al reaccionar con lo anterior, el SO_2 y el NO_2 producen ácido sulfúrico y ácido nítrico respectivamente, los cuales precipitan con la lluvia causando que el pH "normal" de ésta (5.7) descienda a valores menores de pH (más ácidos) dependiendo del grado y tipo de contaminación atmosférica. La lluvia ácida no sólo se deposita a través de la lluvia, sino también como partículas secas, por lo

TABLA No.2.1.- CALIDAD DEL AIRE ATMOSFERICO CERCANO A
FUENTES EMISORAS.

CONCENTRACION DE SO₂ EN mg/m³

MESES FUENTE EMISORA	ENERO	FEB.	MAR.	ABR.	MAY.	JUN.	JUL.	AGO.	SEPT.	OCT.	NOV.	DIC.
COMP. PET. CD. PEHEX	.0849	.0940	.0813	.1338	.0786	.0809	.0758	.0878	.1274	-	-	-
BATERIA CUQUACAN							.0701	.0843		.0898		
BATERIA PALEDON							.0961		.0333			
BATERIA SANALIA							.0789		.0358			

que también se le denomina "precipitación Ácida".

En las ciudades se presenta un fenómeno muy complejo ya que son muchos los contaminantes y las reacciones que se suceden en la atmósfera, pocas de ellas bien conocidas. Las condiciones particulares que prevalecen en el ambiente citadino, como los grandes edificios que impiden la circulación del aire y el fenómeno de inversión térmica, favorecen e incrementan las secuelas de la precipitación ácida (22).

A diferencia de otras alteraciones del medio ambiente, la acidificación presenta un proceso lento, inicialmente casi imperceptible. Los efectos nocivos de la acidificación para la flora y la fauna están claramente confirmados. Los daños a la salud humana por la acidez de la lluvia no se han registrado en grados alarmantes; sin embargo, cada vez hay más evidencias que indican una relación entre la exposición a partículas contaminantes combinadas con dióxido de azufre y el mal funcionamiento pulmonar en niños a temprana edad (29, 11, 30, 31).

La corrosión atmosférica es otro de los efectos indeseables de los contaminantes sulfurosos transportados por el aire, los cuales reaccionan con los materiales metálicos expuestos a este

tipo de ambiente (22).

2.5.- CORROSIÓN ATMOSFÉRICA.

La corrosividad de una atmósfera es función de la humedad relativa del aire, la frecuencia de las precipitaciones acuosas que ocurren, así como de su duración, la contaminación, la temperatura, etc. La presencia de una capa húmeda adherida a los metales resulta ser el fundamento básico de la corrosión, en tanto que los agentes contaminantes participan como poderosos catalizadores que aceleran el proceso corrosivo. El mecanismo es electroquímico. El electrólito está constituido por una película de humedad extremadamente delgada o una película acuosa cuando el metal aparece perceptiblemente mojado.

Bajo la película de electrólito, la mayoría de los metales expuestos en la atmósfera se corroen por medio del proceso catódico de reducción de oxígeno. Únicamente en el caso de un alto grado de contaminación por productos ácidos, adquiere importancia la reacción de evolución de iones hidrógeno.

La conductividad del electrólito es una condición necesaria para que las reacciones electroquímicas se efectúen satisfactoriamente; un aumento en la conductividad trae consigo un aumento en la tasa de corrosión.

Se ha demostrado que la humedad relativa (HR) ejerce un papel decisivo en la corrosión atmosférica; por debajo de un determinado nivel de HR no es probable la corrosión, pues no existe película apreciable de electrolito sobre el metal. Generalmente, la corrosión del hierro y otros metales es insignificante a niveles de HR por debajo del 60-80%. Aún cuando la HR exceda este nivel, para que la velocidad de corrosión sea realmente importante la atmósfera debe estar además contaminada.

Una parte de los daños ocasionados por la corrosión a los metales en la atmósfera debe atribuirse a la condensación de humedad durante el enfriamiento periódico del aire. Pero también, en atmósferas relativamente secas, puede producirse condensación de agua sobre los metales a causa de los fenómenos de condensación capilar y condensación química. La condensación capilar es posible siempre que las superficies se hallen cubiertas por productos de corrosión o depósitos de partículas sólidas que forman poros o resquicios capilares. De hecho, la condensación de cantidades importantes de humedad, teóricamente imposible sobre una superficie lisa y limpia por debajo del 100% de HR, puede ocurrir cuando la superficie se halle cubierta por productos de corrosión de naturaleza porosa o se encuentre sucia de polvo. La llamada condensación química, que es otra fuente de humectación, se debe a las propiedades higroscópicas de ciertas sustancias

contaminantes depositadas sobre las superficies metálicas y aún de los propios productos de corrosión.

El proceso de la corrosión atmosférica es suma de los procesos particulares que tienen lugar cada vez que se forma una capa de electrolito sobre el metal. Las precipitaciones acuosas y la condensación de humedad por cambios de temperaturas son, sin duda, los principales promotores de la corrosión de los metales en la atmósfera.

Entre los factores externos que determinan las intensidades del fenómeno están:

- 1) La vida de la película de humedad sobre la superficie del metal,
- 2) la composición química de la atmósfera (contaminación con gases, ácidos, etc.) y
- 3) la temperatura ambiente.

La participación de un gran número de otros factores es generalmente secundaria.

El problema de la corrosión de los metales en la atmósfera se ha agravado últimamente a causa de la contaminación del medio ambiente, paralelo al continuo avance de la civilización. Justamente los mayores perjuicios de la contaminación del aire en

la esfera no biológica están motivados por la corrosión.

A pesar del esfuerzo dedicado desde hace varios años para obtener datos de corrosión en los puntos más variados del mundo, y del volumen de datos acumulados, es verdaderamente desalentador que sean tan limitadas nuestras posibilidades de predecir con garantía el comportamiento de los metales en la atmósfera, y ello debido en gran parte a que la agresividad del lugar de exposición se desconoce la mayoría de las veces (15).

Corrosión atmosférica de productos de acero galvanizados. La protección del acero necesariamente involucra la corrosión de un ánodo de "sacrificio" que, en el caso del galvanizado, es el zinc.

Si las piezas de acero fueran galvanizadas con una capa de zinc perfectamente uniforme, y si todas sus partes fueran expuestas por igual al mismo medio corrosivo, la cubierta de zinc desaparecería uniformemente y al mismo tiempo de toda la superficie metálica, después de lo cual el acero expuesto se corroería a su propia velocidad. Tales condiciones nunca existen en la práctica ya que: 1) la capa de zinc nunca está uniformemente distribuida en la superficie metálica, 2) las diferentes partes de los especímenes no se mojan o se secan

uniformemente cuando se exponen a la lluvia, 3) la presencia de partes de acero descubiertas, como las orillas, aceleran la corrosión del zinc adyacente, y 4) las diferentes aleaciones que se forman por el galvanizado se corroen a diferentes velocidades que el zinc más puro de la superficie (50).

En 1937 la ASTM (American Society for Testing and Materials) inició ensayos de corrosión atmosférica de alambres de acero galvanizados para cercas en once localidades de los E.U.A., las cuales fueron: Pittsburgh, PA, Bridgeport, Conn. y Sandy Hook, NJ como las más agresivas; como las menos agresivas: State College, PA, Lafayette, IN, Ames, IO, Manhattan, KA, Ithaca, NY, Santa Cruz, CA, College Station, TX y Davis, CA. Las pruebas incluyeron alambres de 5 calibres distintos entre los números 6 y el 14 1/2. (4.8 a 1.9 mm de diámetro).

El progreso de la corrosión fué determinado por 1) la apariencia, especialmente la extensión del herrumbre, 2) pérdida de peso, y 3) cambios en las propiedades mecánicas de los materiales.

Los resultados obtenidos en los alambres para las distintas localidades muestran que, en Pittsburgh y Sandy Hook, los alambres de menor diámetro perdieron zinc en un 15-20% más rápido que los alambres de mayor diámetro, y que la velocidad de pérdida

de zinc fué de 5 a 15% más grande durante el primer año de exposición que durante los años subsecuentes.

En las localidades menos agresivas, y después de 6 años de exposición, solamente se herrumbraron los alambres con capas de zinc muy delgadas. Los resultados también nos indican que el acero comienza a perder sus propiedades mecánicas hasta que se ha consumido bastante zinc y el acero ya se encuentra herrumbreado.

La alta velocidad de corrosión del zinc en las atmósferas industriales, es decir, las más agresivas, se debe sin duda a la presencia de contaminantes de SO_2 y SO_3 los cuales incrementan la acidez del ambiente. Estos resultados nos indican que las velocidades de corrosión son casi constantes para una localidad dada y que son independientes del espesor de la capa de zinc (38, 39).

3.- METODOLOGÍA DE TRABAJO.

3.1.- MÉTODO EMPLEADO PARA DETERMINAR LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

En el estudio de la corrosión uno de los parámetros más importantes que debemos evaluar lo representa la velocidad o rapidez con que se manifiesta la corrosión.

Dentro de los diversos métodos de evaluar la velocidad de corrosión, las pruebas de pérdida de peso en ensayos de inmersión total son las más comunes y sencillas, ya que una pieza limpia de metal se mide, se pesa y se sumerge totalmente en una solución corrosiva durante un tiempo determinado; luego se saca de la solución, se limpia para eliminar los productos de corrosión y se vuelve a pesar.

Con los datos de pérdida de peso sufridos por el espécimen se puede calcular la velocidad de corrosión expresándola en términos de disminución de espesor por unidad de tiempo, o si se desea, como pérdida de peso por unidad de Área y por unidad de tiempo, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$C = K W/ADT \quad (15)$$

donde: C = velocidad de corrosión

K = constante

W = pérdida de peso (g)

A = Área del material (cm²)

D = densidad del material (g/cm³)

T = duración de la prueba (horas)

en la que la constante K representa una constante que involucra todos los factores de conversión de las unidades utilizadas en las mediciones de pérdida de peso, Área del material, densidad del material y tiempo de duración de la prueba, para poder expresar la velocidad de corrosión en diferentes unidades (20). El desarrollo detallado de esta ecuación, se encuentra en el apéndice I.

Los valores calculados con la ecuación (15) representan los valores de velocidad de corrosión medios en el transcurso del tiempo de la prueba, ya que la velocidad del ataque inicial es, por lo general, mayor que la velocidad final. Por ello, cuando se informa sobre valores de corrosión, se debe citar siempre la duración de la exposición porque, a veces, no es seguro extrapolar un valor a tiempos de exposición que excedan en mucho al período de ensayo (44).

Los procedimientos empleados para la preparación de las muestras, aparatos utilizados, limpieza de las muestras después de los ensayos, evaluación de los resultados y cálculos de las velocidades de corrosión, son los recomendados por la ASTM (6.3.5).

3.2.- MATERIALES Y EQUIPO.

