



Universidad de Matanzas "Camilo Cienfuegos"

MONOGRAFIA

Esclarecimiento de los niveles de deposición de cloruros y sulfatos por diferentes métodos de captación establecidos internacionalmente en la Universidad de Matanzas.

Autores:

Ing. Carlos A. Echeverría Lage. Dr

Ing. Mayrén Echeverría Boán.

Téc. Marta Boán Cepero.

Ing. Silvia Betancourt Miguel.

Matanzas

2005

RESUMEN

La Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos” se encuentra ubicada a 1 250 m. al sur de la Bahía de Matanzas, siendo uno de los Centros de Educación Superior (CES) del país que mayores pérdidas por corrosión presenta y donde se ha demostrado la acción determinante del aerosol marino. Al respecto, diferentes investigadores del tema, han reconocido la necesidad de continuar estudios sobre la influencia de los cloruros y sulfatos en la velocidad de corrosión, lo que puede estar relacionado con la utilización de diferentes métodos de captación para cada contaminante, cuando en la realidad ambos provienen de una fuente común, lo cual es objeto de estudio en la presente investigación. Para el desarrollo del trabajo se emplean los métodos establecidos por las Normas ISO para la determinación de la velocidad de deposición de cloruros y sulfatos, así como las diferentes herramientas computacionales para el procesamiento de los datos. Como principales resultados del trabajo se obtiene la velocidad de deposición de cloruros y sulfatos por el método de la filtraseca, el método de la tela seca y el método de la bujía húmeda. Del análisis de varianza se obtiene, que existen diferencias significativas entre los tres métodos de captación, tanto para el cloruro como para el sulfato. Se obtienen además, correlaciones entre cloruros y sulfatos para cada uno de los métodos, entre otros resultados. Como principales conclusiones del trabajo se obtiene, que no es posible establecer buenas correlaciones entre cloruros y sulfatos determinados por diferentes métodos, lo que se corrobora con la prueba de hipótesis y de ello se deriva la no obtención de buenos resultados en los modelos que relacionan a los cloruros y sulfatos con la velocidad de corrosión.

INDICE	Pág.
RESUMEN	
INTRODUCCIÓN	1
DESARROLLO	1
1. Análisis Bibliográfico.	1
1.1. Corrosión Atmosférica.	1
1.1.1. Agresividad corrosiva de la atmósfera.	1
1.1.2. Influencia del aerosol marino en la corrosión.	2
1.1.2.1. Influencia de los vientos.	2
1.1.2.2. El ión cloruro y la corrosión atmosférica.	3
1.1.2.3. El ión sulfato y la corrosión atmosférica.	4
1.1.2.4. Cloruros y sulfatos. Su acción conjunta.	6
1.1.2.5. Determinación de cloruros, dióxido de azufre, sulfatos y su relación.	7
1.1.2.5.1. Relación Cloruro/Sulfato y errores observados en investigaciones sobre corrosión atmosférica.	8
2. Determinación de la velocidad de deposición de cloruros y sulfatos por diferentes captadores.	10
2.1. Materiales y Métodos.	10
2.1.1. Método de la Filtracita.	10
2.1.2. Método de la Bujía Húmeda (Vela Húmeda).	10
2.1.3. Método de la Tela Seca.	10
2.1.4. Técnicas analíticas para la determinación de contaminantes atmosféricos.	11
2.1.4.1. Determinación de la velocidad de deposición de iones sulfato. NC: 93-01-118 (38).	11
2.1.4.2. Determinación de la velocidad de deposición de iones cloruros. ISO 9225(33).	13
2.2. Resultados y Análisis.	14
2.2.1. Determinación de la velocidad de deposición de iones cloruros y sulfatos por diferentes captadores. Influencia en la corrosión atmosférica.	14
2.2.1.1. Relación Cloruro/Sulfato.	15
2.2.1.2. Prueba de Hipótesis para los métodos de captación de contaminantes atmosféricos.	15
2.2.1.2.1. Modelos de Regresión para cada captador.	16
CONCLUSIONES	18
RECOMENDACIONES	18
REFERENCIAS BIBLIORÁFICAS	
ANEXOS	

INTRODUCCIÓN

En las condiciones climáticas de Cuba el aerosol marino es el principal contaminante, causante de los efectos corrosivos en los principales materiales metálicos que se emplean en la técnica; según reconocen la mayoría de los investigadores de este tema.^{1,2,3,4,5} De estos estudios en Cuba y otros países, se ha planteado la necesidad de esclarecer la no obtención de buenos resultados en los modelos matemáticos que relacionen el contenido de contaminantes con el deterioro por corrosión, lo que puede estar relacionado con la utilización de diferentes métodos de captación para cada contaminante (Cl^- y SO_4^{2-}), cuando en la realidad ambos provienen de una fuente común, lo cual es objeto de estudio en la presente investigación.

Para el desarrollo del trabajo se emplean los métodos establecidos por las Normas ISO para la determinación de la velocidad de corrosión y de deposición de cloruros y sulfatos, así como las diferentes herramientas computacionales para el procesamiento de los datos.

DESARROLLO

1. Análisis Bibliográfico.

1.1. Corrosión Atmosférica.

1.1.1. Agresividad corrosiva de la atmósfera.

La agresividad corrosiva de la atmósfera es un factor de gran importancia cuando se proyectan y construyen nuevas inversiones, se realizan investigaciones sobre métodos de protección y se proyectan sistemas de recubrimiento, entre otras aplicaciones. (1, 4, 6, 7)

Tomashov, (4) clasifica las atmósferas de acuerdo con el grado de contaminación y la naturaleza de los contaminantes, planteando que la atmósfera más corrosiva es la industrial altamente contaminada, y la menos corrosiva la atmósfera rural pura.

Feliú, (8) coincide con Tomashov en la forma de clasificar las atmósferas tomando en consideración el grado de contaminación y la naturaleza de los contaminantes en: industrial, marina, urbana, rurales, urbanas-marinas, industriales-marinas, urbanas industriales, rurales interiores y otras combinaciones de éstas.

Mertel, (9) con el que coincide Echeverría, (10) señala que estas clasificaciones no necesariamente son una descripción acertada como reflejo de la agresividad de la atmósfera desde el punto de vista de la corrosión y expone que la agresividad de un lugar determinado está dada en primer lugar por las condiciones netamente climatológicas y en segundo lugar, por determinadas condiciones de contaminación aeroquímica específica, lo que hace que los datos de corrosión varían dentro de un determinado rango, denominando a esto agresividad básica, a la que pueden adicionarse de modo esporádico o periódico, acciones suplementarias, por lo general de tipo aeroquímico.

De acuerdo con Morcillo, (3) los principales factores que operan en la corrosión atmosférica son:

- Factores externos, meteorológicos y de contaminación del aire.
- Condiciones de exposición que permitan el libre acceso del medio corrosivo a la superficie expuesta a la atmósfera, almacenamiento en caseta o bajo abrigo ventilado, en las cuales el metal sólo se humidifica por el rocío o el contacto accidental con la lluvia.
- Factores internos, como naturaleza y propiedades electroquímicas del metal, así como características de los productos de corrosión.

1.1.2. Influencia del aerosol marino en la corrosión.

La corrosión atmosférica en los países de climas tropicales húmedos como México, Taiwan, Egipto, Vietnam, India y Cuba ha sido abordada por varios investigadores, donde se determina la influencia preponderante en la corrosión del aerosol marino. Mertel, (9) Corvo, (11) Echeverría, (10) y Maldonado, (12) y Wei, (13) citados por Gómez. (14)

En el caso de Cuba, debido a su peculiaridad de isla estrecha y alargada, existe una gran influencia del aerosol marino. Corvo y col. plantean que en nuestro país, la influencia de los cloruros, provocados por el aerosol marino, es muy significativa en la elevación de la velocidad de corrosión y una vez que ya está formada la capa, existe un proceso de adsorción competitiva entre los cloruros y los sulfatos. Por otra parte, en cuanto a las condiciones ambientales de Cuba se ha planteado que se distinguen 2 períodos cualitativamente diferentes en el año, a saber : - temporada invernal o de seca (octubre a marzo), con gran influencia de los vientos del norte-nordeste que producen rompientes en la costa , y por ende, grandes concentraciones de aerosol marino en el aire, suficientes para incrementar drásticamente la corrosividad y -temporada de lluvias o de verano (abril a septiembre), donde los vientos provenientes del sur originan rompientes y cabrillas de poca envergadura. (16)

En la literatura consultada, (1, 3, 8, 9, 16) se demuestra la influencia del aerosol marino en la magnitud de la corrosión atmosférica, coincidiendo la casi totalidad de los autores, en las publicaciones más recientes, que el principal responsable de esta acción es el ión cloruro.

Sin embargo, reconociendo que el aerosol marino es sal de mar y que en ella están presentes además de los cloruros, los iones sulfatos y que se reconoce como señala Gómez, (14) que los diferentes estudiosos de la corrosión atmosférica están de acuerdo totalmente que el sulfato ferroso y demás contaminantes salinos juegan un papel importante en el mecanismo de la corrosión atmosférica del hierro y el acero, llama la atención la poca referencia a este contaminante cuando se estudia la influencia del aerosol marino.

Un propósito del presente trabajo es reconocer en mayor medida la presencia de este contaminante tan importante en la corrosión, que participa conjuntamente con el cloruro en el proceso.

1.1.2.1. Influencia de los vientos.

El encargado de transportar los contaminantes es el viento, como han referido en Cuba Mertel, (9) Corvo, (17) y Echeverría. (10)

Gómez (14) destaca que la velocidad del viento puede promover un doble efecto a su vez, si se conjuga con la lluvia ya que en ausencia de esta una alta velocidad del viento produce un efecto de secado sobre la superficie y por ende un decrecimiento en la velocidad de corrosión. Por su parte, un efecto combinado de la lluvia con el viento, da lugar al lavado de la superficie del metal, es decir una remoción de los contaminantes que aceleran el proceso corrosivo y por tanto también disminuye la velocidad de corrosión.

La primera referencia consultada sobre la influencia de los vientos en la corrosión atmosférica del acero, refiere Echeverría, (1) corresponde a Ambler and Bain 1955, donde observa el paralelismo existente entre la salinidad atmosférica y la velocidad de corrosión.

Feliú, (8) refiere que la velocidad de corrosión depende de la velocidad y dirección del viento, principalmente en atmósferas marinas.

En investigaciones realizadas en Cuba, (18, 19) la obtención de bajos coeficientes de correlación entre las pérdidas por corrosión, las horas viento procedentes de las direcciones predominantes y la salinidad (concentración de cloruros y sulfatos), se atribuye a los métodos de captación empleados y las determinaciones analíticas, problema aún no resuelto en las investigaciones sobre corrosión atmosférica, de ahí la imposibilidad de establecer correlaciones matemáticas entre diferentes parámetros de contaminación y vientos en las más recientes investigaciones. (1)

Precisamente en el presente trabajo se introduce este parámetro para analizar su influencia en la transportación de los contaminantes (cloruros y sulfatos) y en la magnitud de las pérdidas por corrosión, mediante correlaciones matemáticas.

