

ESTUDIO DE LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DEL ACERO AL CARBONO EN UNA ZONA COSTERA DE EXTRACCIÓN Y REFINACIÓN DE PETRÓLEO EN CUBA.

Study of the atmospheric corrosion of carbon steel in a coastal area of oil extraction and refining in cuba.

Cecilia Valdés Clemente^a, Abel Castañeda Valdés^a, Francisco Corvo Pérez^b, Rigoberto Marrero Águila^c.

^a Laboratorio de Protección de Materiales. Dirección de Investigación, Desarrollo e Innovación. Centro Nacional de Investigaciones Científicas CNIC. Ave. 25 No. 15202, Esq. 21^a, Cubanacán, Playa, La Habana, cecilia.valdes@cnic.edu.cu

^b Centro de Estudios en Corrosión. Universidad Autónoma de Campeche. Av. Héroe de Nacozari, No. 480 Campus VI de Investigación. San Francisco de Campeche, México, frecorvo@uacam.mx.

^c Grupo de Investigación en Corrosión e Ingeniería de Materiales. Facultad de Ingeniería Química. Universidad Tecnológica de La Habana. Calle 114 No. 11901 entre Ciclo vía y Rotonda, Marianao, La Habana, rigo@quimica.cujae.edu.cu

Recibido: 10 de julio de 2020.

Aceptado: 16 de noviembre de 2020.

RESUMEN

La corrosión atmosférica del acero al carbono AISI-1018, fue estudiada en una zona costera del clima tropical de Cuba, con la presencia de tecnologías destinadas a la extracción y refinación del petróleo en funcionamiento. Dos sitios de exposición fueron seleccionados en la zona de estudio. En cada uno de los sitios de exposición, ubicados a una distancia desde el mar de 70 y 50 m sin efecto de apantallamiento, fueron instalados soportes de madera para la colocación de captadores para la determinación mensual y promedios anuales de la deposición de iones cloruro y sulfato, un sensor para la medición del complejo humedad relativa-temperatura, así como 15 probetas metálicas de acero al carbono AISI-1018 para la determinación mensual y anual de la velocidad de corrosión. Existió una similitud entre la categoría de agresividad corrosiva de la atmósfera estimada a partir de la caracterización típica del ambiente atmosférico y por los valores indirectos de velocidad de corrosión, con la determinada a partir de los valores anuales de velocidad de corrosión determinados de forma directa para el acero al carbono en los dos sitios de exposición en la zona de estudio. La categoría de agresividad corrosiva de la atmósfera determinada fue elevada (C4). La corrosión atmosférica del acero al carbono es influenciada no solo por la deposición de iones sulfato, sino también por la deposición de iones cloruro en ambos sitios de exposición. El complejo humedad relativa-temperatura, presentó una mayor influencia en la corrosión atmosférica del acero al carbono en el sitio de exposición colocado a una altura mayor sobre el nivel del mar en la zona de estudio. El efecto de la altura sobre el nivel del mar, influyó también en una clasificación diferente de los tipos de atmósfera entre los dos sitios de exposición.

Palabras clave: corrosión atmosférica; acero al carbono; sulfato; cloruro; agresividad corrosiva.

ABSTRACT

Atmospheric corrosion of carbon steel AISI-1018 was studied in a coastal zone of tropical climate of Cuba with the presence of technologies aimed at the oil extraction and refining in operation. Two outdoor exposure sites were placed in the study zone. Wooden racks with device for determination of aggressiveness agent's monthly and averages annual, a sensor for the measurement of relative humidity-temperature complex, as well as fifteen specimens of carbon steel AISI-1018 for determination of corrosion rate monthly and annual, were installed in each exposure site placed at distance from the sea of 70 and 50 m without shielding effect. Corrosivity category of the atmosphere estimated from the typical characterization of the atmospheric environment and from the indirect values of corrosion rate was similarity to determine from the annual values of corrosion rate determined directly for carbon steel at the two exposure sites in the study zone. Corrosivity categories of the atmosphere determined was high (C4). The atmospheric corrosion of carbon steel is influenced not only by the wet deposition of sulfate ions, but also by the wet deposition of chloride ions at both exposure sites. The relative humidity-temperature complex had a higher influence on the atmospheric corrosion of carbon steel at the exposure site placed at a higher altitude on sea level in the study area. The effect of height on sea level also influenced in a different classification of the types of atmosphere between the two exposure sites.

Keywords: atmospheric corrosion; carbon steel; sulphate; chloride; aggressivity corrosion.

INTRODUCCIÓN

Varios han sido los estudios realizados en el clima tropical costero de Cuba sobre la resistencia a la corrosión atmosférica del acero al carbono AISI-1018 bajo la condición de exposición al exterior (Howland & Castañeda, 2017; Corvo *et al*, 2008). Material metálico muy usado con fines constructivos debido a su gran resistencia mecánica. Los estudios fueron ejecutados en las décadas de los años 70, 80 y en los dos primeros años de los 90 en zonas costeras de elevado potencial constructivo a diferentes distancias desde el mar (ambiente marino), que comprenden zonas altamente pobladas / poco pobladas (ambiente urbano / rural), así como en zonas industriales.

Los compuestos de azufre emanados por las industrias emplazadas en las zonas de estudio (H_2S , SO_2 y SO_3) dan lugar a la formación de las sales de iones sulfato en el aerosol marino. Estas sales, que tienen también como fuente de procedencia el mar al igual que las de iones cloruro y los valores elevados de tiempos de humectación, fueron los factores que más influyeron en la corrosión atmosférica de este apreciado material metálico de la construcción en el clima tropical costero de Cuba bajo la condición de exposición al exterior (Corvo *et al*, 1995, 1998, 2008). Los resultados obtenidos permitieron también desde un primer momento, clasificar la agresividad corrosiva o corrosividad de la atmósfera en las zonas de estudio, no solo para el acero al carbono, sino también para otros materiales metálicos muy usados en la industria de la construcción. Se trata del cinc, el cobre y el aluminio. A tal punto que, uno de los logros más relevantes en los estudios de corrosión atmosférica fue la elaboración del Mapa de Agresividad Corrosiva de la Atmósfera de la República de Cuba. Su segunda variante fue dada a conocer en el año 1992, abarcando los resultados comprendidos entre las décadas de los años 70, 80 y en los dos primeros años de los 90 (Corvo *et al*, 1992).