Vasos de precipitados de vidrio PYREX de 600 ml (como vasijas de corrosión).

Vidrios de reloj de 9 cm de diámetro.

Matraces aforados de 250 y 1000 ml.

Matraces Erlenmeyer de 250 y 1000 ml.

Vasos de precipitados de 50 ml.

Pipetas graduadas de 5 ml.

Pipetas volumétricas de 5 ml.

Bureta de 50 ml.

Desecadores de vidrio.

Balanza analítica Sartorius mod. 2842. Precisión (± 0.05 mg).

Pinza cortadora de alambre (de hacendado).

Agitador magnético.

Soporte universal.

Pinzas para manejo de muestras.

Cepillos de cerdas suaves.

Termómetro de mercurio -10°C a 80°C .

3.3.- REACTIVOS.

Acido clorhídrico HCl 6N.

Sulfuro de hierro FeS . (lo anterior para preparar una solución saturada de Acido sulfídrico).

Acido sulfúrico H₂SO₄ .

Acido sulfuroso H_2SO_3

2 3

Acetato de amonio.

Fenolftaleina.

Naranja de metilo.

Amarillo de alizarina R.

Tetracloruro de carbono.

Agua destilada.

Tiras indicadoras de pH "Merck".

3.4.- MUESTRAS METÁLICAS.

Los experimentos se realizaron con alambre de pñas de acero galvanizado marca "Cimarrón" manufacturado por AHMSA bajo las siguientes especificaciones: alambre de acero de buena calidad comercial como metal base, galvanizado con zinc de alguno de los grados especificados para tal fin; un diámetro nominal de 2.51 mm para el alambre ya galvanizado (calibre No. 12 1/2). Pñas de alambre de acero galvanizado con un diámetro nominal de 2.03 mm (calibre No. 14) separadas cada 12.7 cm (5 pulg.) y con cuatro puntas cada una de ellas. La densidad del alambre galvanizado es de 7.8 g/ml (2).

Los especimenes de prueba se formaron cortando tramos de 50 ±1 cm de longitud con pinzas de hacendado, los cuales se enrollaron alrededor de un tramo de tubo de PVC en forma de una espiral con

altura de 6-7 cm y un diámetro de 5 cm. Cada muestra incluyó a 4
pías con 4 puntas cada una de ellas.

Esta forma se hizo necesaria para cumplir con los requisitos de
volumen mínimo de solución que puede ser utilizado (500 ml) y la
relación mínima volumen de solución contra área de la muestra que
deben observarse ($6 \text{ a } 40 \text{ ml por cm}^2$), de acuerdo con los
procedimientos recomendados por la ASTM para este tipo de ensayos
(9).

La preparación de las muestras, previa a su exposición a las
pruebas, consistió en limpieza bajo el chorro de agua y cepillado
con un cepillo de cerdas suaves con el objeto de eliminar polvo y
suciedad; enseguida se sumergieron en tetracloruro de carbono
para desengrasarlas, se secaron al aire y se colocaron en un
desecador hasta el momento de las pruebas.

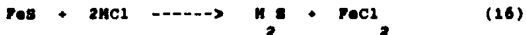
Para la limpieza de las muestras corroídas después de las
pruebas, se procedió a la limpieza química, consistente en la
inmersión de la muestra en una solución saturada de acetato de
amonio a la temperatura ambiente durante 5-7 minutos, al cabo de
los cuales se extrajo la muestra y bajo el chorro de agua, se
removieron los productos de corrosión con ayuda de un cepillo de
cerdas suaves. Este procedimiento remueve algo de metal base no

corroído, por lo que fué necesario cuantificar esta pérdida por limpieza volviendo a sumergir la muestra ya limpia y pesada en el acetato de amonio y repetir el proceso de limpieza. Se pesó de nuevo la muestra y la diferencia de peso correspondió al metal base que se remueve durante la limpieza química (3).

3.5.- SOLUCIONES CORROSIVAS.

Los compuestos de azufre que se seleccionaron para el desarrollo experimental son: el ácido sulfídrico, el ácido sulfúrico y el ácido sulfuroso, de acuerdo con lo expuesto en el capítulo 2 (pp. 36 y 38), referente a los compuestos de azufre más comunes que contaminan la atmósfera del estado de Tabasco. También se utilizó el agua destilada como medio corrosivo, como ejemplo de medio acuoso libre de contaminantes ácidos.

El ácido sulfídrico se preparó burbujeando en agua hasta la saturación, sulfuro de hidrógeno que se obtuvo a partir de sulfuro ferroso (pirita) y ácido clorhídrico, de acuerdo con la siguiente reacción (8):



Una solución saturada de ácido sulfídrico es, aproximadamente, 0.10 M y posee un pH de 4.0 (21).

La concentración de la solución saturada se determinó

cuantitativamente por titulación ácido-base, utilizando NaOH 0.0945 N como titulante y amarillo de alizarina R como indicador (13).

Las soluciones requeridas para desarrollar las pruebas en H₂S se prepararon por diluciones sucesivas de la solución saturada. La concentración de estas diluciones se determinaron mediante cálculo matemático y no se confirmaron en laboratorio.

En el caso del ácido sulfúrico, inicialmente se preparó una solución aproximadamente 0.1 M a partir del reactivo concentrado comercial (Merck), la cual se tituló con NaOH 0.0945 N para determinar su concentración real, y utilizando fenolftaleína como indicador (13). A partir de esta solución, que también fué utilizada como medio corrosivo, se prepararon las soluciones requeridas para desarrollar la prueba corrosimétrica mediante diluciones sucesivas. La concentración de estas diluciones se obtuvieron por cálculo matemático y no se confirmaron en laboratorio.

Las soluciones de ácido sulfuroso -más correctamente solución acuosa de dióxido de azufre, ya que por métodos físicos modernos se ha demostrado que el ácido sulfuroso no existe en lo absoluto, o sólo se halla presente en cantidades extremadamente pequeñas

(10)- usadas como medios corrosivos, se obtuvieron por diluciones sucesivas de una solución 2.04 M preparada a partir del reactivo comercial (Merck), el cual es 7.4 N en SO_2 . Esta solución preparada, que también se usó como medio corrosivo, también se tituló con NaOH 0.0945 N utilizando indicador de naranja de metilo (13). Al igual que en los Ácidos anteriores, la concentración de las diluciones del Ácido sulfuroso se obtuvieron por cálculo matemático y no se confirmaron en laboratorio.

Las concentraciones de las soluciones corrosivas se seleccionaron tratando de cubrir, hasta donde fué posible, un amplio rango en el intervalo ácido de la escala del pH.

4.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.

DIAGRAMA 4-1
DESARROLLO EXPERIMENTAL PRUEBAS DE 1, 4, 5 y 6

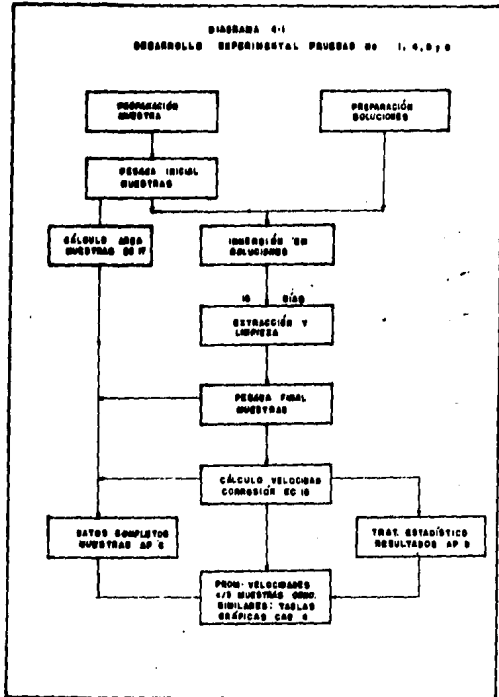
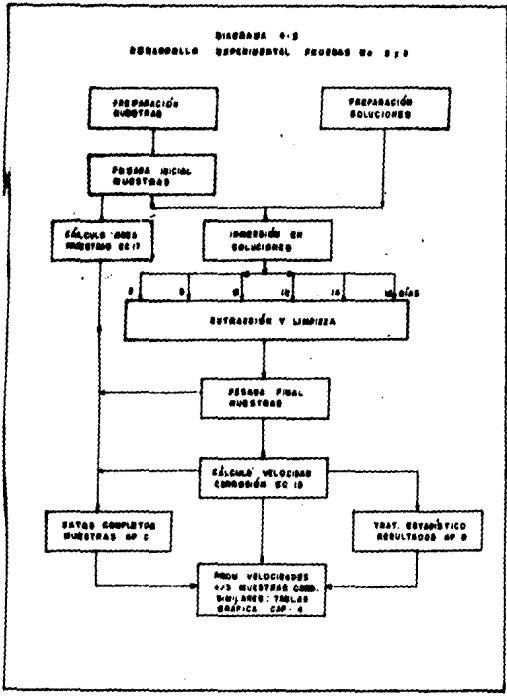


DIAGRAMA 0-3
DESARROLLO EXPERIMENTAL PRUEBAS No 010



Se desarrollaron en total 6 pruebas corrosimétricas de inmersión total: tres en soluciones de ácido sulfídrico (Pruebas Nos. 1, 2 y 3); una en ácido sulfúrico (Prueba No. 4), una en ácido sulfuroso (Prueba No. 5) y una en agua destilada (Prueba No. 6).

En las pruebas 1, 4 y 5 los especímenes por triplicado se sometieron durante 15 días a distintas concentraciones de ácido sulfídrico (prueba 1), ácido sulfúrico (prueba 4) y ácido sulfuroso (prueba 5), con el objeto de conocer cómo las distintas concentraciones del medio afectan a la velocidad de corrosión.

De acuerdo con la metodología, y una vez preparadas las soluciones corrosivas, se prepararon las muestras de alambre y se pesaron para obtener el peso inicial de las mismas. Se sumergieron totalmente en las soluciones corrosivas y, al cabo de 15 días, se extrajeron y se limpiaron para eliminar los productos de corrosión. Se volvieron a pesar y después de determinar la pérdida de peso que sufren las muestras durante los 15 días, se calculó la velocidad de corrosión media durante el periodo de prueba. En cada prueba se promediaron las velocidades de corrosión de cada 3 muestras sometidas a una misma concentración de ácido.

Las pruebas 2 y 3 se realizaron con la finalidad de conocer el progreso de la corrosión de los especímenes en ácido sulfídrico en el transcurso del tiempo, usando muestras por triplicado y dos concentraciones distintas de ácido. La importancia de las emisiones de ácido sulfídrico a la atmósfera del estado de Tabasco, justifica la realización de estas pruebas (23).