El esclarecimiento de esta influencia resulta determinante en los niveles de corrosividad que se reportan en Cuba para zonas consideradas libres de contaminación y donde las correlaciones entre las pérdidas por corrosión y el viento dan la medida de la influencia del aerosol marino.

1.1.2.2. El ión cloruro y la corrosión atmosférica.

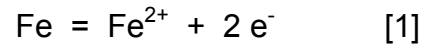
En la literatura consultada, (3, 14, 15, 16, 20, 21, 22, 23, 24) se hace énfasis en la influencia del aerosol marino en la magnitud de la corrosión atmosférica, coincidiendo la casi totalidad de los autores, en las publicaciones más recientes, que el principal responsable de esta acción es el ión cloruro.

Esta influencia se corrobora por las correlaciones que se obtienen entre la velocidad de deposición de cloruros y la velocidad de corrosión como han demostrado en Cuba Mertel, (9) Echeverría, (10) Corvo, (16) y más recientemente Gómez. (14)

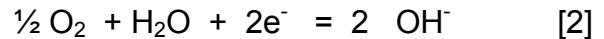
Gómez, (14) citando a Espada, plantea que la deposición de iones Cl^- tiene un efecto de compactación de la capa de óxidos, pero que dicho ión también eleva la conductividad de la capa del electrolito. Al interactuar con la superficie del metal provoca un ataque continuo en el mismo como consecuencia de que el hierro no forma cloruros básicos estables.

Expone el mecanismo de corrosión atmosférica, al señalar:

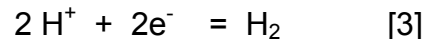
La corrosión atmosférica del hierro y el acero es un proceso de naturaleza electroquímica, bastante bien conocido, por lo que el hierro en presencia de oxígeno y humedad conduce a la formación de una capa de herrumbre. La reacción anódica parcial viene dada por la disolución del metal:



En cuanto a la reacción catódica, ocurre la reducción del oxígeno disuelto



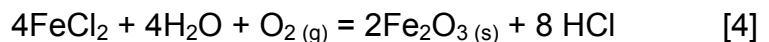
Juega un papel dominante, sin embargo, dependiendo de las características del electrolito en contacto con la superficie metálica, la reacción de descarga de hidrógeno:



la cual puede constituir la reacción catódica principal del proceso de corrosión atmosférica (Ej. Lluvia ácida).

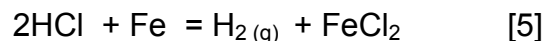
La cinética del proceso de corrosión por cloruros, abordado por Echeverría, (25) se explica a partir del ciclo de formación de herrumbre por cloruros, el cual consta de los siguientes pasos:

- El cloruro se deposita sobre la superficie metálica, formando con el acero cloruro de hierro FeCl_2 .
- El cloruro de hierro (II) en presencia del oxígeno del aire y la humedad interviene en la siguiente reacción:



Como se observa se forma óxido férrico que precipita sobre la superficie metálica y forma la herrumbre y se origina ácido clorhídrico.

- El ácido clorhídrico ataca el metal y forma nuevamente cloruro de hierro (II).



Es importante observar que el ataque fundamental sobre el metal se debe a la acción del ácido, por lo cual se incrementa apreciablemente la velocidad de corrosión.

El cloruro de hierro repite el ciclo, por lo cual basta con un solo ión cloruro para que se desencadene el proceso corrosivo.

1.1.2.3. El ión sulfato y la corrosión atmosférica.

Tomashov, (4) determina que del total de sales que contiene el agua de mar, el 7,68% en peso corresponde al ión sulfato, ello indica realizando un cálculo aproximado de acuerdo con la emisión de aerosol marino, realizado por Butler y citado por Echeverría, (1) que por esta vía se emiten a la atmósfera 70 millones de toneladas anuales de sulfato, procedentes del aerosol marino.

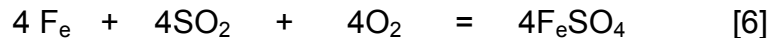
El mismo autor refiere que la producción de dióxido de azufre para esa época se estimaba en 130 millones de toneladas al año, lo que corresponde en emisiones de ión sulfato a 86 millones de toneladas, por lo cual no resulta despreciable el sulfato procedente del aerosol marino, máxime cuando no se reporta en Cuba una contaminación apreciable por dióxido de azufre.

En unos primeros estudios sobre corrosión atmosférica se demostró, que en varias partes del mundo, la corrosión atmosférica era más rápida cuando el contenido de dióxido de azufre en la atmósfera era más alto. Gómez (14) Asimismo, se demostró que en una localidad determinada la herrumbre se formaba más rápidamente durante las estaciones del año en las que el contenido de dióxido de azufre era más alto y que una pequeña cantidad producía un volumen relativamente grande de herrumbre (1 molécula de dióxido de azufre permite la formación de 15 a 40 moléculas de herrumbre, de acuerdo a la estación).

Al respecto del proceso cíclico de formación de herrumbre por dióxido de azufre Gómez, (14) haciendo referencia a Evans y Taylor, explica que están presentes dos mecanismos.

El Ciclo de Regeneración Ácida, según el cual:

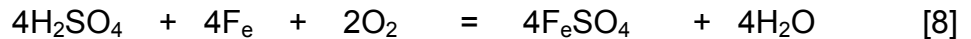
- La humedad y el dióxido de azufre son adsorbidos en la superficie metálica y con ello tiene lugar el proceso de oxidación electroquímica del dióxido de azufre en presencia del oxígeno disuelto.



- El sulfato ferroso formado, reacciona con más oxígeno, que oxida el Hierro (II) a Hierro (III), formando óxido de Hierro (III) y ácido sulfúrico.



- El ácido sulfúrico ataca al hierro y forma más sulfato ferroso, el cual es oxidado de acuerdo con el paso anterior y se repite el ciclo.



- Observe que la presencia de sulfato sobre la superficie metálica, tiende a la formación de Sulfato de Hierro (II) hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), tal y como se demuestra en el mecanismo que tiene lugar en zonas con influencia marina.

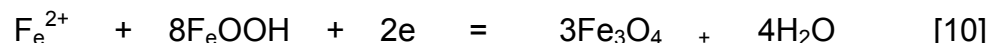
Cuando se acumula sobre la superficie metálica suficiente producto de corrosión, principalmente sulfato ferroso y óxido, las condiciones son favorables para que exista un intercambio electroquímico en la celda $\text{Fe}/\text{FeSO}_4/\text{FeOOH}$.

El Ciclo electroquímico comprende:

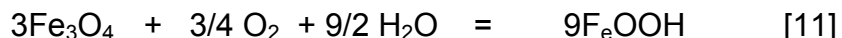
- Oxidación anódica del metal con liberación de dos electrones.



- Reducción catódica de la herrumbre a magnetita, utilizando los dos electrones liberados en la primera semireacción. Esto ocurre cuando la velocidad de difusión del oxígeno hasta la superficie del metal es muy lenta, sobre todo cuando existe una capa gruesa de electrolito sobre la superficie. Stratmann (26), citado por Gómez. Tener presente que el electrolito comprende al agua y los productos de la corrosión presentes.



- En una etapa posterior la magnetita (Fe_3O_4) será rápidamente convertida en herrumbre.



Con este mecanismo se incrementa la cantidad de óxido y la velocidad de corrosión y corresponde con los estudios de la estructura de la capa de producto de corrosión sobre el acero, donde se observa en las capas más internas sobre la superficie metálica la magnetita (Fe_3O_4) de color negro.

En la última reacción se forman 9 moléculas de FeOOH en lugar de las 8 que intervienen en la reacción anterior, por lo que se produce una ganancia neta de una molécula de herrumbre debido a la entrada del ión Fe^{2+} . La cantidad usada de este ión es igual a la producida en la reacción anódica. Estos cambios fueron demostrados experimentalmente por Evans, (27) citado por Gómez. (14)

Evans y Taylor, (28) realizaron estudios para comprobar la validez o importancia de ambos mecanismos. Sus estudios soportan el mecanismo electroquímico.

En investigaciones más recientes de la corrosión atmosférica en Cuba, no se ha logrado demostrar la influencia directa del sulfato en la corrosión del acero a partir de correlaciones matemáticas. En el trabajo de Leiva, (15) no se obtienen correlaciones matemáticas entre este contaminante y la corrosión, observándose en general una tendencia mediante la representación gráfica. En el trabajo de Betancourt, (29) se concluye que no se demuestra la influencia del sulfato en la corrosión del acero a pesar de estar presente y reportarse valores superiores a los correspondientes de cloruro. En el trabajo de Gómez, (14) no se demuestra de igual forma la influencia directa.

En investigaciones en Ibero América, al respecto de la influencia del sulfato en la corrosión, existen muy pocas referencias, la mayoría de ellas se refieren a la influencia del dióxido de azufre, reportadas en la publicación que recoge las investigaciones del Programa MICAT. (3)

Resulta por tanto de interés esclarecer la presencia y acción del sulfato del aerosol marino en la corrosión.

1.1.2.4. Cloruros y sulfatos. Su acción conjunta.

El efecto lavador de las lluvias se cumple en el caso de los iones Cl^- , mientras que para los sulfatos no, debido a que los mismos son absorbidos en la capa de herrumbre dando lugar al compuesto de azufre ($\text{Fe-O-SO}_2\text{-O-Fe}$) que interactúa con el acero Gómez. (14)

Con frecuencia el SO_2 y los iones Cl^- coexisten en la atmósfera y por simplificación, a veces, se asumen efectos equivalentes para ambos contaminantes, por lo que sus respectivos niveles se adicionan e introducen como única variable en el modelo de la corrosión. Sin embargo, en un estudio realizado por Feliú, (30) citado por Gómez, (14) para establecer ese tipo de modelos en términos de los parámetros meteorológicos y de contaminación en estaciones de todo el mundo, se encontró para el acero, que los iones Cl^- poseen una influencia superior sobre la corrosión que la del SO_2 .

En investigaciones más recientes Gómez (14) destaca que si bien es cierto que el efecto de los contaminantes (SO_2 e iones Cl^-), de forma individual se ha estudiado su

extensión, está aún en discusión, la acción simultánea de los mismos, en cuanto a su aditividad o sinergismo.

El cloruro y el sulfato actúan de acuerdo con el mecanismo cíclico de formación de herrumbre, destacado por González, (31) en un interesante artículo sobre el efecto de los contaminantes en la interfase acero – pintura, causantes de la corrosión interfacial y donde explica que una sola molécula de sulfato de hierro (II) es capaz de mantener el proceso sin necesidad de la acción del dióxido de azufre y demuestra que la presencia de sulfato de hierro sobre la superficie metálica recubierta con pintura, ejerce una mayor acción corrosiva que el cloruro de sodio.

Corvo, (11) a partir de resultados de ensayos a nivel de laboratorio, pronostica la influencia de los sulfatos solamente para zonas próximas a las costa, y refiere que los iones sulfato en las condiciones de salinidad estudiadas presentan una acción que disminuye la corrosión del acero, en presencia de iones cloruro. Obtiene a partir de estos y otros trabajos, (16) una correlación matemática que relaciona los contaminantes (SO_2 e iones Cl^-), pero no esclarece la influencia del sulfato del aerosol marino a partir de la determinación de los contaminantes por los métodos establecidos.