Los estudios ejecutados en las tres décadas, no tuvieron en cuenta las zonas costeras donde se encuentra emplazada las instalaciones tecnológicas destinadas a la extracción y refinación del petróleo crudo. Es evidente que estas instalaciones comenzaron su desarrollo a inicio de los años 2000 con el auge de la revolución energética en Cuba.

A partir del año 2005, comenzaron a ejecutarse otros estudios de corrosión atmosférica del acero al carbono AISI-1018 en el clima tropical costero de Cuba, en zonas que tampoco fueron comprendidas en el mapa (Howland & Castañeda, 2017). Como ejemplo se tienen, la zona costera de La Habana donde se llevaron a cabo estudios en un chatarrero muy próximo a la bahía (Castañeda *et al*, 2006). En la zona tradicional del malecón habanero desde la Punta hasta el parque Antonio Maceo sin condiciones de apantallamiento y en el casco histórico de la ciudad (Valdés, 2006; Valdés *et al*, 2008). Otros estudios realizados en la capital abarcaron la otra zona oeste del malecón habanero desde la zona del Hotel Nacional hasta el Restaurante 1830, también sin condiciones de apantallamiento, es decir, los sitios de exposición fueron colocados de frente totalmente al mar y a cortas distancias desde el mar. Se destaca, además, los trabajos ejecutados en la localidad de Cojímar y en la refinería de petróleo Níco López. Estos últimos tres estudios, están siendo objetos de próximas publicaciones. Sus bases de datos se encuentran disponibles en el Laboratorio de Protección de Materiales del Centro Nacional de Investigaciones Científicas de La Habana, Cuba.

Por otra parte, vale mencionar otros estudios ejecutados en el clima tropical costero de Cuba, relacionados con la corrosión atmosférica del mismo acero al carbono en zonas de elevado potencial constructivo. Se tienen, la Zona Especial de Desarrollo Mariel (Castañeda, Fernández, Valdés, Corvo, 2015) y la Zona de Mayor Desarrollo de la Energía Eólica en

Cuba ubicada en la zona costera de Gibara en la provincia de Holguín (Fernández & Castañeda, 2015). De manera general, los factores que más influyeron en la corrosión atmosférica del acero al carbono coinciden totalmente con los obtenidos en los estudios realizados en las décadas de los años 70, 80 y 90.

Vale señalar que, a nivel internacional en los últimos años, se ejecutaron estudios basados en la evaluación de la corrosión atmosférica del acero al carbono, sobre todo bajo condiciones exteriores de exposición. Sin embargo, los estudios han sido muy escasos también en zonas costeras a cortas distancias desde el mar, donde existen tecnologías destinadas a los procesos de extracción y refinación del petróleo (Morcillo, Almeida, Fragata, Panossian, 2002; Chico *et al*, 2017).

Por tanto, el objetivo de este trabajo consistió en demostrar el comportamiento de la corrosión atmosférica del acero al carbono AISI-1018 en una zona costera de Cuba bajo la condición de exposición al exterior, en presencia de procesos de extracción y refinación de petróleo durante un año de estudio.

La agresividad corrosiva de la atmósfera fue evaluada por las tres variantes existentes en la normativa de la especialidad (ISO-9223:2012). Las tres variantes son, la estimación teniendo en cuenta una descripción típica del ambiente atmosférico en cada uno de los sitios de exposición seleccionados. La estimación de la agresividad corrosiva calculando los valores indirectos de velocidad de corrosión obtenidos de las funciones dosis/respuesta establecidas en la normativa de la especialidad. En este caso no solo para el acero al carbono, sino también para el zinc y el cobre. La tercera variante se basa en la medida directa de la velocidad de corrosión, a partir de la pérdida de masa en función del área y el tiempo de exposición en las probetas metálicas estandarizadas durante un año de estudio.

La observación visual de las probetas de acero al carbono colocadas durante un año de estudio en cada uno los sitios de exposición seleccionados, permitieron confirmar el comportamiento de la corrosión atmosférica del acero al carbono AISI-1018 en la zona de estudio. De esta forma, otros objetivos del estudio consistieron en demostrar la correspondencia entre las tres variantes de evaluación de la agresividad corrosiva de la atmósfera, así como los factores que más influyeron en la corrosión atmosférica del acero al carbono en la zona de estudio seleccionada.

MATERIALES Y MÉTODOS

Selección y colocación delos sitio de exposición en la zona de estudio

El estudio de corrosión atmosférica fue ejecutado en la zona costera norte de extracción y refinación del petróleo que abarca el municipio de Santa Cruz del Norte en la provincia de Mayabeque, Cuba. Dos sitios de exposición (SE), uno en la planta ENERGAS (SE-1) y el otro en la planta de tratamiento de crudos (SE-2), fueron seleccionados en la zona de estudio. Ambos ubicados a una distancia desde el mar de 70 y 50 m respectivamente, sin efecto de apantallamiento.

En cada uno de los sitios de exposición, fueron instalados soportes de madera para la colocación de los captadores de deposición de agentes agresivos y 15 probetas metálicas de acero al carbono AISI-1018 (Fig. 1 a), b). Los soportes de madera, fueron instalados a una altura inferior a los 3 m en áreas techadas con acceso al viento, con el fin de protegerlos

contra la lluvia caída. Esto evita el lavado de los agentes agresivos depositados en las superficies de los captadores. En cada uno de los sitios de exposición fueron colocados también sensores electrónicos DATA LOGGER Tinytag/Ultra de fabricación alemana para la obtención de los valores promedios mensuales y anuales de humedad relativa (0 hasta 95%) y temperatura (-20 hasta 50°C) en la zona de estudio seleccionada, es decir, el complejo humedad relativa-temperatura en el año de estudio (Julio/2014-Junio/2015).