Para ello y en cada una de las pruebas, se prepararon y se pesaron 18 muestras las cuales se introdujeron al mismo tiempo en 18 vasijas conteniendo ácido sulfídrico a una misma concentración. Durante 6 periodos de exposición distintos, se extrajeron 3 muestras en cada periodo hasta completar las 18 muestras en un tiempo máximo de 15 días. Se limpiaron, se pesaron de nuevo y, habiendo determinado la pérdida de peso durante los ensayos, se calculó la velocidad de corrosión media de las muestras. En cada prueba se promediaron las velocidades de corrosión de cada 3 muestras sometidas a un mismo periodo de inmersión.

En la prueba 6 se utilizó únicamente agua destilada como medio corrosivo, dentro del cual se sumergieron 3 especímenes durante 15 días con el fin de conocer la velocidad de corrosión de los alambres en agua libre de compuestos ácidos. Se procedió de manera similar a las pruebas 1, 4 y 5. Se calculó el promedio de

las velocidades que presentaron las 3 muestras.

Al agua destilada utilizada durante todos los ensayos, se le cuantificó el oxígeno disuelto (OD) mediante el método de Wrinkler (7).

En los diagramas 4.1 y 4.2 se esquematiza lo antes expuesto.

Los ensayos de inmersión total se efectuaron con las siguientes características: todas las muestras se sometieron por separado, es decir, una sola muestra por vasija de corrosión la cual permaneció durante toda la prueba tapada por un vidrio de reloj. En cada vasija de corrosión se colocaron 600 g± ml de solución corrosiva, los cuales no se renovaron durante el tiempo de cada prueba y los especímenes se sumergieron en las vasijas a 2 cm por lo menos, del nivel superior del líquido; las soluciones permanecieron en reposo durante las pruebas, sin agitación, sin aireación y a la temperatura ambiente. Se llevó un registro continuo de las temperaturas de las soluciones durante y en todos los ensayos (8, 9).

Los valores de pH de las soluciones reportados en las tablas de resultados, corresponden al inicio de las pruebas y se obtuvieron por cálculo a partir de los valores de constantes de

disociación ácida y la concentración de cada ácido previamente calculada; además se verificaron semi-cuantitativamente con tiras indicadoras de pH "Merck" (14).

La velocidad de corrosión de cada uno de los especímenes se calculó con la ecuación (15) y se reportaron en mdd (miligramos por decímetro cuadrado por día) y en $\mu\text{m/año}$ (micrómetros por año), utilizando una constante K de 2.40×10^{-6} y 8.76×10^{-7} respectivamente para obtener las unidades deseadas (donde D es la densidad del alambre galvanizado). Mediante cálculo estadístico, se determinó la desviación estándar de los datos de velocidades de corrosión para cada uno de los ensayos; dichos cálculos se encuentran en el apéndice D y se realizaron de acuerdo a las recomendaciones de la ASTM para este tipo de ensayos (5).

El área de cada espécimen se calculó suponiéndole un cilindro perfecto y a partir del peso inicial del mismo, usando las siguientes ecuaciones:

$$\text{AREAM} = \text{AREAs} + \text{AREAp} \quad (17)$$

$$\text{AREAs} = K_s(W_m - S_{Wp}) \quad (18)$$

$$\text{AREAp} = K_p(S_{Wp}) \quad (19)$$

donde: m = muestra

s = alambre sin óxido

p = óxido

M_n = peso de la muestra (g)

M_p = peso promedio de 1/2 pda de dos puntas (g) = 1.202 g
2 -1

K_a = 0.51 cm S

2 -1

K_p = 0.68 cm S

Adicionalmente, se examinaron las muestras durante las pruebas para una descripción del tipo de corrosión que sufren los especímenes durante los ensayos.

Los resultados obtenidos se presentan en tablas y gráficas mediante la siguiente correspondencia:

Prueba 1 (N S) ----- Tabla 4.1 - Gráfica 4.1.
2

Prueba 2 (N S) ----- Tabla 4.2 - Gráfica 4.2.
2

Prueba 3 (N S) ----- Tabla 4.3 - Gráfica 4.2.
2

Prueba 4 (N SO) ----- Tabla 4.4 - Gráfica 4.3.
2 4

Prueba 5 (N SO) ----- Tabla 4.5 - Gráfica 4.4.
2 3

Prueba 6 (N O) ----- Tabla 4.6.
2

En las tablas se indican: la naturaleza del medio corrosivo, su concentración y su pH, el tiempo de duración de la prueba, las temperaturas media, máxima y mínima de las soluciones durante el transcurso del ensayo, la velocidad de corrosión media de las muestras durante el período de ensayo reportadas en $\mu\text{m/año}$ y en mdd . Estos valores corresponden al promedio de cada 3 muestras

que se someten a las mismas condiciones de solución corrosiva y periodo de ensayo. Además se reportan las desviaciones estándar de los datos de velocidades de corrosión para cada prueba.

Tablas completas con los datos de áreas, masas inicial y final, pérdidas de masa y velocidades de corrosión para el total y cada una de las muestras, se presentan en el apéndice C.

TABLA 4.1.- PRUEBA # 1

SOLUCIÓN CORROSIVA: ÁCIDO SULFÚRICO (H_2S)

DURACIÓN DE LA PRUEBA: 15 DÍAS.

CONCENTRACIÓN (mol/lit)	pH	VELOCIDAD DE CORROSIÓN MEDIA	
		μ m/año	mdd
10^{-3}	5.0	213	45.5
10^{-5}	6.0	171	36.6
10^{-7}	6.8	165	35.3
10^{-9}	7.0	168	35.8
10^{-11}	7.0	155	33.0

TEMPERATURA DE LA SOLUCIÓN:

PROMEDIO = 30° C

MÁXIMA = 31° C

MÍNIMA = 28° C

DESVIACIÓN ESTÁNDAR (s):

12.8 μ m/año

2.71 mdd

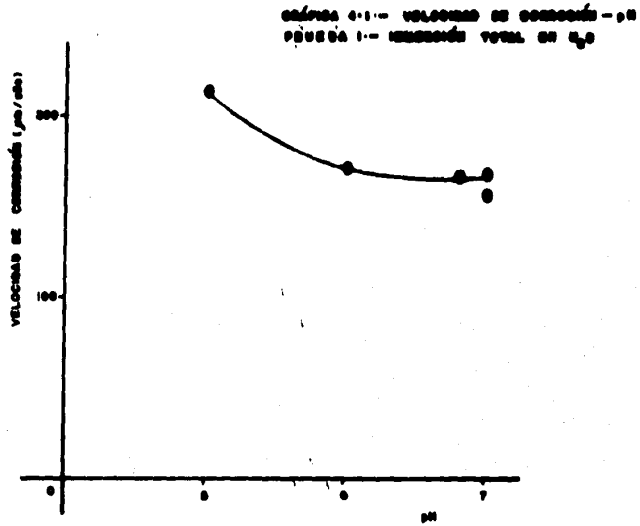


TABLA 4.2.- PRUEBA # 2

SOLUCIÓN CORROSIVA: ÁCIDO SULFIDRÍCO (H_2S)

CONCENTRACIÓN: $10^{-3}M$ (pH = 5.0)

PERÍODO DE EXPOSICIÓN	TIEMPO (días)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN MEDIA	
		$\mu m/año$	mdd
I	2	138	29.5
II	5	124	26.5
III	8	253	54.0
IV	12	233	49.7
V	14	224	47.8
VI	15	213	45.5

TEMPERATURA DE LA SOLUCIÓN: PROMEDIO = $30^{\circ} C$
 MÁXIMA = $31^{\circ} C$
 MÍNIMA = $28^{\circ} C$

DESVIACIÓN ESTÁNDAR (s): $10.2 \mu m/año$
 $2.18 mdd$

TABLA 4.3.- PRUEBA # 3

SOLUCIÓN CORROSIVA: ÁCIDO SULFÚRICO (H₂S)

CONCENTRACIÓN: 10⁻⁷M (pH = 7.0)

PERÍODO DE EXPOSICIÓN	TIEMPO (días)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN MEDIA	
		μ m/año	mdd
I	2	77.3	16.5
II	6	291	62.1
III	8	255	54.3
IV	12	212	45.3
V	14	175	37.2
VI	15	199	42.4

TEMPERATURA DE LA SOLUCIÓN: PROMEDIO = 31° C
 MÁXIMA = 32° C
 MÍNIMA = 30° C

DESVIACIÓN ESTÁNDAR (σ): 13.8 μ m/año
 2.96 mdd

GRÁFICA 4.3 - VELOCIDAD DE CORROSIÓN - TIEMPO
PUNTAOS 2 Y 3 - MEDICIÓN TOTAL EN H₂O

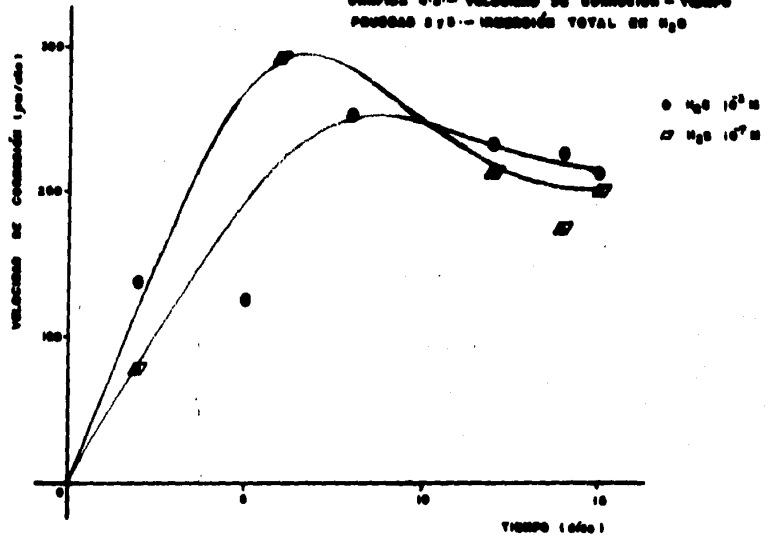


TABLA 4.4.- PRUEBA # 4

SOLUCIÓN CORROSIVA: ÁCIDO SULFÚRICO (H_2SO_4)

DURACIÓN DE LA PRUEBA: 15 DÍAS

CONCENTRACIÓN (mol/lit)	pH	VELOCIDAD DE CORROSIÓN MEDIA	
		$\mu m/año$	mdd
9.0×10^{-2}	0.93	3.48×10^3	744
9.0×10^{-3}	1.8	306	65.5
4.5×10^{-3}	2.1	107	22.9
9.1×10^{-4}	2.8	8.12	1.73
9.1×10^{-6}	4.7	177	37.7
9.1×10^{-8}	6.6	174	37.2
9.1×10^{-10}	7.0	166	35.5
9.1×10^{-12}	7.0	181	38.6