En la bibliografía consultada de las investigaciones en Cuba, (9, 10, 14, 16) se demuestra la influencia determinante del aerosol marino en la corrosión y se reconoce por algunos autores como importante la presencia de los contaminantes cloruros y sulfatos provenientes del aerosol marino, sin embargo no se reportan buenas correlaciones entre cloruros y sulfatos a pesar de provenir de una misma fuente en zonas marinas libres de contaminación.

1.1.2.5. Determinación de cloruros, dióxido de azufre, sulfatos y su relación.

Para la determinación de la concentración de cloruro y sulfato en la atmósfera, se emplean los métodos de captación establecidos de la Tela Seca y Bujía Húmeda para cloruros y el método de la Filtracita respectivamente para sulfatos. (32, 33)

Al respecto del método para la determinación de la concentración de cloruro en la atmósfera, (33) refiere Betancourt, (18, 19) que no se han obtenido buenos coeficientes de correlación al relacionar la salinidad determinada por el método y la velocidad o los rumbos de vientos, concluyendo que el estudio de la influencia de la salinidad sobre la corrosión del acero a la intemperie se logra más adecuadamente cuando se evalúa ésta mediante la combinación de los métodos de Hache y de la Bujía Seca. Del estudio realizado se observan diferencias entre las velocidades de precipitación determinadas por los diferentes métodos.

Al respecto de estas investigaciones hay que destacar, que las velocidades de precipitación de los contaminantes, cloruros y dióxido de azufre (sulfato), se determina mediante captadores diferentes, Tela Seca y Bujía Húmeda, para cloruros y Filtracita para dióxido de azufre, resulta por tanto de interés realizar la determinación de ambos contaminantes en cada uno de los captadores.

En un trabajo de Echeverría, (10) se determinó la relación Cloruro / Sulfato en el agua de mar del océano a partir de datos que refiere Tomashov (4) sobre el por ciento de cloruros y de sulfatos con relación al total de sales presentes en el agua de mar, obteniéndose una relación próxima a 7.

La relación anterior permite, conociendo el contenido de cloruro en la atmósfera proveniente del aerosol marino, estimar el contenido de sulfato y con ello conocer el sulfato que se origina por otras fuentes contaminantes.

Hay que agregar, señala Echeverría, (1) que si no se cuestiona que la relación cloruro/sulfato en el agua de mar y en el aerosol marino es estable y próxima a siete, hay que necesariamente reconocer que los métodos de captación con sus determinaciones analíticas, deben continuar siendo objeto de análisis.

Este resultado aún no se emplea y es causa frecuente de confusión al analizar los resultados de investigaciones en zonas bajo la influencia marina que se reportan en el mundo.

1.1.2.5.1. Relación Cloruro/Sulfato y errores observados en investigaciones sobre corrosión atmosférica.

En estudios de corrosión presentados en el marco del Primer Congreso de Corrosión NACE-Región Latinoamericana, se pueden citar varios trabajos donde el empleo de la relación antes expuesta hubiera permitido esclarecer en mayor medida la fuente de la contaminación por compuestos de azufre Echeverría. (1)

En el interesante trabajo de Prato, (20) se reportan los resultados de los productos cloruro y sulfato solubles en agua a partir de probetas de acero corroídas y la contaminación con cloruros y compuestos de azufre (dióxido de azufre) según la ISO/DIS 9225 para Barcelona y Puerto Cabello y se señala al respecto: “Estos resultados son un indicativo de que estamos en presencia de atmósfera marinas ligeramente contaminadas por compuestos de azufre y muy similares desde este punto de vista”. (20) Si se observan los resultados, añadiendo la relación cloruro/sulfato se obtiene:

Tabla 1: Relación cloruro/sulfato en productos de corrosión y en contaminantes atmosféricos.

Ensayos en Venezuela	Contaminantes de probetas			Contaminación por Norma ISO/DIS 9225		
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻
Barcelona	150	17.3	8.70	23.12	2.38	9.67
Pto. Cabello	242	33.0	7.30	21.30	2.17	9.80

Es decir en Barcelona y Puerto Cabello, refiere Echeverría (1) la contaminación reportada por compuestos de azufre tiene su principal fuente de origen en el aerosol marino, existiendo similar resultado por la ISO/DIS 9225.

Los resultados anteriores de sulfatos y cloruros de muestras de aceros corroídas, no se encuentran muy afectados por el efecto de lavado precisamente por tratarse de una región semiárida de Venezuela con pocas precipitaciones. La mayor relación que se obtiene a partir de datos de contaminación por la ISO/DIS 9225, puede ser explicada por la mayor captación de iones cloruros que se logra con la bujía húmeda, con respecto al sulfato en la bujía de peróxido de plomo.

El análisis anterior, introduce interrogantes que motivan una mayor profundización sobre los resultados expuestos, las que pueden ser precisadas con la participación del autor de los resultados que se analizan.

En otros trabajos presentados en el Primer Congreso de Corrosión NACE- Región Latinoamericana se pueden realizar análisis similares, como por ejemplo en el trabajo de Asdrúbal, (21) que reporta resultados de importancia en estas investigaciones.

El autor destaca en sus conclusiones: "... que la Estación 1 es, obviamente, marina pero que hay alguna deposición de azufre, lo cual podría coadyuvar en la corrosividad. Sin embargo, esto no fue lo que se observó y, al contrario, la corrosión de los diversos metales fue ligeramente inferior a la predicha para una atmósfera tipo C5, lo que podría hacer pensar en el efecto de la acción conjunta de los iones cloruro y sulfato, un tema en el que se continúa trabajando."

Para la estación 1 se reportan los siguientes resultados:

Tabla 2: Determinación de cloruros y sulfatos en Estación de Ensayo de Colombia. Relación cloruro/sulfato.

Estación de Ensayo	mg Cl/m ² ,día	mg SO ₄ ²⁻ /m ² día	Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻
Isla Naval Colombia	64	15.45	4.78

Como se observa, se coincide con el análisis del autor en que existe contaminación por compuestos de azufre, pero predominando los sulfatos procedentes del aerosol marino, que alcanzan una concentración de 9.1 mg/m².día a partir de la relación y la diferencia 6.35 mg/m².día corresponde a otras fuentes de contaminación que originan sulfatos. Ello provoca de acuerdo con resultados reportados en otros trabajos Echeverría. (1)

Considerando solamente los trabajos del Primer Congreso de Corrosión NACE- Región Latinoamericana, es posible realizar análisis similares en otros trabajos, entre los cuales se destacan el de Marrocos, (22) Ricón y colaboradores. (23)

Como se demuestra en otros trabajos del autor, estos resultados son de gran importancia, ya que permiten esclarecer la participación del aerosol marino en la corrosión en zonas alejadas de las costas, tal y como se reportan en otros trabajos. (6)

Otra posible causa de la falta de correlación entre los contaminantes cloruros y sulfatos en los ensayos que se realizan, puede deberse al empleo de captadores específicos para cada contaminante, aspecto planteado por Echeverría, (1) lo cual influye en los niveles de captación por sus especificidades y los errores derivados de las técnicas analíticas empleadas en cada caso. Resulta por tanto de interés realizar la determinación de ambos contaminantes en cada uno de los captadores más utilizados (Filtracita, Tela Seca y Bujía Húmeda). Este resultado no ha sido objeto de análisis con anterioridad en la bibliografía consultada, (1,3,4,8,11,12,13,14,15,18,20,21,22,23) exceptuando a Betancourt, (18,19) que comparó el nivel de captación de cloruros por diferentes métodos.

2. Determinación de la velocidad de deposición de cloruros y sulfatos por diferentes captadores.

2.1. Materiales y Métodos.

Para la evaluación de los contaminantes, como fue analizado en el análisis bibliográfico, resulta de interés realizar la determinación de ambos contaminantes en cada uno de los captadores más utilizados (Filtracita, Tela Seca y Bujía Húmeda), resultado que no ha sido objeto de análisis con anterioridad en la bibliografía consultada. (1, 3, 8, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 25).

En correspondencia con lo antes planteado se determinó la velocidad de deposición de iones cloruros y sulfatos por el método de la Filtracita, la Bujía Húmeda y la Tela Seca; el primero de estos captadores, específico para la determinación compuestos de azufre y los dos restantes para la determinación de cloruros, tal y como establece la Norma ISO: 9225 (33).

2.1.1. Método de la Filtracita.

Los óxidos de azufre (SO_x) y otros compuestos de azufre con características ácidas son captados sobre superficies alcalinas de platos de filtros porosos, saturados en una solución de carbonato de sodio o de potasio, siendo este el material de ensayo en dicha determinación.

Este captador tiene forma de círculo, bordeado con un anillo de acrílico para su protección y mejor soporte, con un área expuesta de 0.024 m^2 . Los períodos de exposición a la atmósfera son de un mes y se realizó el ensayo desde noviembre de 1999 hasta abril 2003.

2.1.2. Método de la Bujía Húmeda (Vela Húmeda).

Este captador es específico para la determinación de cloruros.

La bujía húmeda está formada por un frasco de 500 mL, en el interior del cual se inserta un tubo de material inerte con diámetro interno de 25 mm, cubierto con una gasa quirúrgica doble. El tubo tiene una largo de 120 mm, que corresponde a un área superficial expuesta a la atmósfera de aproximadamente 100 cm^2 .

Los períodos de exposición a la atmósfera son de un mes y el trabajo abarca un período de ensayo de mayo del 2001 a abril 2003.

La bujía húmeda se expone en un soporte, debajo del centro del techo, según la ISO 9225 (33).

2.1.3. Método de la Tela Seca.

Este tipo de captador es específico para la determinación de la velocidad de deposición de iones cloruros.

Consiste en un lienzo rectangular de 22cm de ancho por 32 cm de largo, el cual en los extremos de sus partes más estrechas tiene un dobladillo que permite pasar una varilla con la que distiende y se sujeta el lienzo.

Los períodos de exposición a la atmósfera son de un mes y el ensayo abarca un período de noviembre del 2001 a abril 2003.

2.1.4. Técnicas analíticas para la determinación de contaminantes atmosféricos.

2.1.4.1. Determinación de la velocidad de deposición de iones sulfato. NC: 93-01-118 (38).

La determinación de sulfato puede realizarse a través de una técnica volumétrica, aunque cualquier otro procedimiento analítico que tenga una buena precisión puede ser usado, tal es el caso de métodos gravimétricos y espectrofotométricos, según la Norma ISO 9225(34).

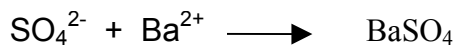
En el presente trabajo se utiliza el método turbidimétrico, para la determinación de sulfatos en soluciones donde el contenido de sulfato no sea superior a los 50 mg/L, en correspondencia con la NC: 93-01-118 (38)

Este método no podrá ser utilizado en aguas fuertemente coloreadas ni en aquellas cuya concentración de sílice sea superior a los 500 mg/L.

