

MONITOREO DE ATMÓSFERAS AGRESIVAS EN AMBIENTES INDUSTRIALES

Basilio Solorza, Nancy Moreno, Olga Vuanello, Irma Ocampo, Horacio Conti

Universidad Nacional de San Juan, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química, Av. Libertador Gral San Martín Oeste 1109 – 5400 – San Juan. Fax : 0264-4200289

Responsable: Basilio Solorza – e-mail: solorza@unsj.edu.ar

Palabras claves: Monitoreo; corrosividad; electroquímica.

INTRODUCCION

La corrosión causada por el medio ambiente industrial ocasiona perdidas millonarias en instrumental, equipos, instalaciones, líneas de fraccionamiento, etc. La determinación y monitoreo de la agresividad de un medio ambiente nos permite actuar sobre la corrosividad metálica y el control de especies tóxicas para el ser humano, animales y plantas.

La industria en general gasta millones de dólares anuales en reposiciones y reparaciones de instrumental, equipos e instalaciones, como consecuencia del manejo de un gran número de gases corrosivos y contaminantes. El polvo y gases eliminados por chimeneas y otras operaciones abiertas, también contaminan el medio con especies diversas que causan serios daños al propio ambiente de la planta o al medio ambiente que rodea las fábricas.

Los contaminantes aerotransportados y la presencia de humedad son los causantes de la corrosión atmosférica. Estas especies agresivas comprenden formas iónicas gaseosas derivadas del Cloro, Azufre, Nitrógeno, Amoníaco, Cianuros, otros y diversas partículas de polvo. Las partículas sólidas forman películas sobre las superficies, que crecen incorporando otros productos orgánicos e inorgánicos que dan origen a colonias de microorganismos del medio ambiente, lo que genera una reducción considerable de la transferencia de calor y un aumento en la velocidad de corrosión en condensadores, intercambiadores, disipadores, otros.

La necesidad de prevenir el deterioro, tomar precauciones o realizar protección electroquímica de equipos, aparatos, máquinas e instalaciones, requiere el conocimiento del ambiente que los rodea. También es posible determinar las especies agresivas de una atmósfera en zonas industriales y alrededor de industrias, y de esta manera conocer la especie y el nivel de los contaminación y sugerir modificaciones para evitarlas.

El presente trabajo esta dirigido a esta acción, que involucra el conocimiento de la agresividad

de las especies aerotransportadas, lo cual es función de la concentración y especie del contaminante. El campo de medida, control y prevención de la corrosión, cubre un amplio espectro de actividades y técnicas.

El método propuesto combina el uso de probetas de cobre y la aplicación de técnicas electroquímicas para el análisis de la película, espesor de la misma y determinación de las especies contaminantes. Este método utiliza técnicas rápidas y seguras, que permiten determinar y monitorear atmósferas industriales agresivas para la vida del hombre, animales y plantas, así como el diagnóstico y recomendaciones para proteger el equipamiento e instrumental de la propia industria.

Una de las técnicas más simple usadas para determinar y prevenir la corrosividad de los ambientes de procesos químicos, es la medida de la pérdida de peso de probetas metálicas expuestas al medio. Esto requiere periodos relativamente largos de tiempos de exposición de muestras, para obtener pérdidas de peso detectables por el método tradicional y con precisiones, relativas al tiempo y calidad de análisis (2). La eliminación de la película de productos del ataque así como el pesaje no son tareas que garanticen precisión de medida.

Las técnicas electroquímicas se utilizan para determinar y caracterizar propiedades de oxidación-reducción de materiales. Existen métodos adecuados y precisos en esta disciplina para medir velocidades de corrosión y obtener información casi instantánea, por otro lado con periodos de exposiciones de probetas varias veces menor, en razón que la pérdida de peso no se realiza por la simple eliminación de la película con productos del ataque, sino por una técnica electroquímica que detecta cantidades mínimas de estos productos.

Es un método general y puede aplicarse a zonas donde se quiere monitorear para asegurar la no existencia de especies peligrosas, o a lugares donde se desea controlar la corrosión y la contaminación con gases industriales y polvos.

METODOLOGIA

El método en estudio comprende el uso de probeta de cobre como sensor para fijar las especies agresivas, y el uso de técnicas electroquímicas de alta sensibilidad y rápida respuesta para el análisis, en contraste con los métodos tradicionales de medida de la pérdida de peso. Además se minimizan los errores de interpretación que son frecuentes en las experiencias con los métodos tradicionales (2).