TEMPERATURA DE LA SOLUCIÓN: PROMEDIO = $30^\circ C$

MÁXIMA = $31^\circ C$

MÍNIMA = $28^\circ C$

DESVIACIÓN ESTÁNDAR (s): $15.8 \mu m/año$

$3.23 mdd$

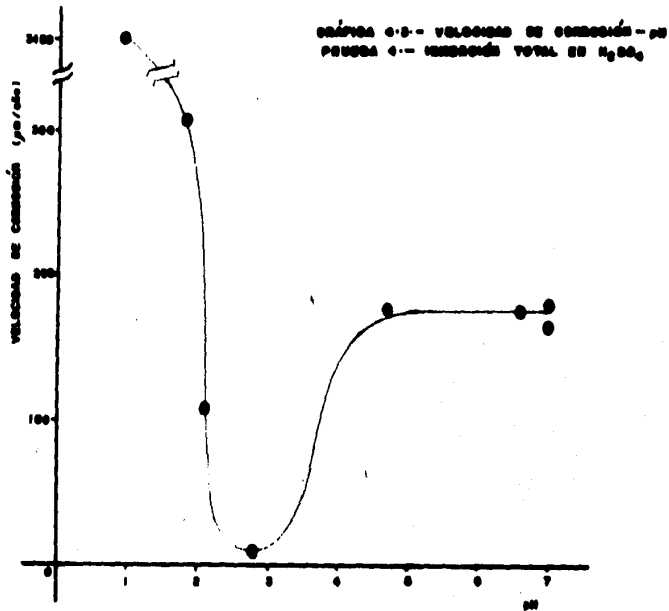


TABLA 4.5.- PRUEBA # 5

SOLUCIÓN CORROSIVA: ÁCIDO SULFUROSO (H_2SO_3)

DURACIÓN DE LA PRUEBA: 15 DÍAS

CONCENTRACIÓN (mol/lit)	pH	VELOCIDAD DE CORROSIÓN MEDIA	
		μ m/año	mda
4.0×10^{-2}	1.7	1.30×10^3	278
6.0×10^{-3}	2.3	292	62.5
1.2×10^{-3}	2.9	13.0	2.87
8.5×10^{-4}	3.1	169	36.1
8.5×10^{-6}	5.1	198	42.3
8.5×10^{-8}	6.8	176	37.6
8.5×10^{-10}	7.0	198	42.3
8.5×10^{-12}	7.0	193	41.1

TEMPERATURA DE LA SOLUCIÓN: PROMEDIO = 30° C
 MÁXIMA = 31° C
 MÍNIMA = 24° C

DESVIACIÓN ESTÁNDAR (s): 28.5 μ m/año
 6.08 mda

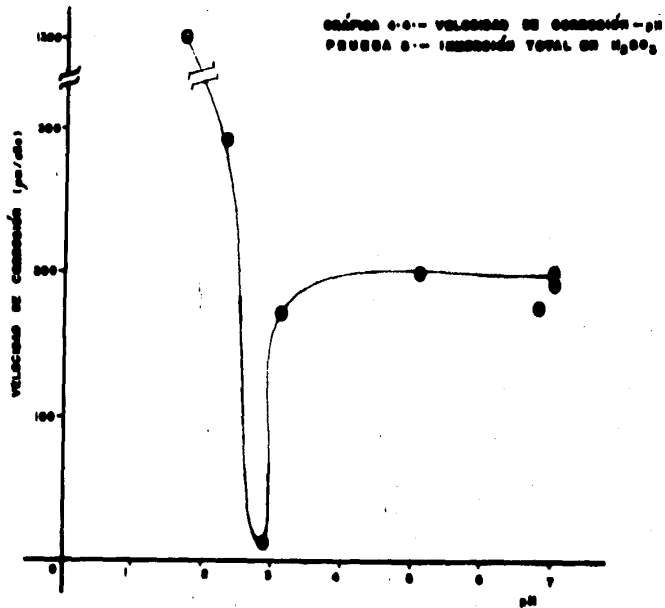


TABLA 4.6.- PRUEBA # 6

SOLUCIÓN CORROSIVA: AGUA DESTILADA

DURACIÓN DE LA PRUEBA: 15 DÍAS

VELOCIDAD DE CORROSIÓN MEDIA	
μ m/año	mda
176	37.6

TEMPERATURA DE LA SOLUCIÓN: PROMEDIO = 30° C
 MÁXIMA = 31° C
 MÍNIMA = 28° C

DESVIACIÓN ESTÁNDAR (s): 9.16 μ m/año
 2.03 mda

3.- DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

Corrosión en Ácido sulfídrico. Los resultados obtenidos en la prueba No. 1 muestran que la velocidad de corrosión del alambre toma valores desde 155 μ m/año hasta 213 μ m/año; éstos parecen indicar que la velocidad de corrosión de los especímenes aumenta al aumentar el grado de acidez del medio corrosivo; es decir, a menor pH, mayor velocidad de corrosión y viceversa.

No obstante, una comparación estadística de las medias de las velocidades obtenidas durante los ensayos no muestra que exista dependencia entre el pH de las soluciones utilizadas y la velocidad de corrosión de las muestras (V. tabla D.1.1.).

En los resultados de las pruebas 2 y 3 se observa que la velocidad de corrosión tiende a aumentar hasta un máximo al final de la 1a. semana, luego de la cual disminuye hasta un valor estable que parece que tiende a alcanzarse después del 13avo. día. El pico de la gráfica 4.2 parece ser resultado de la aparición de los productos de corrosión ferrosa.

La corrosión que sufrieron las muestras es del tipo uniforme y su evolución fué la siguiente: al 1er. día se observó la aparición de un precipitado blanco en el fondo de la vasija, presumiblemente productos de corrosión de zinc, y la muestra

tomó un color blanquecino en su superficie. Al 50. día aparecieron signos de corrosión del acero, deducido ésto a partir del color pardo rojizo de los productos de corrosión y característicos de los hidróxidos de hierro. La corrosión del acero se inició por las puntas y pías que son lugares donde el acero se encontraba expuesto al medio corrosivo, y prosiguió en sitios de la superficie metálica que parecen seguir las líneas de torsión del alambre. Al final de la prueba, estas líneas de corrosión ferrosa eran tan grandes y evidentes que nos permiten pensar que la torsión del alambre durante su manufacture ha provocado una distribución no uniforme de esfuerzos en las líneas de torsión; lo que torna a dichas líneas, sitios susceptibles de corrosión.

Entonces, la corrosión que sufrieron los especímenes al final de la prueba es una suma de corrosión de zinc y de acero al cual, en su mayor parte, todavía se encontraba protegido por el primero. Se pudo apreciar después de la limpieza química de las muestras, áreas en donde el zinc había desaparecido dejando expuesto al acero.

Corrosión en ácido sulfúrico. Los resultados obtenidos en la prueba No. 4 muestran que las velocidades de corrosión de los especímenes sumergidos en soluciones de pH 7.8 a 4.7 son

prácticamente similares. Es decir, el valor de la velocidad de corrosión no se ve afectado por el aumento del poder oxidante del medio corrosivo y se mantiene menor a los 200 $\mu\text{m}/\text{año}$. Además, la forma de corrosión que sufren estos especímenes y su evolución durante el transcurso de la prueba es idéntica a la que sufren las muestras en el ácido sulfídrico (prueba No. 1).

Por otra parte, cuando la acidez del medio es de un pH de 2.8, la velocidad de corrosión baja drásticamente su valor hasta menos de 10 $\mu\text{m}/\text{año}$. Estas muestras se corrieron de la siguiente manera: al momento de sumergirlas en el medio corrosivo, se inició una reacción muy vigorosa adsorbiendo burbujas de gas en su superficie, muy probablemente hidrógeno proveniente de la reacción catódica de evolución de hidrógeno. Al transcurrir la prueba, y al cabo de la 1ra. semana, estas burbujas desaparecieron totalmente de la superficie metálica y ésta adquirió un color blanquecino. No se observaron productos de corrosión ferrosa.

Para las muestra sumergidas en soluciones con pH menor a 2.8, las velocidades de corrosión aumentaron al aumentar el poder oxidativo del medio hasta tomar valores mayores de 3000 $\mu\text{m}/\text{año}$. La corrosión que sufren estos especímenes es muy vigorosa: al momento de sumergirlas en el medio corrosivo se liberaron grandes

volúmenes de gas y las muestras adsorbieron burbujas en su superficie. En el 2do. día de inmersión ya aparecieron productos de corrosión ferrosa.

Al final de la prueba, los especímenes en soluciones de pH 8.9 se encontraban recubiertos con productos de corrosión ferrosa y burbujas, excepto en las áreas de donde se habían desprendido por gravedad los productos de corrosión y depositado en el fondo de la vasija. También se observaron productos de corrosión sobrenadante en la superficie de estas soluciones. En cambio, para las muestras en las soluciones de pH de 1.8 y 2.1 las burbujas se agotaron y se observaron también productos de corrosión en forma de filamentos entre las muestras y las paredes de la vasija.

Corrosión en ácido sulfuroso. La corrosión que sufrió el alambre de pñas galvanizado en soluciones de ácido sulfuroso fué semejante a la que se presentó en el ácido sulfúrico.

En la prueba No. 5, las muestras en soluciones de pH de 7.0 a 3.1 se corroieron a velocidades menores a 200 μ m/año y no experimentaron cambio significativo cuando cambió el poder oxidante de la solución. El tipo de corrosión y su evolución fué idéntico al que presentaron las muestras en ácido sulfúrico de pH

de 7.0 a 4.7 y a las muestras en ácido sulfídrico. Cuando el pH del medio cambió a 2.9, la velocidad de corrosión disminuyó súbitamente hasta 13 $\mu\text{m}/\text{año}$ y la superficie de las muestras se observaron de un color ligeramente blanco. No se observaron precipitados ni signos de corrosión ferrosa.

A pH menores de 2.9 la velocidad de corrosión se incrementó al aumentar el poder oxidante del medio de manera similar a lo que sucedió con las muestras en el ácido sulfúrico cuando el pH tomó valores menores a 2.8. Sin embargo, en las muestras en ácido sulfuroso no aparecieron productos de corrosión ferrosa como sucedió en las que se sumergieron en sulfúrico. Al final de la prueba, la superficie de las muestras se observó de color negro y recubiertas de productos de corrosión de color blanco excepto en las partes en donde, por gravedad, éstos se depositaron en el fondo de la vasija.

Corrosión en agua destilada. De acuerdo con los resultados de la prueba No. 6, los alambres de pías sumergidos en agua pura se corroieron a velocidades no mayores a los 260 $\mu\text{m}/\text{año}$ y presentaron un tipo de corrosión similar a las muestras sumergidas en los medios ácidos con un pH entre 7.0 y 3.1.