- **Fundamento del Método.**

Este método se basa en la precipitación del ión sulfato con cloruro de bario en un medio de ácido clorhídrico, en condiciones que permitan la formación de cristales de sulfato de bario de tamaño uniforme y la medición espectrofotométrica de la turbiedad producida.

- **Reacciones**



- **Procedimiento.**

Se toman 25 mL de la muestra y se transfieren a un vaso de precipitado de 100 mL. Se añaden 1,25 mL de solución acondicionadora, se homogeniza con el agitador magnético a velocidad constante y se ajusta a pH entre 1 y 2. Seguidamente se agrega 0,38 g de cloruro de bario anhidro o 0,45 g de cloruro de bario dihidratado. A partir de este momento se continúa agitando durante 1 min. a velocidad constante.

- **Medición fotométrica.**

Concluida la agitación se vierte una parte correspondiente de la solución en la celda y se determina la turbiedad a intervalos de 30 s durante 4 min. La turbidez máxima se alcanza generalmente a los 2 min. Se considera para la determinación el valor máximo obtenido en ese intervalo.

Se realizan las mediciones utilizando la solución de ensayo en blanco (ausencia de sulfato) como referencia.

- **Ensayo de conexión.**

Se realiza un ensayo de conexión por el color y la turbidez aparente de las muestras, siguiendo el procedimiento establecido anteriormente, pero sin la adición de cloruro de bario.

- **Gráfico de calibración.**

Se preparan 9 patrones, según la NC: 93-01-118 (38), desde 0 hasta 50 mg/L de concentración. Para ello se transfieren las cantidades de solución de referencia de sulfatos indicadas en la Tabla 1, a matraces de un trazo de 100 mL y se diluye con agua hasta la marca. Posteriormente se sigue el procedimiento antes explicado y seguidamente se realiza la medición fotométrica. Con los datos obtenidos del equipo (absorbancia) y la concentración de los patrones se realiza la curva de calibración de absorbancia contra concentración de sulfatos, la que permite el cálculo de la concentración de sulfatos, por interpolación gráfica, de cada una de las muestras analizadas, según el valor de absorbancia leído en el equipo.

Tabla 3: Volumen, masa y concentración de la solución de referencia de sulfatos para la preparación de la curva de calibración.

Volumen de la Solución de Referencia de Sulfato (mL)	Masa correspondiente de sulfato (mg)	Concentración de la solución de comparación para fotometría.(mg/L)
0	0	0
2	0.2	2
5	0.5	5
10	1.0	10
15	1.5	15
20	2.0	20
30	3.0	30
40	4.0	40
50	5.0	50

La curva de calibración responde a la siguiente ecuación:

$$Y = mx + n$$

Donde:

Y: Valores de absorbancia obtenidos en la medición fotométrica (eje Y).

x: Valores de concentración establecidos para cada uno de los patrones preparados para la curva.

m: pendiente.

n: intercepto con el eje Y.

- **Expresión de los resultados.**

La concentración de sulfatos (SO_4^{2-}), expresada en mg/L, se determina por la expresión siguiente:

$$C (\text{SO}_4^{2-}) = \frac{M - M1}{V} * 1000 \quad (1)$$

Donde:

M: masa de sulfatos en la solución de ensayos (mg).

M1: masa aparente de sulfatos en el ensayo de conexión (mg).

V: volumen de la muestra de ensayo (500 o 250) mL.

Se realizan dos determinaciones en la solución de ensayo, una para la concentración de sulfato y otra para la concentración aparente de sulfato (ensayo de conexión), evaluando en la ecuación de la curva de calibración obtenida. Finalmente la diferencia da como resultado la concentración de sulfato real, que se calcula según la expresión siguiente:

$$c(\text{SO}_4^{2-})_{\text{real}} = c(\text{SO}_4^{2-}) - c(\text{SO}_4^{2-})_{\text{e.c}}$$

Se despeja de la expresión (1) la diferencia de masa de sulfatos según se muestra:

$$(M - M1) = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})_{\text{real}} * V}{1000}$$

Finalmente se determina la velocidad de deposición de iones sulfato.

$$V(\text{SO}_4^{2-}) = (M - M1)/(A * t)$$

Donde:

c (SO₄²⁻): concentración de sulfatos en la solución de ensayos (mg/L).

c(SO₄²⁻)e.c: concentración aparente de sulfatos en el ensayo de conexión (mg/L).

A: área. (m²)

t: tiempo de exposición.(días)

V(SO₄²⁻): velocidad de deposición de sulfatos.(mg/m²día)

2.1.4.2. Determinación de la velocidad de deposición de iones cloruros. ISO 9225(33).

▪ Fundamento del Método.

La cantidad de cloruro en una muestra se determina por titración (valoración) mercurimétrica en presencia de un indicador mixto (bromofenol azul-difenilcarbazona). El punto final de la titración esta indicado por la formación de un complejo azul violeta de mercurio-difenil-carbazona en el intervalo de ph (2,3-2,8).

▪ Procedimiento analítico.

Tome una alícuota de la muestra que contiene Cl¹⁻, esta alícuota no debe contener más de 20 mg de Cl¹⁻.

Si la alícuota de la muestra de Cl¹⁻ contiene menos de 2.5 mg/dm³ de Cl¹⁻ la titración debe llevarse a cabo utilizando solución Hg (NO₃)₂ 0.00705 y una microbureta. En este caso debe hacerse un blanco con 50 ml de agua.

Si la alícuota contiene menos de 0.1 mg de Cl¹⁻ por dm³ se enrasa hasta 50ml.

Posteriormente añada otas del indicador asta que aparezca el color azul-violeta y seguidamente gotas de HNO₃ 0.05 M hasta que el color cambie a amarillo y luego añada 1 ml en exceso de HNO₃. Si se forma un color amarillo o naranja al añadir el

indicador, desarrollo del color azul-violeta añadiendo gotas de NaOH 0.25 M y proceda con la acidificación. Titre la solución amarilla acidificada con solución de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ hasta que persista el color azul-violeta. El volumen de la solución de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ consumida, se anota.

Los cálculos se realizan de acuerdo con la siguiente expresión:

$$V(\text{Cl}^-) = (2 \cdot (a - b) \cdot m \cdot 35.5 \cdot V_T) / (V_a \cdot S \cdot t) \quad [\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}]$$

Donde:

a: Volumen de solución de mercurio en mL, utilizado para la titración de la muestra.

b: Volumen de solución de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ en mL, utilizado para la valoración del blanco.

m: Concentración de la solución de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ en mol/L.

35,5: Peso atómico del Cl^- (masa molar).

V_T : Volumen total de la muestra (250 o 500) mL.

V_a : Volumen de la alícuota en mL.

S: Area de la gasa en m^2 .

t: tiempo de exposición en días.

Para el procesamiento de los datos experimentales se utilizó el Software EXCEL, el cual permitió realizar los cálculos y gráficos correspondientes, conjuntamente con este el STATGRAPHICS 6.1, para el análisis estadístico (pruebas de hipótesis y obtención de modelos de regresión).

2.2. Resultados y Análisis.

2.2.1. Determinación de la velocidad de deposición de iones cloruros y sulfatos por diferentes captadores. Influencia en la corrosión atmosférica.

En las tablas 4, 5 y 6 de los Anexos 1, 2 y 3, se muestran los valores de la velocidad de deposición de cloruros y sulfatos captados por la Bujía Húmeda, la Tela Seca y la Filtracita respectivamente. Es de destacar que no hay referencias en la bibliografía consultada sobre la determinación conjunta de cloruros y sulfatos en un mismo captador, el que se indica como específico para uno u otro contaminante, por las Normas Internacionales.

En las Figuras 1 Y 2 del Anexo 4, aparecen los gráficos de las velocidades de deposición de cloruros y sulfatos respectivamente, para los tres captadores utilizados.

Como se observa en la Fig. 1, existe una cierta correspondencia entre los niveles de cloruros, por los tres métodos. De todos ellos las mayores magnitudes de velocidad de deposición se obtiene para la Filtracita, dada las mayores posibilidades de captación que tiene la superficie alcalina y húmeda de la misma, le sigue en nivel de captación la Bujía Húmeda, con mucha variabilidad, debido a la evaporación excesiva y secado en ocasiones de la gasa y por último presenta los menores niveles de deposición la Tela Seca, con una mayor uniformidad en los resultados.

Como se muestra en la Fig.2, existe el mismo comportamiento en las variaciones de la velocidad de deposición de sulfato por los tres métodos antes descritos y se ratifica la Filtracita como el captador que mayores niveles presenta de ambos contaminantes.

Hay que observar aquí, como se planteó con anterioridad, que al emplearse para la captación del dióxido de azufre el método de la Filtracita y para los cloruros el método de la Tela Seca y Bujía Húmeda, siempre existirá una mayor concentración de sulfato por las características del captador, lo cual tiene por tanto incidencia en el análisis de los resultados.

Resulta de interés por tanto, analizar la correspondencia entre la velocidad de deposición de cloruros y sulfatos para un mismo captador, para cada uno de los métodos ensayados. En la Fig. 3, 4, y 5 de los Anexos 5 y 6 respectivamente, se observan estos resultados. Se ensayaron además correlaciones matemáticas cuyos resultados se muestran más adelante.

2.2.1.1. Relación Cloruro/Sulfato.

En trabajos precedentes de Echeverría (1) se ha fundamentado el empleo de la relación Cloruro / Sulfato para determinar el origen de la contaminación por compuestos de azufre.

La presencia de cloruro en los captadores para las condiciones de la Universidad de Matanzas, ubicada próxima a mar, está asociado fundamentalmente a la acción del aerosol marino, sin embargo la presencia de sulfato tiene un origen en el aerosol marino y en otras fuentes de contaminación antropogénica para esta Estación de Ensayo.

Si se observan las relaciones Cloruro / Sulfato para los diferentes captadores, en todos los casos el valor es menor a 7, lo que indica que la concentración de ión sulfato es mayor que la que corresponde al sulfato procedente del aerosol marino y por tanto hay presencia de sulfato de otras fuentes diferentes de la marina.

Utilizando la relación y conociendo que el cloruro proviene fundamentalmente del aerosol marino, se puede determinar el sulfato del aerosol marino y la diferencia con respecto al total nos da el sulfato proveniente de otras fuentes. En la Tabla 7 del Anexo 6, se observan estos resultados.

Como se aprecia existen diferentes niveles de cloruros y sulfatos en función del tipo de captador utilizado, por lo que no es posible establecer cuál es el nivel de deposición adecuado de estos contaminantes.

Si utilizamos para la determinación de los cloruros el método de la Tela Seca o la Bujía Húmeda y para la determinación del sulfato el método de la Filtracita, obtendremos siempre que hay presencia de sulfato procedente de otras fuentes diferentes del aerosol marino, causa frecuente de error en las investigaciones actuales. Lo antes observado justifica continuar profundizando en estas determinaciones.