Determinación de la deposición de agentes agresivos

Dos valores de deposición de sales de iones cloruro (DCl^- mg/m²d) e iones sulfato o compuestos de azufre (DSO_x^- mg/m²d) fueron determinados mensualmente para cada sitio de exposición durante el año de estudio (julio/2014-junio/2015), de acuerdo con la metodología establecida en la normativa de la especialidad (ISO-9225:2012). Para la determinación de la deposición de las sales de iones cloruro el captador utilizado fue el paño seco. Este captador, consiste en una pieza de tela antiséptica de gran capacidad adsorbente en forma rectangular y de dimensiones 320 x 220 mm. Para la determinación de la deposición de sales de iones sulfato o compuestos de azufre, se utilizaron dos captadores de placa filtrante de celulosa, también de forma rectangular y de dimensiones 150 mm x 100 mm.

Los cuatro captadores se posicionaron en el soporte de frente al mar hacia la dirección noreste del viento predominante, con un ángulo de inclinación de 45° con respecto a la horizontal (Fig.1 a) y b). Todos los captadores permanecieron protegidos en bolsas de nylon antes del momento de su colocación y después de su retiro en cada sitio.

Estimación de la agresividad corrosiva de la atmósfera

Descripción típica del ambiente atmosférico

Los dos valores de deposición de sales de iones cloruro (DCl^- mg/m²d) e iones sulfato (DSO_x^- mg/m²d) fueron graficados mensualmente para cada sitio de exposición durante el año de estudio. Los valores promedios anuales totales de ambos agentes agresivos, permitieron conocer la clasificación de la atmósfera en los dos sitios de exposición. Por otra parte, los valores promedios mensuales de humedad relativa (HR%) y temperatura (T°C) fueron graficados también mensualmente.

FUNCIONES DOSIS/RESPUESTA

Para el cálculo indirecto de los valores anuales de velocidad de corrosión ($V_c - \mu m/a$), los valores promedio anuales de deposición de sales de iones cloruro (S_d), iones sulfato o compuestos de azufre (P_d), así como los valores promedios anuales de humedad relativa (HR) y temperatura (T), fueron sustituidos en cada una de las funciones dosis/respuesta establecidas en la normativa de la especialidad para cada material metálico (Tabla 1).

Para la estimación de la agresividad corrosiva de la atmósfera, intervalos de clasificación de los valores indirectos anuales de velocidad de corrosión ($V_c - \mu m/a$) son exigidos en la

normativa de la especialidad de corrosión atmosférica para cada material metálico (ISO-9223:2012). Vale señalar que, para el uso de las funciones dosis/respuestas, los valores promedios anuales de deposición de sales de iones cloruro determinados por el paño seco (S_{dp}) deben ser calculados por el método de captación de la vela húmeda (S_{wc}). Para la conversión de los valores fue usada la expresión establecida en la normativa de la especialidad (ISO-9225:2012):

Determinación de la agresividad corrosiva de la atmósfera

Determinación de la velocidad de corrosión mensual y a tiempos acumulativos de exposición

Las 36 probetas de acero al carbono (15 más las tres del cambio mensual para cada sitio), fueron sometidas a los procesos de desengrasado y decapado químicos antes de su colocación en los soportes de madera en cada uno de los sitios de exposición (ISO 8407:2002). A cada una de las probetas se les determinó el peso inicial ($P_i - g$). Posterior al retiro mensual, así como para cada tiempo acumulativo de exposición (3, 6, 9 y 12 meses), las probetas fueron sometidas al proceso de eliminación química del producto de corrosión para la posterior determinación del peso final ($P_f - g$).¹⁷ Todas las probetas permanecieron protegidas en bolsas de nylon en el interior de desecadoras, antes del momento de su colocación y retiro mensual y acumulativo en casa sitio de exposición.

La velocidad de corrosión en las tres probetas de acero al carbono AISI-1018 (C: 0.13–0.2%, Mn: 0.39%, Al: 0.02%, S < 0.05%, and P < 0.07% y P < 0.07%) fue calculada mediante el método directo convencional gravimétrico de pérdida de peso en función del área ($A - m^2$) y el tiempo de exposición (t) es decir, de forma mensual y a tiempos acumulativos de exposición de 3, 6, 9 y 12 meses para un total de 15 valores en cada sitio:¹⁷

En estudios de corrosión atmosférica, el valor del tiempo es referido siempre a un año de estudio (1). De esta forma, la verdadera velocidad de corrosión que permite clasificar la agresividad corrosiva de la atmósfera a partir de rangos establecidos también en la normativa de la especialidad, es la calculada al año de estudio a partir de sus tres valores ($V_c - g/m^2 a$).¹⁷ No obstante, siempre resulta interesante demostrar el comportamiento mensual de los tres valores velocidad de corrosión y su comportamiento a partir de su valores promedios en función del tiempo acumulativo de exposición (3, 6, 9 y 12 meses).

La observación visual de cada una de las tres probetas antes de someterlas al proceso de eliminación del producto de corrosión, después de retiradas a un año de estudio en cada uno de los sitios de exposición seleccionados, permitió la confirmación de los resultados obtenidos. Regresiones múltiples ajustadas, fueron usadas para demostrar los factores que más influyeron en la corrosión atmosférica del acero al carbono en cada uno de los sitios. Para el ajuste de las regresiones, fueron tomados como variable independiente los valores medios de los dos valores promedios mensuales de deposición de cada agente agresivo ($DCI^- mg/m^2 d$ y $DSO_x^- mg/m^2 d$), humedad relativa (HR%) y temperatura (T^0C). Como variable dependiente, los valores promedios mensuales de velocidad de corrosión ($V_c - g/m^2$). De esta forma, se contó con un número de datos experimentales igual a 12 (n=12) para el ajuste de las regresiones en los dos sitios de exposición.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Descripción típica del ambiente agresivo costero

Análisis del complejo humedad relativa-temperatura

Los valores promedios mensuales de humedad relativa (HR%) y temperatura ($T^{\circ}\text{C}$), demostraron un comportamiento muy similar en ambos sitios de exposición (Fig. 2). Se continúa confirmando que, al colocarse sitios de exposición distantes uno del otro en la línea costera sin una diferencia representativa de la distancia desde el mar, el comportamiento mensual de cada parámetro climático no sufre una variación significativa (Fig. 2).