Es importante hacer notar que existe una similitud entre las velocidades y el tipo de corrosión que sufren los alambres de pías sumergidos en soluciones de cualquiera de los ácidos en un rango de pH de 3.1 a 7.0, y la magnitud de la velocidad y el tipo de corrosión que sufren los mismos cuando se sumergen solamente en agua destilada (pH aprox. 6.8). Esto nos lleva a pensar que en estos medios la corrosión está controlada por la reacción catódica de reducción de oxígeno y la ha polarizado; entonces, la velocidad de corrosión depende de la velocidad con que éste se difunda a la superficie metálica. Este efecto en la velocidad por el pH es similar a los que se producen en el caso del hierro aislado, aunque con un rango de pH más amplio, y no como en el caso del zinc-aislado (52).

A pesar de que estas soluciones la cantidad de oxígeno disuelto era muy pequeña (1.2 mg/lit de acuerdo con análisis realizado al agua destilada), fué suficiente para controlar la reacción de corrosión y evitar la difusión de iones hidrónico a la superficie metálica, lo cuál hubiera catalizado la reacción. En estas muestras, el zinc no desapareció uniformemente de la superficie metálica sino que se agotó primeramente en sitios localizados por donde se inició la corrosión ferrosa. Al final de las pruebas había corrosión tanto del acero como del zinc, el cual todavía protegía a un buen porcentaje de la superficie del acero.

En las soluciones de los ácidos sulfúrico y sulfuroso con pH 2.8 y 2.9 respectivamente, la reacción catódica de evolución de hidrógeno adquiere importancia; la aparición de burbujas de gas nos lo indica así, lo cual denota la presencia de múltiples ánodos en la superficie del alambre. Sin embargo, cuando esperaríamos que esto catalizaría la reacción de corrosión, la baja velocidad de ésta nos conduce a pensar en la aparición de una película pasivante de zinc que protegió a toda la superficie metálica contra la corrosión, por lo que ésta se tornó prácticamente insignificante; la desaparición progresiva de las burbujas de gas de la superficie metálica nos permite pensar también en una polarización de la reacción de corrosión por concentración.

En las soluciones de ácido sulfúrico a pH menores de 2.8, las muestras se tornaron transpasivas como consecuencia de el aumento en el poder oxidante del medio; las altas velocidades de corrosión nos permiten pensar de esta manera. El zinc se corrió y se agotó prácticamente en su totalidad en los dos primeros días de la prueba y expuso al acero al medio corrosivo. En él, la corrosión del acero también se realizó con una alta velocidad, la que respondió con un incremento al aumentar el poder oxidante del medio. La reacción catódica de evolución de hidrógeno se tornó sumamente importante y es la responsable de los altos

valores de corrosión.

En las soluciones de ácido sulfuroso con pH menores de 2.9, las muestras también respondieron al incremento del poder oxidativo tornándose transpasivas y corroyéndose con altas velocidades. Sin embargo, en los 15 días de la prueba, la aparición de un producto de corrosión color blanco, el color negro de la superficie metálica y la ausencia de productos de corrosión ferrosa nos hace pensar que únicamente el zinc se corroyó y de manera uniforme, protegiendo al acero de corrosión durante el tiempo que duró la misma.

RESUMEN

A temperatura ambiente, la velocidad de corrosión media en 15 días del alambre de púas de acero galvanizado determinada en ensayos de inmersión total, se ve afectada por el pH del medio corrosivo de la siguiente manera:

En ácido sulfúrico: dentro del rango de pH de 7 a 5 la velocidad de corrosión aumenta a medida que se incrementa la acidez del medio corrosivo (desciende el pH) tomando valores desde 155 $\mu\text{m/año}$ (33.0 mdd) a pH 7, hasta 213 $\mu\text{m/año}$ (45.5 mdd) a pH 5. Sin embargo, un análisis estadístico de los resultados no confirma esta dependencia entre la velocidad de corrosión y el pH.

En los ácidos sulfúrico y sulfuroso: en el rango de pH entre 4 y 7 la velocidad de corrosión es independiente del pH y toma valores entre 200 $\mu\text{m/año}$ (42.5 mdd) y 170 $\mu\text{m/año}$ (36.5 mdd). A pH cercano a 3 la velocidad de corrosión decrece drásticamente hasta valores alrededor de 10 $\mu\text{m/año}$ (2.2 mdd); y a pH menores que 3 la velocidad se incrementa a medida que éste decrece. En ácido sulfúrico la velocidad es de hasta 3840 $\mu\text{m/año}$ (744 mdd) a pH 0.9 y en el sulfuroso es de hasta 1300 $\mu\text{m/año}$ (278 mdd) a pH 1.7.

En agua destilada: la velocidad de corrosión toma valores menores a los 200 μ m/año: 176 μ m/año (37.6 mdd) en promedio.

CONCLUSIONES

En ensayos por inmersión total en soluciones ácidas la velocidad de corrosión que sufre el alambre de pías de acero galvanizado depende de la naturaleza de las soluciones ácidas y de la concentración del mismo.

Mientras que en ácido sulfídrico las pruebas realizadas no permiten afirmar que exista una dependencia entre la concentración de la solución (y su pH) y la velocidad de corrosión del alambre, en los ácidos sulfúrico y sulfuroso los ensayos realizados muestran que si existe una dependencia entre la velocidad de corrosión que sufre el alambre de pías y la concentración (y el pH) de las soluciones corrosivas usadas en este trabajo.

Las velocidades de corrosión en los ácidos con un rango de pH entre 6 y 7 aproximadamente, son relativamente comparables a la velocidad de corrosión por agua destilada, libre de compuestos ácidos.

Es recomendable continuar con trabajos que aporten más datos de velocidad de corrosión a pH más variados, y sobre todo, con valores cercanos a 3 para el caso de los ácidos sulfúrico y sulfuroso, y valores cercanos a 4 (máximo por ser éste el valor

de pH de una solución saturada) para el caso del sulfídrico. Así como también con aquéllos en donde se analicen los productos de corrosión y se realicen estudios microscópicos del alambre.

Se ha iniciado con esta tesis, una serie de estudios que tienen como finalidad evaluar la corrosión que sufren los alambres de pías bajo condiciones de exposición a la atmósfera del estado de Tabasco. Los estudios siguientes deberán incluir ensayos por inmersión intermitente en soluciones, pruebas de laboratorio en atmósferas simuladas y pruebas de corrosión atmosférica in situ, por mencionar algunas de las más importantes. Aunque con los ensayos acelerados en laboratorio se pretende conseguir una correspondencia cualitativa y cuantitativa respecto a los ensayos de corrosión natural, uno debe ser cuidadoso y proceder con cautela a la hora de intepretar y extrapolar los resultados obtenidos con los ensayos acelerados en laboratorio. Sin embargo, son resultados de innegable valor práctico a falta de datos actuales de corrosión atmosférica.

El problema planteado por la corrosión atmosférica es complejo y requiere de arduos esfuerzos y dedicación. Solamente teniendo conciencia cierta de los daños económicos y de los riesgos sociales que de ella se derivan, podemos seguir manteniendo firme nuestra convicción de salir avantes en el problema.

REFERENCIAS

- 1.- E.A. Anderson, "Corrosion of Rolled Zinc in the Outdoor Atmosphere", in Symposium on Atmospheric Exposure Tests on Nonferrous Metals, STP 175, ASTM, p9.
- 2.- Annual Book of ASTM Standards, Part 1, A121, American Society for Testing and Materials (Philadelphia, PA., 1980).
- 3.- Annual Book of ASTM Standards, Part 10, G1, American Society for Testing and Materials (Philadelphia, PA., 1980).
- 4.- Annual Book of ASTM Standards, Part 10, G15, American Society for Testing and Materials (Philadelphia, PA., 1980).
- 5.- Annual Book of ASTM Standards, Part 10, G16, American Society for Testing and Materials (Philadelphia, PA., 1980).
- 6.- Annual Book of ASTM Standards, Part 10, G31, American Society for Testing and Materials (Philadelphia, PA., 1980).
- 7.- APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14th. ed. (1976).
- 8.- J.A. Sabor, Química General Moderna. (México: Epoca, 1978), pp. 362-3.
- 9.- F.A. Champion, Ensayos de Corrosión. (Bilbao: Urmo, 1976), pp. 88-99.
- 10.- A. Cotton y G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada. (México: Limusa, 1981), p. 573.
- 11.- E.V. Cowling, Environ. Sci. Technol., 16 (1982), 2.
- 12.- G.L. Cox, Ind. Eng. Chem., 23 (1931), 982-4.
- 13.- J.G. Dick, Química Analítica. (México: Manual Moderno, 1979), pp. 259-291.
- 14.- Dick, pp. 114-7.
- 15.- S. Felió y M. Morcillo, Corrosión y Protección de los Metales en la Atmósfera. (Barcelona: Bellaterra, 1982), pp. 2-4.
- 16.- M.G. Fontana and M.D. Green, Corrosion Engineering, 2nd. ed. (Tokyo: Mc Graw-Hill, 1978), pp. 10-14.

- 17.- Fontana, pp. 14-8.
- 18.- Fontana, pp. 28-9.
- 19.- Fontana, pp. 31-109.
- 20.- Fontana, pp. 8-10.
- 21.- L.F. Hamilton, S.G. Simpson y D.W. Ellis, Cálculos de Química Analítica, 2a. ed. (México: Mc Graw-Hill, 1981), p. 60.
- 22.- J. Meth, "Lluvia Acida: La Muerte Silenciosa", Rev. de Geografía Universal, 21, 1 (1986), pp. 65-78.
- 23.- INEGI, Anuario Estadístico del Estado de Tabasco. (México: Gob. del Edo. de Tabasco, 1988), II, 11.
- 24.- INEGI, pp. 13-15.
- 25.- "Informe Final UARET-CODESPET". (México: Gob. del Edo. de Tabasco, 1985).
- 26.- INIREB, Evaluación del Impacto Ambiental en La Isla. Tabasco. (México: INED, 1984).
- 27.- Metals Handbook, ed. American Society for Metals, 9th. ed. (Metals Park, OH., 1979), II, 646.
- 28.- Metals Handbook, II, 648.
- 29.- "The Effects of Acidification and Liming on Freshwater Biology", Acidification Research, 2 (1985), p. 9.
- 30.- National Swedish Environmental Protection Board, Acid Magazine, Autumn (1985).
- 31.- National Swedish Environmental Protection Board, Acid Magazine, Winter (1985).
- 32.- "On Atmospheric Corrosion Tests on Nonferrous Metals and Alloys", Report of Subcommittee B-3, ASTM Proceedings, 44 (1949), p. 229.
- 33.- PEMEX, Memoria de Labores. (México: 1979).
- 34.- Proceedings ASTM, Part I, American Society for Testing and Materials, 41 (Philadelphia, PA., 1941), 161.