2.2.1.2. Prueba de Hipótesis para los métodos de captación de contaminantes atmosféricos.

Internacionalmente se emplean diferentes métodos para la captación de los contaminantes cloruros y sulfatos en la atmósfera, vinculados a los ensayos de

corrosión; tal y como establece la ISO 9225 (34), además del método de la Tela Seca utilizado por investigadores en Cuba. (6, 13, 14)

En las investigaciones realizadas con estos captadores, no se han podido establecer correlaciones entre las velocidades de deposición de iones cloruros (Tela Seca y Bujía Húmeda) e iones sulfatos (Filtracita), planteándose en el presente trabajo que esto puede ser causa de diferencias entre ellos.

En el presente trabajo se han determinado de forma simultánea las velocidades de deposición de cloruros y sulfatos en los diferentes captadores señalados y se observan diferencias entre ellos, imponiéndose por tanto la necesidad de realizar una prueba de hipótesis, para determinar la influencia que tienen los tipos de captadores a la hora de realizar los análisis correspondientes.

La prueba de hipótesis incluye las muestras de:

- Velocidad de deposición de iones cloruros por los tres captadores.
- Velocidad de deposición de iones sulfatos por los tres captadores.

Para un grado de confianza del 95 %.

Un sumario estadístico de estas variables aparece en los Anexos 7 y 8.

Según puede apreciarse en los análisis de varianza, Anexos 9 y 10, existen diferencias significativas desde el punto de vista estadístico entre cada una de las muestras, es decir, los métodos de captación difieren unos de otros, siendo el de mayor nivel la Filtracita, seguidamente la Bujía Húmeda y por último la Tela Seca.

Para que así conste véase la representación gráfica de Box and Wisker, para cada muestra estudiada, donde se observa que el rango de valores en que se mueve la variable velocidad de deposición y su media es diferente para cada captador. Ver Anexos 11.

Este resultado indica que no es posible por tanto establecer correlaciones entre cloruros y sulfatos determinados por diferentes métodos si previamente la prueba de hipótesis no da significación.

2.2.1.2.1. Modelos de Regresión para cada captador.

▪ Correlación Cloruro y sulfato.

Como se destacó en el análisis bibliográfico de acuerdo con investigaciones internacionales realizadas, no se ha logrado establecer un modelo de regresión entre los iones cloruros y sulfatos a pesar de que en zonas bajo la influencia marina, ambos provienen fundamentalmente de una fuente común, el aerosol marino que se genera en el mar.

Al respecto de la relación entre cloruros/sulfatos, Echeverría (6) reporta para el agua de mar, que esta es aproximadamente igual a siete. No existiendo antecedentes del empleo de esta relación en investigaciones de corrosión, exceptuando en investigaciones de contaminación atmosférica, donde infieren las velocidades de deposición de sulfato a partir de la velocidad de deposición de los iones cloruros.

En trabajos precedentes realizados en la Universidad de Matanzas, se ha obtenido esta relación utilizando para el cloruro el método de la Tela Seca y para el sulfato el método de la Filtracita, que como se acaba de demostrar por la prueba de hipótesis proporcionan resultados diferentes.

Además en las zonas con presencia de contaminación sulfurosa esta se suma al sulfato del aerosol marino y por tanto la relación Cloruro/Sulfato es menor que 7, pero no obstante permite determinar el aporte de cada fuente de sulfato.

Según nuestro caso, y en correspondencia con lo anterior, estas variables se encuentran correlacionadas de forma lineal, pero ninguno de los casos guarda la citada relación $Cl^-/SO_4^{2-} = 7$.

Para cada tipo de captador empleado, se resume en la Tabla 9 la información necesaria para mostrar la relación existente entre la velocidad de deposición de iones cloruros y sulfatos. Para el rango de datos ensayado se cumple que la relación Cl^-/SO_4^{2-} es inferior a siete (Véase además la Tabla 7, Anexo 6).

Tabla 8: Correlaciones cloruro/sulfato para cada tipo de captador.

Tipo captador	Modelo	R ²	p-value
Filtracita	$Cl^{1-} = 41,4034 + 1.38*SO_4^{2-}$	0.74	0.00
Tela Seca	$Cl^{1-} = -1,4485 + 5,17*SO_4^{2-}$	0.79	0.0001
Bujía Húmeda	$Cl^{1-} = 26,1253 + 1,069*SO_4^{2-}$	0.58	0.0032

Como puede apreciarse en los anexos 12, 13 y 14 para cada tipo de captador, el grado de correlación de las variables es moderado y el modelo de ajuste obtenido es representativo del fenómeno en cuestión para un nivel de confianza del 99 %.

De los modelos obtenidos el más representativo del fenómeno bajo estudio resultó ser el método de la Tela Seca, y en menor grado la Filtracita y por último la Bujía Húmeda. Esto se debe, en primer lugar al modelo seleccionado en cuestión y su grado de correlación entre las variables, y probablemente a las diferencias relacionadas con el método de determinación experimental, entre cloruros y sulfatos, donde el método de la Bujía Húmeda presenta problemas, por lo señalado con respecto a la necesidad de mantener todo el tiempo la superficie húmeda.

Lograr una correlación entre cloruros y sulfatos de un mismo captador y en zonas bajo la influencia marina, constituye un aporte en este campo de acuerdo con la bibliografía consultada, no obstante deben continuar las investigaciones para realizar estas determinaciones en zonas donde la influencia del aerosol marino resulte determinante.

Por otra parte es necesario para la Universidad de Matanzas realizar la determinación específica del dióxido de azufre antropogénico de forma tal que se conozca la contribución de este contaminante al nivel de sulfato que se reporta.

CONCLUSIONES

1. Se obtiene como resultado del estudio de la corrosión atmosférica en la Universidad de Matanzas, la agresividad corrosiva de la atmósfera para el período de noviembre de 1998 a noviembre del 2004; alcanzando un valor de g/m^2 clasificada de Media, Categoría C3, según la Clasificación Internacional.
3. Como resultado de la prueba de hipótesis se concluye que existen diferencias significativas desde el punto de vista estadístico entre cada una de las muestras, por lo que los métodos de captación difieren unos de otros. siendo el de mayor nivel la Filtracita, seguido de la Bujía Húmeda y por último la Tela Seca.
4. Se obtienen correlaciones entre las velocidades de deposición de cloruros y sulfatos por el mismo captador, con un grado de correlación de las variables de moderado, pero el modelo de ajuste obtenido es representativo del fenómeno en cuestión para un nivel de confianza del 99 %. Lo anterior constituye un aporte en este campo de acuerdo con la bibliografía consultada.

RECOMENDACIONES

Se recomienda como continuidad de esta investigación realizar la prueba de hipótesis entre cada uno de los métodos de captación para comprobar si es posible o no establecer correlaciones entre contaminantes captados por diferentes métodos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Echeverría, C.A. y Col. 2002. Corrosión Atmosférica del Acero en Condiciones Climáticas de Cuba: Influencia del Aerosol Marino. ISBN: 959 – 16 – 0188 – 3. 32 p. (monografía).
2. Passaglia, E. The Economic effects of corrosion research. Corrosion. Vol 35, No 3 March 1979.
3. Morcillo M. y otros: Corrosión y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica. Parte I. Mapas de Iberoamérica de corrosividad atmosférica. (Proyecto MICAT). Editor Programa CYTED 1998. Págs. 787.
4. <http://www.latinpressinc.com/inpra/articulocorrosionUSA.doc>
5. Tomashov, N.D. Theory of corrosion and protection of metals. La Habana. Ed. Revolucionaria, 1979.
6. Echeverría Lage, C. 1991. La corrosión atmosférica del acero y la protección temporal de los centrales azucareros en la provincia de Matanzas. Tesis (en opción al Grado Científico de Doctor en Ciencias Técnicas) – Ministerio de Educación Superior.
7. ISO 12944 – 2. Paints and varnishes. Corrosion protection of steel structures by protective paint systems. Classification of environments. Vig 1998.
8. Feliú, M.S y. otros. Principios de corrosión y protección de metales. Corrosión y protección. Vol. 2, No 4 . Julio-Agosto, 1971.
9. Mertell, J. Tesis para optar por el grado de Dr .En Ciencias Técnicas, 1985.
10. Corvo, F. 1988. Sobre el papel de los iones sulfato en la corrosión atmosférica del acero en la atmósfera salina húmeda. Pronóstico de la corrosión para zonas industriales y urbanas en la cercanía de la costa. Rev. Iberoamericana de Corrosión y Protección, XIX (5): 291-292.
11. Maldonado, L. Véleva, L. Castro, P. Atmospheric Corrosion Behaviour of Zinc, Copper and Carbon Steels in The Yucatán Península. Proceedings del Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección. (5:1995:Tenerife, 22-27 Octubre: I.Canarias, España, I-O-09), pp. 87-88. Citado por Gómez Lorenzo, J. 1999. Estudio corrosivo sobre cuatro metales en estaciones cubanas del proyecto MICAT. Ciudad Habana. 183 h. Tesis (en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas). Ministerio de Industria Básica.
12. Wei, I. 1991. Atmospheric Corrosion of Carbon Steels and Weathering Steels in Taiwan. British Corrosion Journal, 26: p.291-298. Citado por Gómez Lorenzo, J. 1999. Estudio corrosivo sobre cuatro metales en estaciones cubanas del proyecto MICAT. Ciudad Habana. 183 h. Tesis (en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas). Ministerio de Industria Básica.
13. Gómez Lorenzo, J. 1999. Estudio corrosivo sobre cuatro metales en estaciones cubanas del proyecto MICAT. Ciudad Habana. 183 h. Tesis (en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas). Ministerio de Industria Básica.