Otros estudios ejecutados en el clima tropical costero de Cuba han demostrado que, el comportamiento del complejo humedad relativa-temperatura a partir de la determinación del tiempo de humectación, tampoco demostró diferencias significativas a diferentes distancias desde el mar (ambiente marino), abarcando zonas urbanas, rurales e industriales (Corvo *et al*, 2008c y 2009). Sin embargo, la agresividad corrosiva de la atmósfera disminuyó en función de la distancia desde el mar, principalmente para el acero al carbono AISI-1018 y el acero galvanizado para un mismo intervalo de clasificación del tiempo de humectación. El factor más influyente en el comportamiento de la agresividad corrosiva fue la disminución de la deposición de iones cloruro en función del incremento de la distancia desde el mar. Se demostró, que no tiene sentido el cálculo del tiempo de humectación en climas tropicales costeros. La corrosión atmosférica en el acero al carbono y en otros materiales metálicos, se origina y desarrolla en Cuba a valores de humedad relativa inferiores a 80% (entre 50-60%) (Corvo *et al*, 2008c y 2009).

Los valores promedios mensuales mayores de humedad relativa y temperatura, fueron obtenidos en la estación de verano lluviosa para ambos sitios de exposición (julio/14-octubre/14 y mayo/15-junio/15, Fig.2). Este comportamiento es característico del clima tropical costero de Cuba (Corvo *et al*, 2008c y 2009). De esta forma, se garantizan ciclos elevados de humectación y secado debido a un incremento de la temperatura en la superficie no solo en el acero al carbono, sino también para cualquier material metálico. Esto hace que se origine una elevada difusividad de los agentes agresivos presentes en la película de agua hacia la superficie del material metálico, principalmente el oxígeno. La ocurrencia de ciclos de humectación y secado en la superficie del material metálico, constituye otro factor imprescindible en el origen y desarrollo de la corrosión atmosférica del acero al carbono (Morcillo *et al*, 2015). Por otra parte, es de notar como en la estación de invierno (noviembre/14-abril/15, Fig. 2), a pesar de haberse obtenido los valores promedios mensuales menores de temperatura, los valores promedios mensuales de humedad relativa pueden considerarse elevados ($\text{HR} > 70\%$). Un factor fundamental en este comportamiento es el efecto de la lluvia caída durante la entrada de los frentes fríos, aspecto típico en el clima tropical costero de Cuba. La lluvia precedente, en el momento y después de caída, provoca tiempos de humectación elevados. Sin embargo, la corrosión atmosférica ha resultado mínima debido al efecto del lavado de los agentes agresivos en la superficie del material metálico. De ahí la incertidumbre en la determinación del tiempo de humectación en climas tropicales costeros como el de Cuba (Corvo *et al*, 2008c y 2009). La obtención de valores elevados de humedad relativa, no solo se debe al efecto de la lluvia; se debe también a la cercanía del mar. En ambos sitios existe la influencia directa del aerosol marino, además de la abundante vegetación existente en la zona de estudio.

Otro aspecto interesante resulta en que, al ser los valores promedios mensuales y anuales de humedad relativa elevados (83% y 85% para cada sitio anual), se garantiza que, la deposición de sales de iones cloruro y sulfato se depositen en forma de disolución salina en la superficie, acelerando la corrosión atmosférica del acero al carbono y en otros materiales metálicos en ambos sitios de exposición seleccionados en la zona de estudio (Meira *et al*, 2008). Valores promedios elevados de humedad relativa mensual y anual posibilita además, la conversión gas/partícula sobre todo en la estación de verano, ya sea en el aerosol marino, así como en la película de agua en la superficie del material metálico (O'Dowd & Smith, 1997). Estas partículas de sales de iones cloruro y sulfato originadas por incrementos de la temperatura, son muy solubles en agua. Las sales diluidas de iones sulfato (Ca_2SO_4 y Na_2SO_4) originan una disminución del pH en la película de agua en la superficie, acelerándose de manera considerable la corrosión atmosférica del acero al carbono. De ahí, a que la deposición de ambos agentes agresivos sea considerada como húmeda en forma de disolución salina. De manera general, el comportamiento del complejo humedad relativa-temperatura garantiza la estimación de categorías elevadas de agresividad corrosiva de la atmósfera para el acero al carbono en cada uno de los sitios de exposición.

Análisis del comportamiento de la deposición de agentes agresivos

La deposición de iones sulfato (DSO_x^- mg/m²d) fue superior en comparación con la deposición de iones cloruro (DCI^- mg/m²d) en la mayoría de los meses durante el año de estudio en ambos sitios de exposición (Fig. 3 a) y b). Al existir deposiciones mensuales elevadas de iones sulfato, es posible la estimación de categorías elevadas de agresividad corrosiva de la atmósfera. Este resultado no solo afectaría al acero al carbono, sino también a otros materiales metálicos usados en los procesos de extracción y refinación del petróleo. En este comportamiento influye que, las partículas salinas de iones sulfato originadas por el incremento de la temperatura y transportadas en el aerosol marino desde el interior del océano, así como las incorporadas en la zona del rompiente de las olas, pueden depositarse a mayores distancias desde el mar debido a su menor peso y tamaño. No siendo así, en el caso de las partículas de sales de iones cloruro, donde las originadas en las zonas del rompiente de las olas al presentar un mayor peso y tamaño, son depositadas a muy cortas distancias desde el mar, mucho menor a las distancias a que fueron colocados ambos sitios de exposición (Meira *et al*, 2008).

Las partículas de sales de iones cloruro de menor peso y tamaño formadas en el interior del océano pueden viajar y depositarse a grandes distancias desde el mar, de conjunto con las de iones sulfato. Si este flujo horizontal del aerosol marino al penetrar en la tierra, se le incorporan otros agentes agresivos (SO_2 , SO_3 y H_2S) debido a las emisiones gaseosas producidas por procesos industriales, como el existente en la zona de estudio y por fuentes de transporte en zonas costeras y urbanas, existe un aumento en la deposición de iones sulfato primordialmente a mayores distancias desde el mar.