- 35.- Proceedings ASTM, Part I, American Society for Testing and Materials, 43 (Philadelphia, PA., 1943), 78.
- 36.- C.E. Richards, The Corrosion Resistance of Galvanized Steel, European General Galvanizers Association (1957).
- 37.- B.E. Roetheli, G.L. Cox and B.W. Littreal, Metals and Alloys, 3 (1982), 73.
- 38.- M. Romanoff, Underground Corrosion, Circular 579, Bureau of Standards (1957).
- 39.- Scully, Fundamentals of Corrosion, 2nd. ed. (New York: Pergamon Press, 1977), pp. 63-5.
- 40.- C. Skaperdas and H. Uhlig, Ind. Eng. Chem., 34 (1948), 748.
- 41.- Tecnipress Ingenieros, comp., Aceros. Productos y Derivados, (Bilbao: Tecnipress Editorial, 1979), pp. 149-1.
- 42.- H.H. Uhlig, Corrosión y Control de la Corrosión, 2a. ed. (Bilbao: Urmo, 1971), p. 13.
- 43.- Uhlig, p. 14.
- 44.- Uhlig, pp. 98-102.
- 45.- Uhlig, p. 103.
- 46.- Uhlig, pp. 93-7.
- 47.- Uhlig, p. 119.
- 48.- Uhlig, p. 25.
- 49.- H.H. Uhlig, ed., Corrosion Handbook, (New York: Wiley, 1988), pp. 813-8.
- 50.- Uhlig, ed., pp. 803-4.
- 51.- Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Generalización del Estado de Tabasco, (México: ITC, 1981), pp. 20-1.
- 52.- W. Whitman, R. Russel and V. Altieri, Ind. Eng. Chem., 16 (1924), 665.

Apéndices

89

APÉNDICE A.- SERIE ELECTROMOTRIZ (19).

Metal-ión metálico en equilibrio (actividad uno)	Potencial normal de oxidación E° (voltios) 25°C
Au-Au ³⁺	+1.498
H ₂ O-2H ⁺ +1/2O ₂	+1.230
Pt-Pt ²⁺	+1.200
Pd-Pd ²⁺	+0.987
Ag-Ag ⁺	+0.799
Hg-Hg ₂ ⁺	+0.788
Cu-Cu ²⁺	+0.337
H ₂ -H ⁺	0.000
Pb-Pb ²⁺	-0.126
Sn-Sn ²⁺	-0.136
Ni-Ni ²⁺	-0.250
Co-Co ²⁺	-0.277
Cd-Cd ²⁺	-0.403
Fe-Fe ²⁺	-0.440
Cr-Cr ³⁺	-0.744
Zn-Zn ²⁺	-0.763
Al-Al ³⁺	-1.662
Mg-Mg ²⁺	-2.363
Na-Na ⁺	-2.714

APÉNDICE DE SERIE GALVÁNICA EN
AGUA DE MAR (19).

	Platino
	Oro
	Titanio
	Plata
Crecientemente catódico (protegido)	Acero inoxidable 18-8 (pasivo)
	Acero inoxidable al cromo [11 a 30% Cr] (pasivo)
	"Inconel" (pasivo)
	Monel (70 Ni, 30 Cu)
	Bronce (90 Cu, 10 Sn)
	Cobre
	Níquel o "Inconel" (activo)
	Estaño
	Plomo
	Acero inoxidable 18-8 (activo)
	Acero
Crecientemente anódico (corroído)	Aluminio 2024 (4.5 Cu, 1.5 Mg, 0.6 Mn)
	Cadmio
	Aluminio 1100 (99% Al)
	Zinc
	Aleación de magnesio

**APÉNDICE C. - DATOS DE ÁREAS, MASAS INICIAL Y FINAL
Y PÉRDIDA DE MASA PARA CADA UNO
DE LOS ESPECÍMENES.**

TABLA C.1.-PRUEBA 1 H₂S

CONCENTRACIÓN 10 ⁻³ M						
MUESTRA #	ÁREA (cm ²)	MASA INIC. (gr)	MASA FINAL (gr)	PÉRDIDA DE MASA (gr)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN	
					mm/año	m d d
1	27	50.3775	50.2007	0.1768	204	43.5
2	27	50.3108	50.1278	0.1830	211	45.0
3	27	50.3606	50.1657	0.1949	225	47.9
CONCENTRACIÓN 10 ⁻⁵ M						
4	27	50.3188	50.1920	0.1268	146	31.2
5	26	48.7856	48.6243	0.1613	191	40.9
6	27	49.7724	49.6202	0.1522	177	37.9
CONCENTRACIÓN 10 ⁻⁷ M						
7	26	49.1494	49.0142	0.1352	159	34.0
8	27	49.8664	49.7189	0.1475	172	36.6
9	27	49.6660	49.5247	0.1413	165	35.2
CONCENTRACIÓN 10 ⁻⁹ M						
10	27	49.5420	49.3864	0.1556	182	38.1
11	26	49.3147	49.1833	0.1314	154	33.0
12	26	49.1332	48.9916	0.1416	167	35.6
CONCENTRACIÓN 10 ⁻¹¹ M						
13	27	50.0585	49.9388	0.1197	139	29.6
14	26	49.1709	49.0401	0.1308	154	32.9
15	26	48.2966	48.1544	0.1422	171	36.4

77
 TABLA C.2.- PRUEBA B H.S. 10^{-3} N

I PERÍODO 2 días						
MUESTRA #	ÁREA (cm ²)	MASA INIC. (gr)	MASA FINAL (gr)	PÉRDIDA DE MASA (gr)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN	
					μ m/año	m d d
1	27	49.9166	49.9004	0.0162	141	30.1
2	26	49.2567	49.2404	0.0163	144	30.7
3	27	49.6874	49.6726	0.0148	130	27.6
II PERÍODO 5 días						
4	27	49.8443	49.8088	0.0355	124	26.4
5	27	49.9047	49.8708	0.0339	118	25.2
6	26	49.0852	49.0481	0.0371	131	28.0
III PERÍODO 8 días						
7	26	49.3260	49.2124	0.1136	250	53.4
8	27	50.5042	50.3956	0.1086	234	49.9
9	27	49.6924	49.5664	0.1260	276	58.8
IV PERÍODO 12 días						
10	27	50.0662	49.9145	0.1517	220	46.9
11	26	48.9746	48.8131	0.1615	239	50.9
12	26	48.8877	48.7252	0.1625	241	51.4

TABLA C. 2 (CONT.)

V PERÍODO 14 días						
MUESTRA #	ÁREA (cm ²)	MASA INIC. (gr)	MASA FINAL (gr)	PÉROIDA DE MASA (gr)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN	
					m/año	m d d
13	27	49.6860	49.5162	0.1698	212	45.7
14	27	49.4543	49.2721	0.1822	229	48.8
15	26	48.8405	48.6591	0.1814	231	49.2
VI PERÍODO 15 días						
16	27	50.3775	50.2007	0.1768	204	43.7
17	27	50.3108	50.1278	0.1830	211	45.0
18	27	50.3606	50.1657	0.1949	224	47.9

TABLA C.3.- PRUEBA 3 H.S. 10⁷ M

I PERÍODO 2 días						
MUESTRA #	ÁREA (cm ²)	MASA INIC. (gr)	MASA FINAL (gr)	PÉRDIDA DE MASA (gr)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN	
					m/año	m d d
1	27	49.4600	49.4492	0.0108	95.0	20.3
2	27	50.1634	50.1555	0.0079	68.6	14.6
3	26	47.7647	47.7572	0.0075	68.2	14.5
II PERÍODO 6 días						
4	27	50.6365	50.5380	0.0985	282	60.2
5	27	49.4711	49.3759	0.0952	279	59.5
6	27	49.4740	49.3674	0.1066	312	66.7
III PERÍODO 8 días						
7	27	50.3830	50.2663	0.1167	252	53.8
8	27	49.6823	49.5654	0.1169	256	54.6
9	27	49.4703	49.3539	0.1164	256	54.6
IV PERÍODO 12 días						
10	27	49.4222	49.2656	0.1566	230	49.0
11	26	49.1291	49.0009	0.1282	189	40.3
12	26	48.8521	48.7051	0.1470	218	46.5

TABLA C. 3 (CONT.)

V PERÍODO 14 días						
MUESTRA #	ÁREA (cm ²)	MASA INIC. (gr)	MASA FINAL (gr)	PÉRDIDA DE MASA (gr)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN	
					μm/año	m d d
13	26	48.8300	48.6865	0.1435	183	38.4
14	26	48.5944	48.4514	0.1430	183	39.0
15	27	50.1456	50.0179	0.1277	158	33.3
VI PERÍODO 15 días						
16	26	48.3333	48.1699	0.1634	196	41.8
17	26	48.5142	48.3630	0.1512	181	36.5
18	26	48.9136	48.7277	0.1859	220	47.0

TABLA C. 4. - PRUEBA 4 H. SO₂

CONCENTRACIÓN 9.0×10^{-2} M						
MUESTRA #	ÁREA (cm ²)	MASA INICIAL (gr)	MASA FINAL (gr)	PÉRDIDA DE MASA (gr)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN	
					mm/año	m d d
1	26	49.2345	46.2831	2.9514	3.48×10^3	743
2	27	49.5172	46.5796	2.9376	3.44×10^3	736
3	26	49.1223	46.1409	2.9814	3.52×10^3	752
CONCENTRACIÓN 9.0×10^{-3} M						
4	26	49.3552	49.0756	0.2797	329	70.2
5	27	50.6157	50.3748	0.2409	276	59.1
6	27	49.8009	49.5316	0.2693	314	67.1
CONCENTRACIÓN 4.5×10^{-3} M						
7	27	49.8031	49.7104	0.0927	108	23.1
8	27	49.9931	49.9037	0.0894	104	22.2
9	26	48.9141	48.8212	0.0929	110	23.5
CONCENTRACIÓN 9.1×10^{-4} M						
10	26	48.5344	48.5281	0.0063	7.52	1.60
11	27	49.8406	49.8331	0.0075	8.73	1.86
12	27	49.5255	49.5185	0.0070	8.20	1.75

TABLA C.4 (CONT.)