14. Corvo, F.; Betancourt, N.; Mendoza, A. 1995 Influencia de la salinidad de la atmósfera sobre la corrosión del acero. XII Seminario Científico CNIC. Corrosión'95. Encuentro Nacional del Área de Investigación, Desarrollo y Lucha contra la Corrosión. C. Habana.
15. Leiva, P.; Ronda, M.; Gómez, J. et al. The influence of atmospheric pollutants on corrosion of steel in north coastal regions in Cuba. Latin American Region Corrosion Congress. (2nd: 1996: Río de Janeiro, september: Brasil) NACE 96. Río de Janeiro.
16. Prato M del R. y Almeida E. Resultados de estudios de corrosión atmosférica sobre acero expuesto en dos regiones semiáridas de Venezuela. (1: 1994: Maracaibo, noviembre: Venezuela) Corrosión NACE - Región Latinoamericana . Memorias Tomo I No 94087.
17. Asdrúbal G. La corrosión atmosférica en Colombia. (1: 1994: Maracaibo, noviembre: Venezuela) Corrosión NACE - Región Latinoamericana. Memorias Tomo I No 94106.
18. Marrocos M. Participación Brasileña en el Mapa Iberoamericano de Corrosión Atmosférica. (1: 1994: Maracaibo, noviembre: Venezuela) Corrosión NACE - Región Latinoamericana. Memorias Tomo I No 94040.
19. Ricón A. y col. Cuantificación del contenido de contaminantes agresivos en la atmósfera falconiana. Su influencia en el proceso de corrosión atmosférica. (1: 1994: Maracaibo, noviembre: Venezuela) Corrosión NACE - Región Latinoamericana. Memorias Tomo I No 94 002.
20. Echeverría, C, Cortijo O y Sarraf M. 2000. Influencia de la corrosión atmosférica en la industria azucarera cubana. Revista Centro Azúcar (CU) . No 3. ISSN 0253 – 5777: 83-86.
21. Echeverría, C.A. 2003. Conferencia de Corrosión Atmosférica. 32 h
22. Stratmann, M.; Ber. Busenges. Phys. Chem., 94, p. 626-639. 1990. Citado por Gómez Lorenzo, J. 1999. Estudio corrosivo sobre cuatro metales en estaciones cubanas del proyecto MICAT. Ciudad Habana. 183 h. Tesis (en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas). Ministerio de Industria Básica.
23. Evans U.R.; " Metals and metallic compounds" . London : Edward Arnold. 1923. Citado por Gómez Lorenzo, J. 1999. Estudio corrosivo sobre cuatro metales en estaciones cubanas del proyecto MICAT. Ciudad Habana. 183 h. Tesis (en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas). Ministerio de Industria Básica.
24. Evans, U.R., Taylor A.J. Corros. Sci. 1972. 12, 227 p.
25. Betancourt N, Corvo F. y Cuesta O. 2002. Influence of SO₂ and NO_x on atmospheric corrosion of steel. Revista CNIC. Serie Ciencias Químicas. Vol 33, No 2, ISSN. 0254 – 0525: 71-75, mayo – agosto
26. Feliú S., Morcillo M., Feliú S, Jr. 1993; "The Prediction of Atmospheric Corrosion from Meteorological and Pollution Parameters". Annual Corrosion. Corrosion Science, 34,(3)p.403-414. Citado por Gómez Lorenzo, J. 1999. Estudio corrosivo sobre cuatro metales en estaciones cubanas del proyecto MICAT. Ciudad Habana. 183 h. Tesis

(en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas). Ministerio de Industria Básica.

27. González J.A., Bastidas J.M. 1982. "Corrosión Atmosférica del Al, Cu, Fe y Zn. I Parte. Su importancia, mecanismo y métodos de estudio". Iberoamericana de Corrosión y Protección, 13, 1, Enero-Febrero, p.7-18.
28. NC 93-01-118. SNPMA (Sistema de Normas de Protección del Medio Ambiente). Determinación de sulfatos. 1987.
29. ISO 9225. Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Measurement of pollution. Vig. 1992.
30. Betancourt, N. 1988. Comparación de métodos de análisis para la determinación de la velocidad de depósitos de cloruros en una zona marina. Parte I. Corrosión y Protección. Vol. 19, No 2, marzo – abril. 88 p.
31. Betancourt, N. 1988. Comparación de métodos de análisis para la determinación de la velocidad de depósitos de cloruros en una zona marina. Parte II. Corrosión y Protección. Vol. 19, No 3, mayo – junio. 147.
32. Echeverría, C Y col. 1999. Influencia de la corrosión atmosférica en la industria azucarera y derivados.
33. ISO 9223. Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Classification, 1992.
34. ISO 9225. Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Measurement of pollution. Vig. 1992.
35. ISO 8565. Metals and alloys – Atmospheric corrosion testing – General requirements for field tests, 1992.
36. ISO 8407. Corrosion of metals and alloys – Removal of corrosion products from corrosion test specimens, 1991.
37. ISO 9226. Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Determination of corrosion rate of standard specimens for evaluation of corrosivity, 1992.
38. NC 93-01-118. SNPMA (Sistema de Normas de Protección del Medio Ambiente). Determinación de sulfatos. 1987.
39. Bolaños, E. 2002. Mejoramiento tecnológico para la fabricación de los espejos cubanos Lunasur. Ciudad de Cienfuegos. 100 h. Tesis (en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas).
40. [http://www.Adelante Digital - Opinión P_I_B el caso Cuba.htm](http://www.AdelanteDigital-OpinionP_I_B_el_caso_Cuba.htm).

ANEXOS

ANEXO 1.

Tabla 4: Valores mensuales de velocidad de deposición de cloruros y sulfatos determinados por el método de la Bujía Húmeda. Valor promedio y relación Cloruro/Sulfato.

Bujía Húmeda		
Meses.	V(Cl¹⁻) mg/m²día	V(SO₄²⁻) mg/m²día
<i>May-01</i>	60.57	14.99
<i>Jun-01</i>	34.63	10.57
<i>Jul-01</i>	27.79	8.68
<i>Aug-01</i>	26.76	11.66
<i>Sep-01</i>	37.38	18.24
<i>Oct-01</i>	52.12	20.69
<i>Nov-01</i>	59.54	8.94
<i>Dec-01</i>	58.72	27.81
<i>Jan-02</i>	58.22	25.14
<i>Feb-02</i>	76.79	22.20
<i>Mar-02</i>	52.12	25.30
<i>Apr-02</i>	58.22	14.66
<i>May-02</i>	42.26	27.81
<i>Jun-02</i>	42.21	21.11
<i>Jul-02</i>	29.58	8.56
<i>Aug-02</i>	22.54	12.59
<i>Sep-02</i>	21.83	6.53
<i>Oct-02</i>	60.57	18.56
<i>Nov-02</i>	39.30	7.59
<i>Dec-02</i>	87.09	24.42
<i>Jan-03</i>	18.92	23.74
<i>Feb-03</i>	33.48	23.71
<i>Mar-03</i>	79.96	54.61
<i>Apr-03</i>	21.21	5.97
Promedio	45.91	18.50
Relación Cloruro / Sulfato		2.48

ANEXO 2.

Tabla 5: Valores mensuales de velocidad de deposición de cloruros y sulfatos determinados por el método de la Tela Seca. Valor promedio y relación Cloruro/Sulfato.

Tela Seca		
Meses	V(Cl¹⁻) mg/m²día	V(SO₄²⁻) mg/m²día
Nov-01	36.42	5.73
Dec-01	43.97	8.35
Jan-02	67.90	15.42
Feb-02	45.66	7.67
Mar-02	92.68	10.93
Apr-02	29.90	8.38
May-02	21.45	9.32
Jun-02	10.37	3.35
Jul-02	8.86	5.07
Aug-02	5.31	1.85
Sep-02	5.82	2.48
Oct-02	37.99	7.87
Nov-02	27.46	3.10
Dec-02	35.82	6.06
Jan-03	30.90	6.68
Feb-03	25.02	5.82
Mar-03	37.08	6.76
Apr-03	27.11	4.17
Promedio	32.76	6.61
Relación Cloruro / Sulfato		4.96

ANEXO 3.**Tabla 6: Valores mensuales de velocidad de deposición de cloruros y sulfatos determinados por el método de la Filtracita. Valor promedio y relación Cloruro/Sulfato.**

Meses	V(Cl¹⁻) mg//m²día	V(SO₄²⁻) mg/m²día
<i>Nov-99</i>	59.43	41.23
<i>Dec-99</i>	58.45	42.44
<i>Jan-00</i>	88.90	64.23
<i>Feb-00</i>	38.29	48.52
<i>Mar-00</i>	60.57	23.48
<i>Apr-00</i>	97.03	21.24
<i>May-00</i>	70.43	13.16
<i>Jun-00</i>	82.48	14.56
<i>Jul-00</i>	97.82	15.93
<i>Aug-00</i>	54.23	11.96
<i>Sep-00</i>	30.07	12.13
<i>Oct-00</i>	68.08	13.16
<i>Nov-00</i>	102.54	21.96
<i>Dec-00</i>	71.60	18.05
<i>Jan-01</i>	105.22	19.50
<i>Feb-01</i>	170.64	20.11
<i>Mar-01</i>	150.25	22.67
<i>Apr-01</i>	97.03	29.90
<i>May-01</i>	49.30	8.08
<i>Jun-01</i>	39.99	13.71
<i>Jul-01</i>	49.62	7.35
<i>Aug-01</i>	69.49	12.14
<i>Sep-01</i>	73.57	22.63
<i>Oct-01</i>	79.82	14.99
<i>Nov-01</i>	74.98	18.39
<i>Dec-01</i>	105.40	61.72
<i>Jan-02</i>	105.64	53.87
<i>Feb-02</i>	115.44	34.70
<i>Mar-02</i>	150.25	35.66
<i>Apr-02</i>	55.38	11.54
<i>May-02</i>	63.64	21.08
<i>Jun-02</i>	64.61	12.03
<i>Jul-02</i>	71.46	10.08
<i>Aug-02</i>	31.26	13.35
<i>Sep-02</i>	36.92	5.35
<i>Oct-02</i>	44.66	7.90
<i>Nov-02</i>	73.84	17.28
<i>Dec-02</i>	71.46	28.36
<i>Jan-03</i>	107.19	50.17
<i>Feb-03</i>	60.00	33.02
<i>Mar-03</i>	88.01	29.56

Apr-03	46.22	19.01
Promedio	78.93	23.57
Relación Cloruro / Sulfato	3.26	

ANEXO 4.

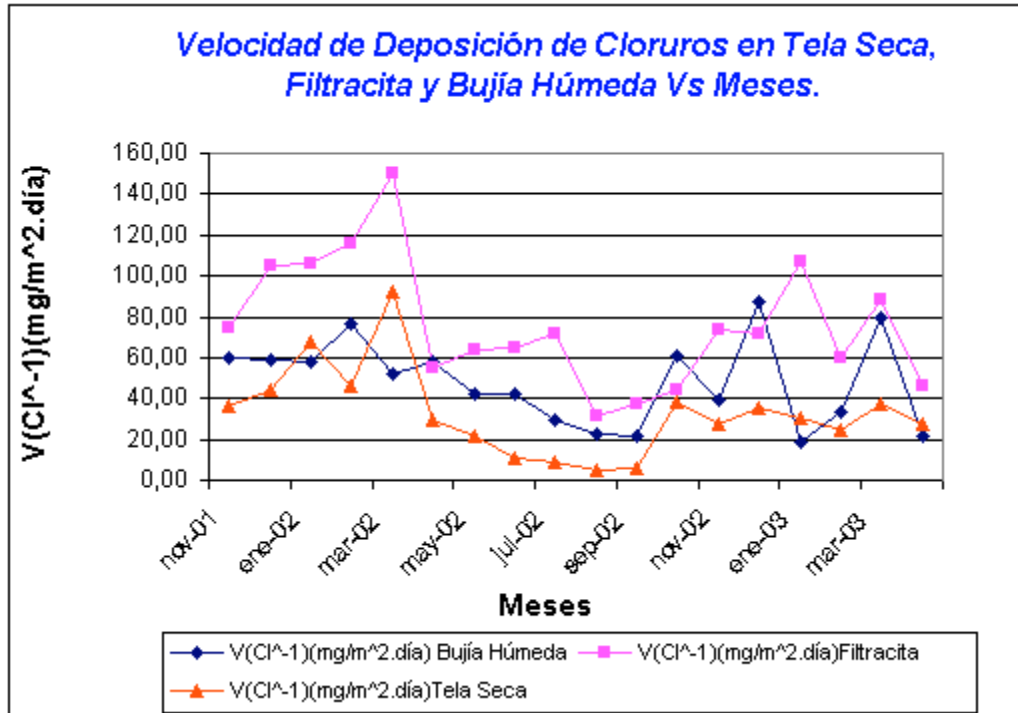


Fig. 1: Velocidad de deposición de cloruros determinados en diferentes captadores.