Comportamientos similares en cuanto a la deposición de ambos agentes agresivos fueron obtenidos en otros estudios de corrosión atmosférica ejecutados en el clima tropical costero de Cuba, pero a distancias desde el mar muy superiores a las seleccionadas en este estudio. La deposición mensual de iones sulfato, fue superior a la de iones cloruro a partir de una distancia desde el mar alrededor de 600 m en una zona costera de Cuba, sin la presencia de procesos industriales y en zonas apartadas en una zona totalmente rural (Castañeda, Corvo, Fernández, Valdés, 2016). La deposición de iones sulfato se debió a las partículas

originadas en el interior del océano y en la zona del rompiente de las olas a valores elevados de velocidad del viento. A partir de esa distancia, la atmósfera fue clasificada como industrial-costera a industrial. Se determinó una agresividad corrosiva de la atmósfera entre elevada (C4) y media (C3) para el acero al carbono AISI-1018 respectivamente. En otros estudios con las mismas condiciones del viento, la deposición húmeda de iones sulfato fue superior también a grandes distancias desde el mar, pero en una zona de bahía y con la presencia de un gran potencial industrial. La atmósfera fue clasificada como industrial-costera e industrial determinándose los mismos niveles de agresividad (Castañeda, Corvo, Valdés, 2018).

Otro comportamiento similar al obtenido en esta zona de estudio, fue demostrado también en Cuba a partir de una distancia desde el mar alrededor de 30 m, pero en zonas urbanas muy apantalladas por estructuras y alguna que otra vegetación a gran altura. El 90% del total de las partículas de sales de iones cloruro, fueron depositadas a distancia desde el mar menor a la referida (Castañeda, Corvo, Howland, Marrero, 2018).

La zona costera de estudio, no se caracteriza por presentar bandas intensas de rompiente de las olas. De ahí, a que los valores mensuales de deposición de iones cloruro no fueron mayores que $30 \text{ mg/m}^2\text{d}$ por el captador del paño seco. Además de que, las partículas de sales de iones cloruro de mayor peso y tamaño, pueden depositarse a menores distancias desde el mar a las que fueron situados los sitios de exposición (Fig. 3 a) y b). No obstante, los valores mayores de deposición de iones cloruro fueron obtenidos durante la estación de invierno (Octubre/14- Marzo/15) en los dos sitios de exposición, como ha sucedido en los estudios de corrosión atmosférica realizados en el clima tropical costero de Cuba (Fig. 3 a) y b). Los valores mayores se deben como es conocido, a la entrada de los frentes fríos que ocurren en la estación de invierno, teniendo un papel fundamental los valores elevados de velocidad del viento que sopla desde el norte. De esta forma, se favorece también la deposición de iones sulfato durante el invierno. Es de notar, un comportamiento más variable de la deposición de este agente agresivo en comparación con la de iones cloruro (Fig. 3 a) y b) es decir, la deposición de iones sulfato se favorece en ambas estaciones.

De forma general, la descripción típica del ambiente atmosférico propicia la estimación de categorías elevadas de agresividad corrosiva de la atmósfera, no solo para el acero al carbono, sino también para otros materiales metálicos usados en los procesos de extracción y refinación del petróleo en zonas costeras.

Clasificación de la atmósfera en los sitios de estudio

Los valores promedios anuales de deposición húmeda de iones cloruro y sulfato, permitieron clasificar la atmósfera en cada uno de los sitios de exposición (Tabla 2).

Puede observarse que, para el SE-1 al ser los valores de deposición de iones cloruro ligeramente mayores que los iones sulfato, se está en presencia de una atmósfera clasificada como costera-industrial. Sin embargo, es de notar lo contrario en el SE-2 donde la atmósfera fue clasificada como industrial-costera (Tabla 2).

Como bien se conoce, para que la atmósfera sea clasificada como industrial, el valor promedio anual de deposición de iones sulfato tiene que ser mayor que $24 \text{ mg/m}^2\text{d}$.¹⁴ Para que la atmósfera sea clasificada como costera, el valor promedio anual de deposición de iones cloruro determinada por el captador del paño seco tiene que ser mayor que $10 \text{ mg/m}^2\text{d}$

(Tabla 2). Vale señalar que, cuando el valor promedio anual de deposición de sales iones cloruro determinada por el captador del paño seco supera el valor de $10 \text{ mg/m}^2\text{d}$, se hace uso de la expresión (2) para convertirlo a vela húmeda. Por otra parte, los valores mensuales y promedios anuales de deposición de las sales de iones cloruro, determinadas por los captadores de paño seco y vela húmeda, en atmósferas costeras de elevada agresividad corrosiva de la atmósfera, difieren (ISO-9225:2012). Para atmósferas costeras, el captador de la vela húmeda proporciona valores promedios anuales de deposición que son aproximadamente el doble, a los obtenidos por el método del paño seco (2). Sin embargo, para valores de deposición muy bajos ($<10 \text{ mg/m}^2\text{d}$), típico en atmósferas rurales, urbanas e industriales lejanas de la costa, existe poca diferencia significativa entre las deposiciones mensuales y promedios anuales determinadas por ambos captadores (ISO-9225:2012). Por tanto, a partir de valores promedios anuales mayores que $10 \text{ mg/m}^2\text{d}$ obtenidos por el captador del paño seco, la atmósfera puede ser clasificada como costera.

De forma general, la combinación de los tipos de atmósfera costera-industrial o industrial-costera, es proclive a la estimación de categorías elevadas de agresividad corrosiva de la atmósfera para el acero al carbono y otros materiales metálicos en la zona de estudio.