CONCENTRACIÓN 9.1×10^{-6} M						
MUESTRA #	ÁREA (cm ²)	MASA INI- CIAL (gr)	MASA FINAL (gr)	PÉRDIDA DE MASA (gr)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN	
					M/año	m d d
13	27	49.8326	49.6801	0.1435	167	35.6
14	26	49.0934	48.9349	0.1585	187	39.9
15	26	49.0813	48.9321	0.1492	176	37.6
CONCENTRACIÓN 9.1×10^{-8} M						
16	27	50.2862	50.1429	0.1433	165	35.3
17	26	48.0176	47.8725	0.1451	175	37.3
18	27	50.2825	50.1243	0.1582	183	39.0
CONCENTRACIÓN 9.1×10^{-10} M						
19	27	50.3908	50.2602	0.1306	150	32.1
20	27	49.6400	49.4868	0.1532	179	38.2
21	26	48.9230	48.7793	0.1437	170	36.3
CONCENTRACIÓN 9.1×10^{-12} M						
22	26	48.9332	48.7904	0.1428	169	36.1
23	26	48.4689	48.3139	0.1550	185	39.5
24	27	50.0634	49.9013	0.1621	188	40.1

TABLA C.5.- PRUEBA 5 H₂SO₄

CONCENTRACIÓN 4.0 x 10 ⁻² M						
MUESTRA #	ÁREA (cm ²)	MASA INICIAL (gr)	MASA FINAL (gr)	PÉRDIDA DE MASA (gr)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN	
					mm/año	mm/d
1	26	49.2384	48.0687	1.1697	1.38x10 ³	294
2	27	50.2477	49.1261	1.1261	1.30x10 ³	277
3	27	50.3762	49.3035	1.0727	1.24x10 ³	264
CONCENTRACIÓN 6.0 x 10 ⁻³ M						
4	27	49.8793	49.6593	0.2200	256	54.7
5	27	49.9682	49.6963	0.3119	362	77.4
6	26	49.1371	48.9176	0.2195	259	55.4
CONCENTRACIÓN 1.2 x 10 ⁻³ M						
7	26	49.3836	49.3191	0.0085	10.0	2.14
8	26	49.2647	49.2511	0.0136	16.0	3.42
9	27	49.8829	49.8706	0.0123	14.3	3.06
CONCENTRACIÓN 8.5 x 10 ⁻⁴ M						
10	27	49.6934	49.5460	0.1474	172	36.7
11	26	48.4337	48.2956	0.1381	165	35.2
12	27	49.4139	49.2683	0.1456	171	36.5

101
TABLA C. 9 (CONT.)

CONCENTRACIÓN 8.5×10^{-6} M						
MUESTRA #	ÁREA (cm ²)	MASA INICIAL (gr)	MASA FINAL (gr)	PÉRDIDA DE MASA (gr)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN	
					mm/año	m d d
13	27	49.6360	49.4720	0.1640	192	40.9
14	26	49.3440	49.1769	0.1671	196	41.9
15	26	48.9980	48.8235	0.1745	206	44.0
CONCENTRACIÓN 8.5×10^{-8} M						
16	26	48.8819	48.7432	0.1387	164	35.1
17	26	48.3873	48.2369	0.1504	180	38.4
18	27	51.1958	51.0330	0.1628	185	39.4
CONCENTRACIÓN 8.5×10^{-10} M						
19	27	50.6773	50.5103	0.1670	191	40.8
20	27	49.8944	49.7372	0.1572	183	39.0
21	26	49.2301	49.0423	0.1878	221	47.2
CONCENTRACIÓN 8.5×10^{-12} M						
22	26	49.1601	48.9909	0.1692	200	42.6
23	27	49.7383	49.5705	0.1678	196	41.8
24	26	48.4621	48.3101	0.1520	182	38.8

TABLA C.6.- PRUEBA 6 H₂O

MUESTRA #	ÁREA (cm ²)	MASA INIC. (gr)	MASA FINAL (gr)	PÉRDIDA DE MASA (gr)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN	
					mm/año	m d d
1	27	50.0928	49.9336	0.1592	184	39.4
2	27	50.1368	49.9934	0.1434	166	35.4
3	27	50.0214	49.8677	0.1537	178	38.0

**APÉNDICE D. - TRATAMIENTO ESTADÍSTICO
DE LOS RESULTADOS.**

TAJLA D.1.- CÁLCULO DE LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR (S)

PRUEBA 1 H₂S

CONCENTRACIÓN 10 ⁻³ M						
MUESTRA #	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (X)		VEL. DE CORROSIÓN PROMEDIO		d ² = (X- \bar{X}) ²	
	μ m/año	mdd	μ m/año	mdd	μ m/año	mdd
1	304	43.5			81	4
2	311	45.0	313	45.5	4	0.25
3	325	47.9			144	5.76
CONCENTRACIÓN 10 ⁻⁵ M						
4	146	31.2			625	29.16
5	191	40.9	171	36.6	400	18.49
6	177	37.8			36	1.44
CONCENTRACIÓN 10 ⁻⁷ M						
7	159	34.0			36	1.69
8	172	36.6	165	35.3	49	1.69
9	165	35.2			0	0.01
CONCENTRACIÓN 10 ⁻⁹ M						
10	182	38.9			196	9.61
11	154	33.0	168	35.8	196	7.84
12	167	35.6			1	0.04
CONCENTRACIÓN 10 ⁻¹¹ M						
13	139	29.6			256	11.56
14	154	32.9	155	33.0	1	0.01
15	171	36.4			256	11.56
$\Sigma d^2 =$					2281	103.11

$$S = \sqrt{\sum d^2 / (n-1)}$$

$$N = 15$$

$$(n-1) = 14$$

$$S = \sqrt{2281/14}$$

$$S = \sqrt{103.11/14}$$

$$S = 12.8 \text{ } \mu\text{m/año}$$

$$S = 2.71 \text{ mdd}$$

103

ANÁLISIS DE VARIANCIA

TABLA D.1.1.-

PRUEBA 1.- ÁCIDO SULFÚDRICO (H₂S).

2

CONCENTRACIÓN	pH	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (μ m/año)		
10 ⁻³	5.0	204	211	225
10 ⁻⁵	6.0	146	191	177
10 ⁻⁷	6.8	159	172	165
10 ⁻⁹	7.0	182	154	167
10 ⁻¹¹	7.0	139	154	171

1) Los grupos tienen las medias

$$\bar{X}_1 = 213 \quad \bar{X}_2 = 171 \quad \bar{X}_3 = 165 \quad \bar{X}_4 = 168 \quad \bar{X}_5 = 155$$

2) La media de toda la muestra es

$$\bar{X} = 1/5 (\bar{X}_1 + \bar{X}_2 + \bar{X}_3 + \bar{X}_4 + \bar{X}_5) = 1/5 (213 + 171 + 165 + 168 + 155)$$

$$\bar{X} = 174$$

3) La suma de los cuadrados entre los grupos es

$$q_1 = 3[(\bar{X}_1 - \bar{X})^2 + (\bar{X}_2 - \bar{X})^2 + (\bar{X}_3 - \bar{X})^2 + (\bar{X}_4 - \bar{X})^2 + (\bar{X}_5 - \bar{X})^2]$$

$$q_1 = 669$$

4) La suma de los cuadrados dentro de los grupos es

$$q_2 = \sum_{i=1}^5 \sum_{k=1}^3 (\bar{y}_{ik} - \bar{\bar{y}}_i)^2$$

$$q_2 = 8409$$

5) De esto obtenemos

$$v_0 = \frac{q_1 / 4}{q_2 / 10} = \frac{669/4}{8409/10} = 0.199$$

6) Escogemos el nivel de referencia $\alpha = 0.05$

7) Tenemos $r = 5$ y $n = 15$, así que $r-1 = 4$ y $n-r = 10$

De la tabla de distribución F vemos que la ecuación

$$P (V \leq c) = 0.95$$

tiene la solución $c = 3.48$.

Puesto que $v_0 < c$, no rechazamos la hipótesis

está es, decimos que no existe diferencia significativa en las velocidades de corrosión a las distintas concentraciones.

Fuente de variación	Grados de libertad	Sumas de cuadrados	Cuadrado medio
Entre grupos	4	669	167.2
Dentro de grupos	10	8409	841
Total	14	9078	

TABLA D.2.- CÁLCULO DE LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR (S)

PRUEBA 2 H₂S 10⁻³ M

I PERÍODO 2 días						
MUESTRA #	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (X)		VEL. DE CORROSIÓN PROM. (\bar{X})		$d^2 = (X - \bar{X})^2$	
	mm/año	mdd	mm/año	mdd	mm/año	mdd
1	141	30.1	138	29.5	9	0.36
2	144	30.7			36	1.44
3	130	27.6			64	3.61
II PERÍODO 5 días						
4	124	26.4	124	26.5	0	0.01
5	118	25.2			36	1.69
6	131	28.0			49	2.25
III PERÍODO 8 días						
7	250	53.4	253	54.0	9	0.36
8	234	49.9			361	16.81
9	276	58.8			529	23.04
IV PERÍODO 12 días						
10	220	46.9	233	49.7	169	7.84
11	239	50.9			36	1.44
12	241	51.4			64	2.89

TABLA D.2(CONT.)

V PERÍODO 14 días						
MUESTRA #	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (X)		VEL. DE CORROSIÓN PROM. (\bar{X})		$d^2 = (X - \bar{X})^2$	
	$\mu\text{m/año}$	mdd	$\mu\text{m/año}$	mdd	$\mu\text{m/año}$	mdd
13	212	45.3	224	47.8	144	6.25
14	229	48.8			25	1
15	231	49.2			49	1.06
VI PERÍODO 15 días						
16	204	43.5	213	45.5	81	4
17	211	45.0			4	0.25
18	224	47.9			121	5.76
$\Sigma d^2 =$					1786	80.96

$$S = \sqrt{\Sigma d^2 / (n-1)}$$

$N = 111$

$$(n-1) = 17$$

$$D = \sqrt{1786/17}$$

$$S = 10.2 \mu\text{m/año}$$

$$S = \sqrt{80.96/17}$$

$$D = 2.18 \text{ mdd}$$

770

TABLA D.3.- CÁLCULO DE LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR (S)

PRUEBA 3 H ₂ S 10 ⁻⁷ M						
I PERÍODO 2 días						
MUESTRA #	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (X)		VEL. DE CORROSIÓN PROM.(\bar{X})		$d^2 = (X - \bar{X})^2$	
	m/año	mdd	m/año	mdd	m/año	mdd
1	95.0	20.3			313.3	14.44
2	68.6	14.6	77.3	16.5	75.7	3.61
3	68.2	14.5			82.8	4
II PERÍODO 6 días						
4	282	60.2			81	3.61
5	279	59.5	291	62.1	144	6.76
6	312	66.7			441	21.16
III PERÍODO 8 días						
7	252	53.8			9	0.36
8	256	54.6	255	54.3	1	0.09
9	256	54.6			1	0.09
IV PERÍODO 12 días						
10	230	49.0			324	13.69
11	189	40.3	212	45.3	529	25
12	218	46.5			36	1.44

///

TABLA D.3 (CONT.)