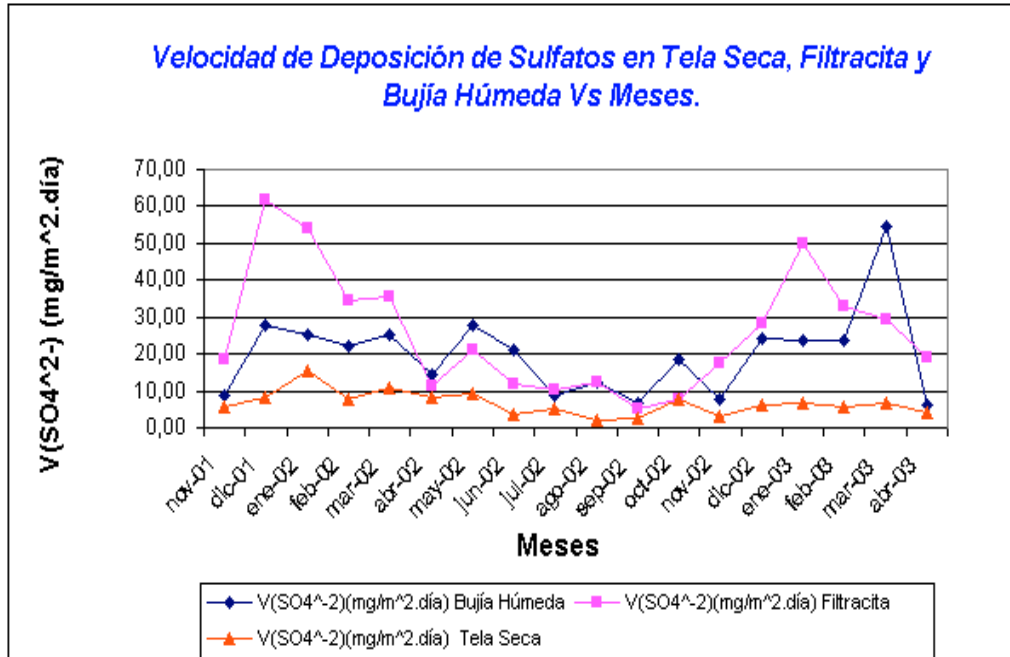


Fig. 2: Velocidad de deposición de sulfatos determinados en diferentes captadores. ANEXO 5.

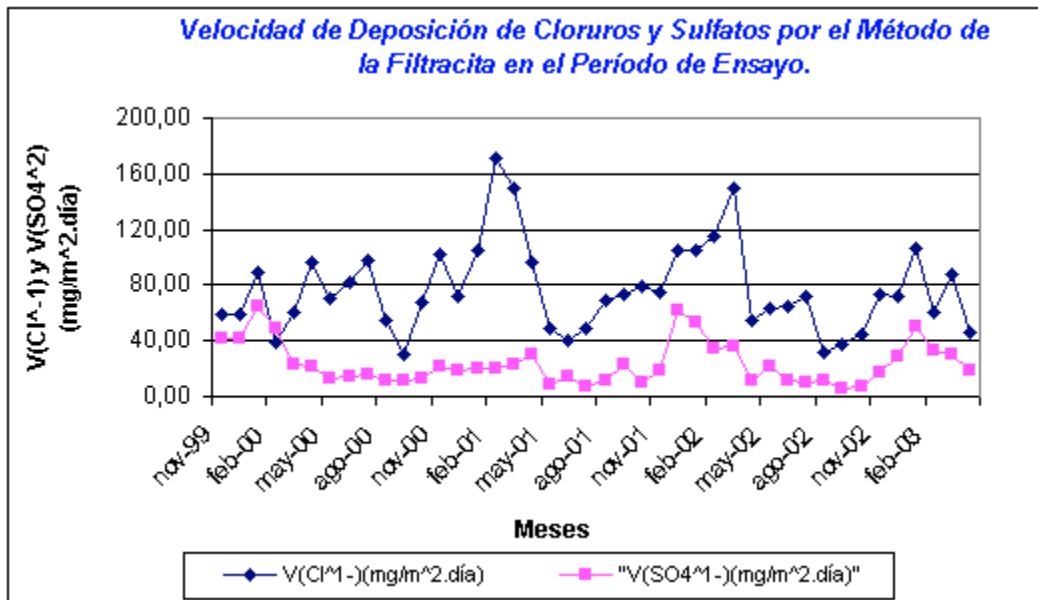


Fig.3: Velocidad de deposición de cloruros y sulfatos por el método de la Filtracita.

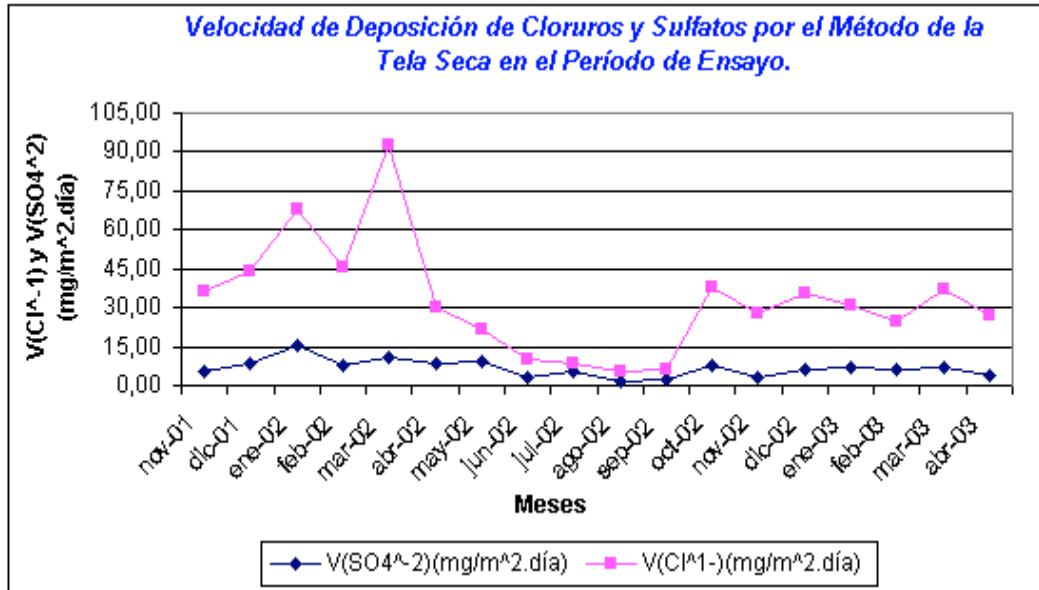


Fig.4: Velocidad de deposición de cloruros y sulfatos por el método de la Tela Seca.

ANEXO 6.

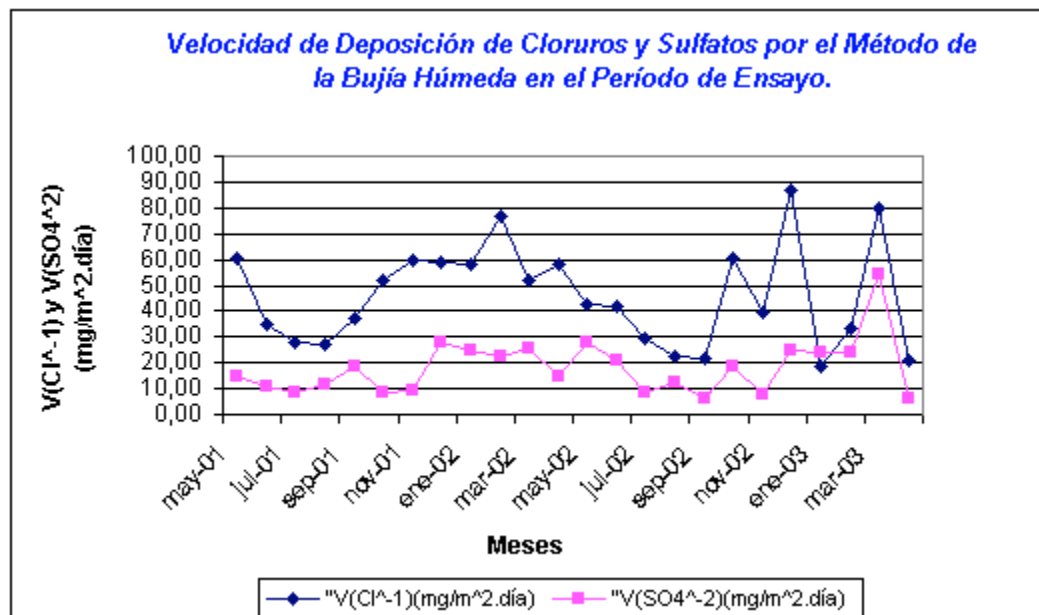


Fig. 5: Velocidad de deposición de cloruros y sulfatos determinados por el método de la Bujía Húmeda.

Tabla 7: Determinación del sulfato proveniente del aerosol marino y estimación del originado por otras fuentes.

Parámetros	Captadores		
	Filtracita	Tela Seca	Bujía Húmeda
Cloruro.prom	78.68	32.76	45.91
Sulfato.prom(Total)	18.50	6.48	18.50
Sulfato.prom(Aerosol Marino)	11.24	4.68	6.56
Sulfato.prom(Otras Fuentes)	7.26	1.80	11.95

ANEXO 7.: Sumario Estadístico 1 (Variable: Velocidad de Deposición de iones sulfatos)

Summary Statistics

	Count	Average
SulfbH	18	19,9583
Sulffilt	18	25,6622
Sulfts	18	6,61222
Total	54	17,4109
	Variance	Standard deviation
SulfbH	135,216	11,6282
Sulffilt	275,324	16,5929
Sulfts	10,8937	3,30056
Total	200,108	14,1459
	Minimum	Maximum
SulfbH	5,97	54,61
Sulffilt	5,35	61,72
Sulfts	1,85	15,42
Total	1,85	61,72
	Std. skewness	Std. kurtosis
SulfbH	2,38053	3,14998
Sulffilt	1,48879	-0,111742
Sulfts	1,66221	1,49344
Total	4,31269	2,72769
	Sum	
SulfbH	359,25	
Sulffilt	461,92	
Sulfts	119,02	
Total	940,19	

The StatAdvisor

This table shows various statistics for each of the 3 columns of data. To test for significant differences amongst the column means, select Analysis of Variance from the list of Tabular Options. Select Means Plot from the list of Graphical Options to display the means graphically.

WARNING: There is more than a 3 to 1 difference between the smallest standard deviation and the largest. This may cause problems since the analysis of variance assumes that the standard deviations at all levels are equal. Select Variance Check from the list of Tabular Options to run a formal statistical test for differences among the sigmas. You may want to consider transforming the data to remove any dependence of the standard deviation on the mean.