La atmósfera clasificada como costera-industrial ha sido la mayormente obtenida en los estudios de corrosión atmosférica ejecutados en el clima tropical costero de Cuba a cortas distancias desde el mar, principalmente los ejecutados a partir del año 2005. Atmósferas clasificadas como industrial-costera han sido obtenidas, pero, en zonas de bahías con la presencia de potenciales industriales y en otras zonas de estudio, siempre a mayores distancias desde el mar en todos los casos (Castañeda, Corvo, Fernández, Valdés, 2016 y Castañeda, Corvo, Valdés, 2018). Sin embargo, en este estudio esta clasificación de la atmósfera fue obtenida en un sitio de exposición ubicado a una distancia desde el mar alrededor de 50 m.

Resulta interesante mostrar, como en dos sitios de exposición colocados en una línea costera, existe una diferencia en cuanto a la clasificación de los tipos de atmósfera como ha sucedido a diferentes distancias desde el mar. Lo que sucede realmente es que, el SE-2 fue colocado a una altura mayor sobre el nivel del mar, es decir, en un barranco. De ahí, a que la deposición promedio de iones cloruro haya resultado ligeramente menor y la deposición de iones sulfato ligeramente mayor en comparación con el SE-1 obteniéndose la clasificación de una atmósfera industrial-costera.

Estimación de las categorías de agresividad corrosiva de la atmósfera.

Los valores de velocidad de corrosión indirectos calculados por las funciones dosis/respuesta, demuestran la existencia de una categoría elevada (C4) de agresividad corrosiva de la atmósfera para el acero al carbono, el cobre y el zinc en ambos sitios de exposición (Tabla 3).

De esta forma, se demuestra una correspondencia entre las dos variantes de estimación de la agresividad corrosiva de la atmósfera en la zona de estudio, es decir, entre la descripción típica del ambiente agresivo costero y los valores indirectos de velocidad de corrosión determinados por las funciones dosis/respuesta. Esta correspondencia ha ocurrido generalmente en los últimos estudios de corrosión atmosférica realizados en el clima tropical costero de Cuba (Castañeda, Corvo, Fernández, Valdés, 2016 y Castañeda, Corvo, Valdés, 2018).

Comportamiento mensual de la velocidad de corrosión. Factores influyentes

El comportamiento mensual de la velocidad de corrosión, constituye un factor fundamental en la caracterización del fenómeno de la corrosión atmosférica en una zona de estudio. Lo que se muestra es conocido científicamente como la curva de corrosión atmosférica (Fig. 4 a) y b).

Es de notar, un comportamiento algo diferente de los tres valores de velocidad de corrosión mensual entre los dos sitios de exposición (Fig. 4 a) y b). En el SE-1, los valores mayores fueron obtenidos durante la estación de invierno. No obstante, picos de valores elevados fueron obtenidos en los meses de agosto/14 y mayo/15. Un comportamiento más variable es demostrado en el SE-2 con picos de valores elevados en los meses de febrero/14 y mayo/15. Este comportamiento induce a que la velocidad de corrosión del acero al carbono pudiera estar influenciada además del complejo humedad relativa-temperatura, por ambos agentes agresivos, es decir, la deposición de iones cloruro y sulfato en ambos sitios de exposición.

Lo planteado anteriormente, se confirma con el ajuste de la siguiente regresión múltiple para cada sitio de exposición:

$$V_c = a \pm b[(HR)(T)] \pm c[(HR)(DCl^-)] \pm d[(HR)(DSO_x^-)] \pm e[(T)(DCl^-)] \pm f[(T)(DSO_x^-)] \pm g[(DCl^-)(DSO_x^-)] \quad (3)$$

Para el SE-1 la regresión ajustada fue:

$$V_{c_1} = 53,77 + 0,06[(HR)(DSO_x^-)] + 0,05[(T)(DCl^-)] - 0,19[(T)(DSO_x^-)] \quad (4)$$

$$n = 12 \quad p=0,0002 \quad R^2=87\%$$

Para el SE-2 la regresión ajustada fue:

$$V_{c_2} = -295,64 + 0,12[(HR)(T)] + 0,16[(HR)(DSO_x^-)] + 0,25[(T)(DCl^-)] - 0,43[(T)(DSO_x^-)] \quad (5)$$

$$n = 12 \quad p=0,003 \quad R^2=74\%$$

Se aprecia en ambas regresiones, como la combinación de los factores (HR , T , DSO_x^- , DCl^-) influyen en la velocidad de corrosión de forma combinada y no de forma independiente. Es de observar, además, la obtención de valores elevados de los coeficientes de determinación (R^2) y los valores bajos del nivel de significación (p). De esta forma, se confirma la calidad elevada en cuanto al ajuste de las regresiones a la hora de profundizar en los factores influyentes.

El incremento de las combinaciones $[(HR)(DSO_x^-)]$, $[(T)(DCl^-)]$ y la disminución de la combinación $[(T)(DSO_x^-)]$ permiten confirmar que la corrosión atmosférica del acero al carbono es influenciada por la deposición de iones cloruro y sulfato en ambos sitios de exposición. Se demuestra que, la deposición de iones cloruro y sulfato influyen en ambas estaciones, es decir, en la de invierno y verano.

Por otra parte, la aparición de la combinación $[(HR)(T)]$ solo en el SE-2 obedece a que el sitio fue ubicado a una altura mayor sobre el nivel del mar; por lo que pudiera existir una influencia mayor del complejo en la corrosión atmosférica del acero al carbono.

El ajuste de la regresión (3) en cada uno de los sitios de exposición (4) y (5) permitió demostrar que, a pesar de que la deposición de iones sulfato fue superior de manera mensual. La deposición de iones cloruro influye también en la corrosión atmosférica del acero al carbono en una zona costera con la presencia de tecnologías en funcionamiento, destinadas a los procesos de extracción y refinación del petróleo.

Comportamiento de la velocidad de corrosión a tiempos acumulativos de exposición. Determinación de los niveles de agresividad corrosiva de la atmósfera

Con relación al comportamiento de la velocidad de corrosión del acero al carbono a tiempos acumulativos de exposición, es de notar un incremento de los valores promedios en los dos sitios de exposición en la zona de estudio (Fig. 5). Este comportamiento de la velocidad de corrosión en el tiempo acumulativo de exposición, resultó similar en comparación con otros estudios realizados en el clima tropical costero de Cuba en zonas de elevado potencial constructivo, incluso a diferentes distancias desde el mar (Castañeda, Corvo, Fernández, Valdés, 2016 y Castañeda, Corvo, Valdés, 2018).