V PERÍODO 14 días						
MUESTRA #	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (X)		VEL. DE CORROSIÓN PROM. (\bar{X})		$d^2 = (X - \bar{X})^2$	
	$\mu\text{m/año}$	mdd	$\mu\text{m/año}$	mdd	$\mu\text{m/año}$	mdd
13	183	38.9			64	2.89
14	183	39.0	175	37.2	64	1.21
15	158	33.8			289	11.56
VI PERÍODO 15 días						
16	196	41.8			9	0.36
17	181	38.5	199	42.4	324	15.21
18	320	47.0			441	21.16
$\Sigma d^2 =$					3228.8	148.67

$$s = \sqrt{\Sigma d^2 / (n-1)}$$

$$N = 18$$

$$(n-1) = 17$$

$$s = \sqrt{3228.8 / 17}$$

$$s = 13.8 \mu\text{m/año}$$

$$s = \sqrt{148.67 / 17}$$

$$s = 2.96 \text{ mdd}$$

TABLA D.4.- CÁLCULO DE LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR (S)

PRUEBA 4 H ₂ SO ₄						
CONCENTRACIÓN 9,0 X 10 ⁻² M						
MUESTRA #	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (X)		VEL DE CORROSIÓN PROM. (X̄)		d ² = (X - X̄) ²	
	mm/año	mdd	mm/año	mdd	mm/año	mdd
1	3.48x10 ³	743			0	1
2	3.44x10 ³	736	3.48x10 ³	744	1600	64
3	3.53x10 ³	752			1600	64
CONCENTRACIÓN 9,0 X 10 ⁻³ M						
4	339	70.2			339	22.09
5	276	59.1	306	65.5	900	40.96
6	314	67.1			64	2.56
CONCENTRACIÓN 4,5 X 10 ⁻³ M						
7	108	23.1			1	0.04
8	104	22.2	107	22.9	9	0.49
9	110	23.5			9	0.36
CONCENTRACIÓN 9,1 X 10 ⁻⁴ M						
10	7.52	1.60			0.36	0.017
11	8.73	1.86	8.12	1.73	0.37	0.017
12	8.20	1.75			0.006	0.000

110

170

TABLA D.4 (CONT.)

CONCENTRACIÓN $9.1 \times 10^{-6} \text{ M}$						
MUESTRA #	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (X)		VEL. DE CORROSIÓN PROM. (\bar{X})		$d^2 = (X - \bar{X})^2$	
	$\mu\text{m/año}$	mdd	$\mu\text{m/año}$	mdd	$\mu\text{m/año}$	mdd
13	167	35.6			100	4.41
14	187	39.9	177	37.7	100	4.84
15	176	37.6			1	0.01
CONCENTRACIÓN $9.1 \times 10^{-8} \text{ M}$						
16	165	35.3			81	3.61
17	175	37.3	174	37.2	1	0.01
18	183	39.0			81	3.24
CONCENTRACIÓN $9.1 \times 10^{-10} \text{ M}$						
19	150	32.1			256	11.56
20	179	38.2	166	35.5	169	7.29
21	170	36.3			16	0.64
CONCENTRACIÓN $9.1 \times 10^{-12} \text{ M}$						
22	169	36.1			144	6.25
23	185	39.5	181	38.6	16	0.81
24	188	40.1			49	2.25
$\Sigma d^2 =$					5736.74	240.45

$$S = \sqrt{\sum d^2 / (n-1)}$$

$$N = 24$$

$$(n-1) = 23$$

$$S = \sqrt{5726.74/23}$$

$$S = \sqrt{240.45/23}$$

$$S = 15.8 \text{ } \mu\text{m/año}$$

$$S = 3.23 \text{ mdd}$$

119

mito

TABLA D.3.- CÁLCULO DE LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR (S)

PRUEBA 5 H ₂ SO ₄						
CONCENTRACIÓN 4.0x10 ⁻² M						
MUESTRA #	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (X)		VEL. DE CORROSIÓN PROM. (X̄)		d ² = (X - X̄) ²	
	mm/año	mdd	mm/año	mdd	mm/año	mdd
1	1.38x10 ³	294			6400	256
2	1.30x10 ³	277	1.30x10 ³	278	0	1
3	1.24x10 ³	264			3600	196
CONCENTRACIÓN 6.0 x 10 ⁻³ M						
4	256	54.7			1296	60.84
5	362	77.4	292	62.5	4900	222.0
6	239	53.4			1089	50.41
CONCENTRACIÓN 1.2 x 10 ⁻³ M						
7	10.0	2.14			9	0.533
8	16.0	3.42	13.0	2.87	9	0.302
9	14.3	3.06			1.69	0.036
CONCENTRACIÓN 8.5x10 ⁻⁴ M						
10	172	36.7			9	0.36
11	165	35.2	169	36.1	16	0.31
12	171	36.5			4	0.16

TABLA D.5 (CONT.)

CONCENTRACIÓN 8.5×10^{-6} M						
MUESTRA #	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (X)		VEL. DE CORROSIÓN PROM. (\bar{X})		$d^2 = (X - \bar{X})^2$	
	μ m/año	mdd	μ m/año	mdd	μ m/año	mdd
13	192	40.9			36	1.96
14	196	41.9	198	42.3	4	0.16
15	206	44.0			64	2.89
CONCENTRACIÓN 8.5×10^{-8} M						
16	164	35.1			144	6.25
17	180	38.4	176	37.6	16	0.64
18	185	39.4			81	3.24
CONCENTRACIÓN 8.5×10^{-10} M						
19	191	40.8			49	2.25
20	183	39.0	198	42.3	225	10.89
21	221	47.2			529	24.1
CONCENTRACIÓN 8.5×10^{-12} M						
22	200	42.6			49	2.25
23	196	41.8	193	41.1	9	0.49
24	182	38.8			121	5.29
$\Sigma d^2 =$					10660.7	848.87

$$s = \sqrt{\sum d^2 / (n-1)}$$

$$N = 24$$

$$(n-1) = 23$$

$$s = \sqrt{18660.7/23}$$

$$s = 28.5 \text{ m/año}$$

$$s = \sqrt{848.87/23}$$

$$s = 6.08 \text{ mdd}$$

117

TABLA D. 6.- CÁLCULO DE LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR (S)

PRUEBA 6 H ₂ O						
MUESTRA #	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (X)		VEL. DE CORROSIÓN PROM. (X̄)		d ² = (X - X̄) ²	
	mm/año	mda	mm/año	mda	mm/año	mda
1	184	39.4	176	37.6	64	3.24
2	166	35.4			100	4.84
3	178	38.0			4	0.16
Σ d² =					168	8.24

$$S = \sqrt{\Sigma d^2 / (n-1)}$$

$$N=3$$

$$(N-1)=2$$

$$S = \sqrt{168/2}$$

$$S = 9.16 \text{ } \mu\text{m/año}$$

$$S = \sqrt{8.24/2}$$

$$S = 2.03 \text{ mda}$$

**APÉNDICE E.- Desarrollo de una ecuación para el cálculo de la
velocidad de corrosión.**

Dentro de los variados métodos para evaluar la velocidad de corrosión, las pruebas de pérdida de peso son las más comunes y sencillas. Con los datos de pérdida de peso sufridas por el espécimen, se puede calcular la velocidad de corrosión expresándola como la relación entre la pérdida de peso y el tiempo de duración de la prueba, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$C = W/T \quad (1)$$

donde: C = Velocidad de corrosión.

W = Pérdida de peso.

T = Duración de la prueba.

De acuerdo con lo anterior, con la ecuación (1) es posible conocer la velocidad de corrosión, pero para fines prácticos de comprobación de velocidades de corrosión, conviene más expresarla en términos de disminución de espesor por unidad de tiempo, o bien como pérdida de peso por unidad de tiempo y de área expuesta.

Estas formas de expresión de la velocidad de corrosión se obtienen fácilmente a partir de la ecuación (1) tomando en cuenta

la definición de la densidad de un material, que se expresa como:

$$D = W/V \quad (2)$$

donde: D = Densidad del material.

W = Peso del material.

V = Volumen del material.

Por lo que el volumen será igual a:

$$V = W/D \quad (3)$$

Por otra parte, como el volumen de un cuerpo es función del área de la base y de la altura o espesor, dicho volumen se puede expresar como:

$$V = A \times e \quad (4)$$

donde: V = Volumen del material.

A = Área del material.

e = espesor del material.

Igualando las ecuaciones 3 y 4, se obtiene:

$$W/D = A \times e \quad (5)$$

La ecuación que expresa la velocidad de corrosión como la disminución de espesor por unidad de tiempo es la siguiente:

$$C = e/T \quad (6)$$

donde: C = Velocidad de corrosión.

e = disminución de espesor.

T = Duración de la prueba.

De la ecuación 5 se obtiene la siguiente expresión de espesor:

$$e = W/A D \quad (7)$$

que al ser sustituido en la ecuación 6 da:

$$C = W/A D T \quad (8)$$

donde: C = Velocidad de corrosión.

W = Pérdida de peso.

A = Área del material.

D = Densidad del material.

T = Duración de la prueba.

La ecuación 8 representa la forma fundamental para expresar la velocidad de corrosión en términos de disminución de espesor por unidad de tiempo, que dependiendo del sistema de unidades escogido, tomará la forma general:

$$C = K W/A D T \quad (9)$$

en la que K representa una constante que involucra todos los factores de conversión de las unidades utilizadas en las mediciones de pérdida de peso, área del material, densidad del material y duración de la prueba, para poder expresar la velocidad de corrosión en diferentes unidades.

De acuerdo con lo anterior, en la tabla E.1 se presentan las unidades deseadas para la velocidad de corrosión en términos de disminución de espesor por unidad de tiempo, las dimensiones y el valor de la constante K que les corresponde.

En algunas ocasiones se necesita medir la velocidad de corrosión expresada como pérdida de peso por unidad de área y por unidad de tiempo, en cuyo caso sólo será necesario multiplicar los valores de las constantes K indicadas en la tabla E.1, por la densidad del material utilizado para obtener las nuevas constantes de transformación.

La tabla E.2 presenta las unidades de velocidad de corrosión expresadas como pérdida de peso por unidad de área y por unidad de tiempo, en donde D es la densidad del material y debe ser expresada en g/cm^3 .

TABLA B.1

DIFERENTES UNIDADES DE VELOCIDAD DE
CORROSIÓN COMO DISMINUCIÓN DE ESPESOR
POR UNIDAD DE TIEMPO

UNIDADES DESEADAS	DIMENSIONES	CONSTANTE K
m p y	milésimas de pulg / año	3.45×10^6
i p y	pulgadas/año	3.45×10^3
i p m	pulgadas/mes	2.87×10^2
mm/año	milímetros / año	8.76×10^4
μ m/año	micrómetros / año	8.76×10^7
pm/seg	picrómetros / segundo	2.78×10^6

TABLA B.2

VELOCIDADES DE CORROSIÓN COMO
PÉRDIDA DE PESO POR UNIDAD
DE ÁREA Y POR UNIDAD DE TIEMPO

UNIDAD	DIMENSIONES	CONSTANTE K
$g/m^2 \cdot hr$	gramos por metro cuadrado por hora	$1.0 \times 10^4 \cdot D$
m d d	miligramos por decímetro cuadrado por día	$2.4 \times 10^6 \cdot D$
$\mu g/m^2 \cdot seg$	microgramos por metro cuadrado por segundo	$2.8 \times 10^6 \cdot D$