WARNING: The standardized skewness and/or kurtosis is outside the range of -2 to +2 for 1 columns. This indicates some significant nonnormality in the data, which violates the assumption that the data come from normal distributions. You may wish to transform the data or use the Kruskal-Wallis test to compare the medians instead of the means.

ANEXO 8.: Sumario Estadístico 2: (Variable: Velocidad de Deposición de iones cloruros)

Summary Statistics

	Count	Average
ClorBH	18	47,92
ClorFilt	18	75,9089
ClorTS	18	32,7622
Total	54	52,197
	Variance	Standard deviation
ClorBH	446,994	21,1422
ClorFilt	960,997	30,9999
ClorTS	470,432	21,6894
Total	927,959	30,4624
	Minimum	Maximum
ClorBH	18,92	87,09
ClorFilt	31,26	150,25
ClorTS	5,31	92,68
Total	5,31	150,25

The StatAdvisor

 This table shows various statistics for each of the 3 columns of data. To test for significant differences amongst the column means, select Analysis of Variance from the list of Tabular Options. Select Means Plot from the list of Graphical Options to display the means graphically.

ANEXO 9 .: Análisis de Varianza 1 (Velocidades de deposición de iones sulfatos para cada captador).

ANOVA Table

Analysis of Variance				
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio
Between groups	3441,33	2	1720,67	12,25
Within groups	7164,37	51	140,478	
Total (Corr.)	10605,7	53		

The StatAdvisor

The ANOVA table decomposes the variance of the data into two components: a between-group component and a within-group component. The F-ratio, which in this case equals 12,2487, is a ratio of the between-group estimate to the within-group estimate. Since the P-value of the F-test is less than 0,05, there is a statistically significant difference between the means of the 3 variables at the 95,0% confidence level. To determine which means are significantly different from which others, select Multiple Range Tests from the list of Tabular Options.

ANEXO 10. : Análisis de Varianza 2 (Velocidades de deposición de iones cloruros para cada captador).

ANOVA Table

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-V
Between groups	17248,6	2	8624,31	13,77	0,
Within groups	31933,2	51	626,141		
Total (Corr.)	49181,8	53			

The StatAdvisor

The ANOVA table decomposes the variance of the data into two components: a between-group component and a within-group component. The F-ratio, which in this case equals 13,7738, is a ratio of the between-group estimate to the within-group estimate. Since the P-value of the F-test is less than 0,05, there is a statistically significant difference between the means of the 3 variables at the 95,0% confidence level. To determine which means are significantly different from which others, select Multiple Range Tests from the list of Tabular Options.

ANEXO 11.

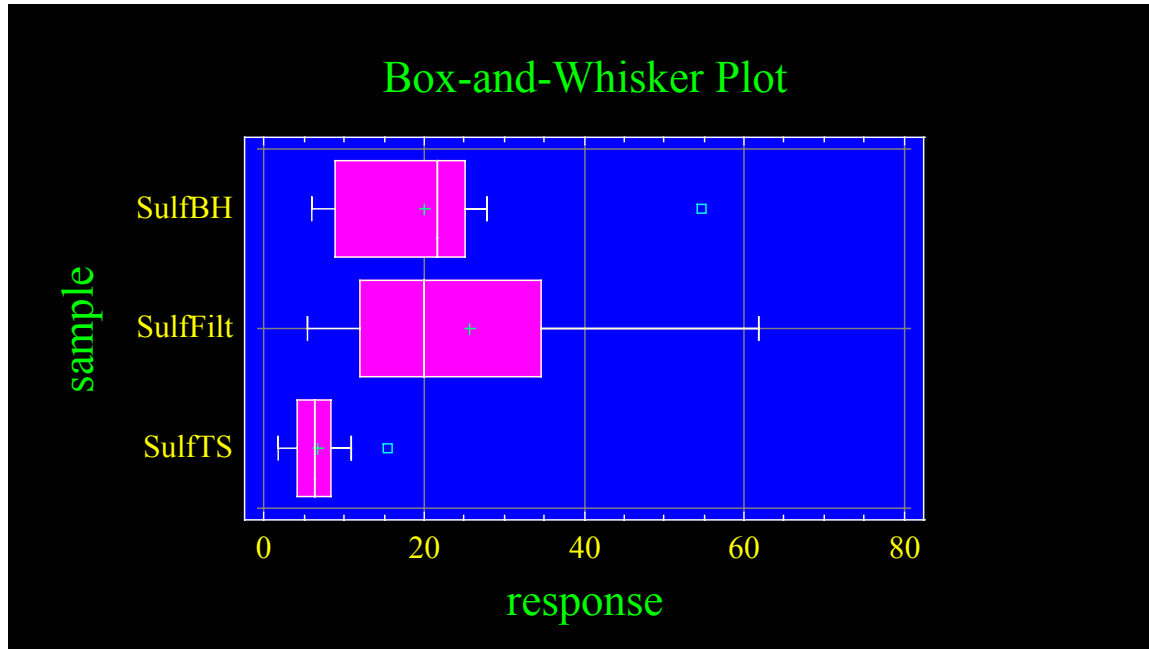


Fig. 6: Gráfico Box-and-Whisker de la velocidad de deposición de iones sulfato en los captadores Bujía Húmeda, Filtracita y Tela Seca.

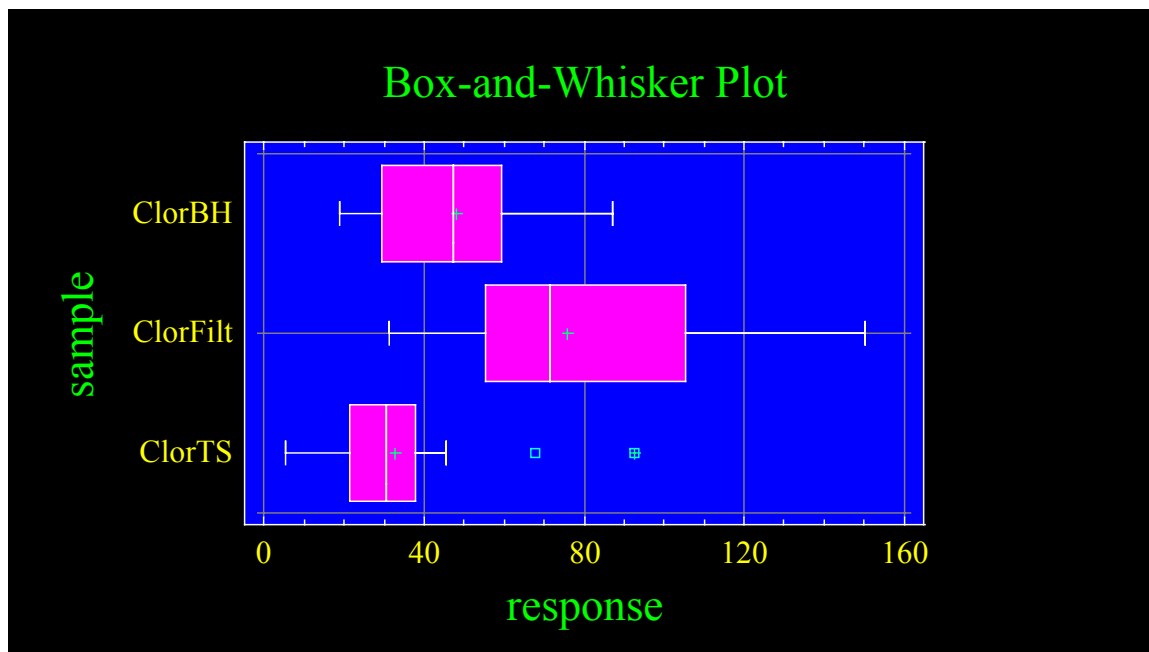


Fig. 7: Gráfico Box-and-Whisker de la velocidad de deposición de iones cloruros en los captadores Bujía Húmeda, Filtracita y Tela Seca.
ANEXO 12.: Análisis de regresión entre cloruros y sulfatos en filtracita.

Regression Analysis - Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Dependent variable: ClorFilt
 Independent variable: SulfFilt

Parameter	Standard Estimate	T Error	Statistic	P-Value
Intercept	41.4034	7.11602	5.81834	0.0000
Slope	1.38163	0.260547	5.30279	0.0000

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	10628.8	1	10628.8	28.12	0.0000
Residual	8693.7	23	377.987		
Total (Corr.)	19322.5	24			

Correlation Coefficient = 0.74167
 R-squared = 55.0074 percent
 Standard Error of Est. = 19.4419

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a linear model to describe the relationship between ClorFilt and SulfFilt. The equation of the fitted model is
 $ClorFilt = 41.4034 + 1.38163 \cdot SulfFilt$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between ClorFilt and SulfFilt at the 99% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 55.0074% of the variability in ClorFilt. The correlation coefficient equals 0.74167, indicating a moderately strong relationship between the variables. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 19.4419. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Forecasts option from the text menu.

ANEXO 13.: Análisis de regresión entre cloruros y sulfatos en tela seca.

Regression Analysis - Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Dependent variable: ClorTS
Independent variable: SulfTS

Parameter	Standard Estimate	T Error	Statistic	P-Value
Intercept	-1.44858	7.44145	-0.194663	0.8481
Slope	5.17431	1.01262	5.10983	0.0001

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	4958.71	1	4958.71	26.11	0.0001
Residual	3038.62	16	189.914		
Total (Corr.)	7997.34	17			

Correlation Coefficient = 0.78743
R-squared = 62.0046 percent
Standard Error of Est. = 13.7809

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a linear model to describe the relationship between ClorTS and SulfTS. The equation of the fitted model is $\text{ClorTS} = -1.44858 + 5.17431 \cdot \text{SulfTS}$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between ClorTS and SulfTS at the 99% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 62.0046% of the variability in ClorTS. The correlation coefficient equals 0.78743, indicating a moderately strong relationship between the variables. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 13.7809. This value can be used to construct

prediction limits for new observations by selecting the Forecasts option from the text menu.

ANEXO 14.: Análisis de regresión entre cloruros y sulfatos en bujía húmeda.

Regression Analysis - Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Dependent variable: ClorBH

Independent variable: SulfBH

Parameter	Standard Estimate	T Error	Statistic	P-Value
Intercept	26.1253	6.85424	3.81155	0.0010
Slope	1.06913	0.323441	3.3055	0.0032

Analysis of Variance

Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value	Source
Model	2926.99	1	2926.99	10.93	0.0032
Residual	5893.46	22	267.884		
Total (Corr.)	8820.44	23			

Correlation Coefficient = 0.576057

R-squared = 33.1841 percent

Standard Error of Est. = 16.3672

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a linear model to describe the relationship between ClorBH and SulfBH. The equation of the fitted model is

$$\text{ClorBH} = 26.1253 + 1.06913 \cdot \text{SulfBH}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between ClorBH and SulfBH at the 99% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 33.1841% of the variability in ClorBH. The correlation coefficient equals 0.576057, indicating a

moderately strong relationship between the variables. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 16.3672. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Forecasts option from the text menu.