Por otra parte, es de notar como a partir de nueve meses de exposición, la corrosión atmosférica fue incrementada de una forma menos acelerada en ambo sitios de exposición (Fig. 5). Este efecto ha sido más notado en otros estudios, a partir de los 12 meses de exposición (Yuantai, M., Ying, L., Fuhui, 2009). Lo que sucede realmente es que, los productos de corrosión comienzan a adherirse de forma significativa constituyendo una barrera física a la penetración de los agentes agresivos, aunque las probetas de acero al carbono estén sometidas a categorías elevadas de agresividad corrosiva de la atmósfera en zonas costeras. Esto posibilita la obtención de valores erróneos de velocidad de corrosión a tiempos de exposición superiores a un año. Es por eso que, las categorías de agresividad corrosiva de la atmósfera y no solo para el acero al carbono, son obtenidas a tiempos máximos de exposición de un año. Se observa, como a los nueve meses de exposición, los valores promedios anuales de velocidad de corrosión superan los 400 g/m², por lo que, a partir de ese tiempo acumulativo de exposición, la agresividad corrosiva de la atmósfera puede considerarse elevada (C4) en ambos sitios de exposición (Fig. 5).

Los tres valores anuales de velocidad de corrosión obtenidos de forma directa en las probetas de acero al carbono colocadas al año de estudio, permiten demostrar la determinación de una categoría elevada (C4) de agresividad corrosiva de la atmósfera para el acero al carbono en ambos sitios de exposición en la zona de estudio (Tabla 4). De esta forma, existe una similitud entre las categorías de agresividad corrosiva de la atmósfera estimada a partir de la descripción típica del ambiente atmosférico y por los valores indirectos de velocidad de corrosión con la determinada para el acero al carbono en ambos sitios de exposición en la zona de estudio.

Otros estudios realizados en el clima tropical costero de Cuba, han demostrado diferencias entre la estimación por las dos variantes y la determinación de la agresividad corrosiva de la atmósfera para el acero al carbono a partir de los valores anuales de velocidad de corrosión. Esta diferencia ocurrió en zonas de estudio donde los sitios de exposición fueron colocados a distancias desde el mar mucho mayores, así como a menores distancias desde el mar (~30 m), pero en zonas apantalladas por las estructuras y cierta vegetación a gran altura, es decir. La deposición de iones sulfato resultó superior a la de iones cloruro como sucedió en este estudio (Castañeda, Corvo, Fernández, Valdés, 2016 y Castañeda, Corvo, Valdés, 2018).

De acuerdo con la segunda variante del Mapa de Agresividad Corrosiva de la Atmósfera de la República de Cuba y los estudios posteriores, la agresividad corrosiva de la atmósfera elevada (C4) para el acero al carbono AISI-1018 fue determinada entre 1-3 km por la costa norte y hasta 1 km de la costa sur en zonas no apantalladas. A menores distancias, la agresividad corrosiva determinada estuvo entre muy elevada (C5) y extrema (CX). En estos casos, la deposición mensual y anual de sales de iones cloruro fue superior a la de iones sulfato. El efecto contrario ocurrió en este estudio, debido a la presencia de un potencial tecnológico destinado a la extracción y refinación del petróleo, así como en las zonas de bahías.

Es de observar además en las probetas, la no existencia de capas de productos de corrosión exfoliadas como ha sucedido en otras zonas costeras de Cuba a menores distancias a las referidas anteriormente donde la atmósfera fue clasificada como costera-industrial, con una deposición de iones cloruro mensual y anual muy superior a la de iones sulfato (Tabla 4) (Castañeda, Corvo, Fernández, Valdés, 2016 y Castañeda, Corvo, Valdés, 2018). Se observó un producto de corrosión más bien en forma de polvo con partículas de óxidos de tamaño pequeño y no en forma de capas.

CONCLUSIONES

La corrosión atmosférica del acero al carbono fue estudiada en una zona costera del clima tropical de Cuba, con la presencia de tecnologías destinadas a la extracción y refinación del petróleo. Los resultados obtenidos fueron confirmados con la observación visual de las probetas de acero al carbono colocadas a un año de estudio en los dos sitios de exposición.

Existió una similitud entre la categoría de agresividad corrosiva de la atmósfera estimada a partir de la caracterización típica del ambiente atmosférico y por los valores indirectos de velocidad de corrosión, con la determinada a partir de los valores anuales de velocidad de corrosión determinados de forma directa para el acero al carbono en los dos sitios de exposición en la zona de estudio. La categoría de agresividad corrosiva de la atmósfera determinada fue elevada (C4).

El ajuste de regresiones múltiples permitió demostrar que, la corrosión atmosférica del acero al carbono es influenciada no solo por la deposición de iones sulfato, sino también por la deposición de iones cloruro en ambos sitios de exposición. Se demostró además que, la deposición de iones cloruro y sulfato, influyen en la corrosión atmosférica del acero al carbono en ambas estaciones, es decir, en la de invierno y verano.

El complejo humedad relativa-temperatura, presentó una mayor influencia en la corrosión atmosférica del acero al carbono en el sitio de exposición colocado a una altura mayor sobre el nivel del mar en la zona de estudio. Este efecto de la altura sobre el nivel del mar influyó en una clasificación diferente entre los tipos de atmósfera en los dos sitios de exposición.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Albear, Howland, J, J. Castañeda, A. (2017). El ambiente agresivo costero de La Habana y su impacto sobre las estructuras de hormigón armado, Editorial Nuevo Milenium.
- Castañeda, Abel. Corvo, Francisco. González, E. Pérez, Julia. Portilla, C. Valdés, C. Martín. (2006). Influencia de la agresividad corrosiva en las pérdidas de chatarra de cobre, aluminio. Revista CENIC Ciencias Químicas, volumen (37), pp. 182-187.
- Castañeda, Abel. Fernández, D. Valdés, C. Corvo, F. (2015). Estudio de la corrosión atmosférica en una zona estratégica de Cuba. Revista CENIC Ciencias Químicas, volumen (46), pp. 1-12.
- Castañeda, Abel. Corvo, Francisco. Fernández, Dainerys. Valdés, Cecilia. (2016). Outdoor-indoor atmospheric corrosion in a coastal wind farm located in a tropical island. Revista Engineering Journals, Tailandia, volume (21), pp. 44-62.
- Castañeda, Abel. Corvo, Francisco. Valdés, Cecilia. (2018). Atmospheric corrosion study in a Harbor located in a tropical island. Revista Material and Corrosion, volume (69), pp. 1472-1744.
- Castañeda, Abel. Corvo, Francisco. Howland, Juan, José. Marrero, Rigoberto. (2018). Penetration of marine aerosol in a tropical coastal City: Havana. Revista ATMÓSFERA-UNAM, volume (31), pp. 87-104.
- Corvo, Francisco. Betancourt, Norma. Díaz, Juan. Carlos. Lariot, Carlos. León, Ydania. Pérez, Julia. (marzo, 1992). Segunda variante de Mapa Regional de Agresividad Corrosiva de la atmósfera de Cuba. Proceedings. Primer Taller Internacional de Corrosión, CONACYT-CINVESTAV, Mérida, Yucatán, México.
- Corvo, Francisco. Betancourt, Norma. Mendoza, Antonio. (1995). The influence of airborne salinity on the atmospheric corrosion of steel. Revista Corrosion Science, volume (37), pp. 1889-1901.
- Corvo, Francisco. Haces, Carmen. Betancourt, Norma. Maldonado, Luis. Veleza, Lucien. De Rincón, Oladis. Rincón, Alvaro. (1997). Atmospheric corrosivity in the Caribbean area. Revista Corrosion Science, volume (39), pp. 823-833.
- Corvo, Francisco. Pérez, Tezozomoc. Martín, Yarelys. Reyes, Javier. Dzib, Luis. González-Sánchez, J. Castañeda, Abel. (2008a). Corrosion Research Frontiers. Atmospheric corrosion in tropical climate. On the concept of Wetness and its interaction with contaminants deposition. Electroanalytical Chemistry: New Research. Nova Science Publishers. Chapter 2. New York. EE.UU.
- Corvo, Francisco. Pérez, Tezozomoc. Dzib, Luis. Martín, Yarelys. Castañeda, Abel. González, Eva. Pérez, Julia. (2008b). Outdoor-Indoor corrosion of metals in tropical coastal atmospheres. Revista Corrosion Science, volume (50), pp. 220 – 230.
- Corvo, F., Pérez, T., Martín, Y., Reyes, J., Dzib, L., R., González-Sánchez, J., Castañeda, A., Time of wetness in tropical climate : Considerations on the estimation of TOW according to ISO 9223 standard. Revista Corrosion Science. 50 (2008) 206–219.

- Corvo, Francisco. Pérez, Tezozomoc. Martin, Yarelys. Reyes, Javier. Dzib, Luis. González-Sánchez, Jorge. Castañeda, A. (2009). Atmospheric corrosion in tropical humid climates. Environmental Degradation of Infrastructure and Cultural Heritage in Coastal Tropical Climate. Transworld Research Network. Kerala, India.
- Chico, Belen., De la Fuente, Daniel. Díaz, Iván., Simancas, Joaquin. Morcillo, Manuel. (2017), Annual Atmospheric Corrosion of Carbon Steel Worldwide. An Integration of ISOCORRAG, ICP/UNECE and MICAT Databases. Revista Materials, volume (10), pp. 601-618.
- Fernández, Dainerys. Castañeda, Abel. (2015). Estudio de la corrosión atmosférica en el Puerto del Mariel. Revista CENIC Ciencias Químicas, volumen (46), pp. 47-58.
- ISO 9223:2012. Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Classification determination and estimation.
- ISO 9225:2012. Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Measurement of environmental parameters affecting corrosivity of atmospheres.
- ISO 8407:2002. Corrosion of metals and alloys — Removal of corrosion products from corrosion tests specimens.
- ISO 9226:2012. Corrosion of metals and alloys – Determination of corrosion rate of standard specimen for the evaluation of corrosivity.
- Morcillo, Manuel. Almeida, Elizabeth. Fragata, Fernando. (2015). Corrosión y protección de metales en las atmósferas de Iberoamerica, PATINA.CYTED. Graficas Salué. España.
- Morcillo, Manuel. Chico, Belén. Alcantara, Jenifer. Diaz, Iván. Simancas, Joaquin. De la Fuente, Daniel. (2015). Atmospheric corrosion of mild steel in chloride-rich environments. Questions to be answered. Materials and Corrosion, (66), pp. 882-892.
- Meira, Gibson. Andrade, Carmen. Alonso, Carmen. Padaratz, Ivo, José. Borba, Juan, Carlos. (2008). Modelling sea-salt transport and deposition in marine atmosphere zone - A tool for corrosion studies. Revista Corrosion Science, volume (50), pp. 2724–2731.
- O'Dowd, C. Smith, Michael. Consterdine, Iane. Lowe, J. (1997). Marine aerosol, sea salt and the marine sulphur cycle: A short review. Revista: Atmospheric Environment, volume (31), pp. 73-80, 1997.
- Valdés, Cecilia. Castañeda, Abel. Corvo, Francisco. Marrero, Rigoberto. Montero, Ricardo. (2019). Atmospheric Corrosion Study of Carbon Steel in Havana Waterfront Zone. Springer Nature Switzerland AG 2020 F. Martirena et al. (eds.), Proceedings of the International Conference of Sustainable Production and Use of Cement and Concrete, RILEM Book. 22, pp. 329-337.
- Valdés, Cecilia. (2014). Estudio del deterioro del material pétreo del Convento y Basílica Menor de San Francisco de Asís. Reseña de la tesis de doctorado. Revista CENIC Ciencias Químicas, volumen (45), pp. 1-8.

Yuantai, M. Ying, L. Fuhui. W. (2009). Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content. Corrosion Science, volume (51), pp. 997–1006.