Las técnicas electroquímicas de reducción catódica y de resistencia de polarización lineal, son la base del método que se pretende utilizar. De esta manera es posible determinar las especies agresivas de una atmósfera industrial y alrededores de la planta, conocer la especie y el nivel de los contaminantes, y a partir de esto es posible implementar o sugerir soluciones.

El método utiliza probetas de cobre como en el método tradicional de monitoreo, las modernas técnicas galvanostáticas/potenciostáticas aplicadas, utilizan el mismo sensor para el recogimiento de datos, por su sensibilidad y rapidez, por otro lado, requiere mínimas exposiciones y asegura mayor exactitud de medidas.

Se utiliza cobre como reactivo para la generalidad de las especies, ya que existen ventajas destacables como son la reactividad de este metal, la abundancia de datos por su amplio uso y la fácil interpretación de los resultados. Estos últimos nos permiten establecer por medio de estándares, la caracterización de la corrosividad del medio ambiente, clasificar los ambientes según las normas existentes, lo cual hace posible conocer los niveles de agresividad y la comparación o variación de atmósferas. Para aplicaciones especiales se debe considerar el uso de Plata, Plomo, Aluminio y otros metales, utilizando las mismas técnicas.

Los principales elementos gaseosos que producen corrosividad del medio son: compuestos inorgánicos de cloro, compuestos activos de azufre, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, fluoruro de hidrógeno, amonio y derivados, y especies fotoquímicas. Existe un gran número de especies tóxicas, que se deben tratar en particular cuando se sospecha sobre su presencia, y en algunos casos se deben utilizar probetas particulares.

Clasificación de la agresividad del medioambiente.

A los efectos de clasificar el medio en base a su agresividad, se tendrá en cuenta el espesor de

película y se ajustara a normas.

La norma ISA –S71-04-1985 (3), clasifica los niveles de corrosión de los medios ambientales, en función de la presencia de elementos corrosivos, estos rangos corresponden a espesores de películas obtenidas después de 30 días de exposición, y tenemos cuatro niveles:

- Nivel débil, la corrosión del medio no es determinante de la seguridad del equipo. (e. < 300 A°).
- Nivel moderado se refiere al ambiente, en que los efectos de corrosión son medibles y pueden ser un factor determinante de la seguridad del equipo. (e. < 1000 A°).
- Nivel fuerte se refiere al ambiente en que hay una alta probabilidad que ocurra un ataque corrosivo. (e. < 2000 A°).
- Nivel severo, es el ambiente en el cual solamente se aceptan equipos diseñados para resistir la atmósfera corrosiva. (e. > = 2000 A°).

Estos valores son los niveles estándar de referencia sin considerar las especies reactivas. La técnica tradicional da resultados que no hacen distinciones de componentes de la película, indicando solamente la actividad electroquímica de la película formada, pero son adecuados en el caso de la corrosividad del medio.

El método de determinación empleado es electroquímico, permite la misma clasificación, utiliza menores tiempos de exposición e identifica especies corrosivas o contaminantes.

Preparación y ubicación de las probetas.

Es muy importante la preparación de la probeta, lo cual se hace en condiciones de laboratorio antes de ser llevada al lugar a monitorear, se montan las probetas en un soporte adecuado aisladas eléctricamente y se llevan al sitio de exposición en bolsas plásticas, con una leve presión positiva de nitrógeno, o selladas al vacío, se evita así, la formación de una película o contaminación temprana del metal testigo, antes de ser colocadas en el lugar en que van a ser expuestas.

Las probetas utilizadas son de cobre electrolítico de 10 x 100 x 0.5 mm. y de 20 x 80 x 0.5 mm. Se las codifica para su identificación. Se pulen y se tratan con nítrico 1 M, para la eliminación de óxidos e impurezas (4). Se lavan con agua corriente, con agua destilada y posteriormente con alcohol etílico, se flamean para secarlas evitando su oxidación. Se acondicionan para ser llevadas al sitio a monitorear.

Se ubican tres probetas verticalmente en el sitio a monitorear. Las probetas se marcan en el laboratorio de acuerdo al lugar designado para su

ubicación. El tiempo de exposición puede variar, basándonos en la información disponible respecto a la corrosividad aproximada del ambiente, en nuestro caso no teníamos información, solo en algunos casos se pueden ver materiales deteriorados o inutilizados por el ataque, lo cual indica la existencia de un medio corrosivo, pero por no conocer tiempo de exposición ni escapes eventuales o grandes cambios atmosféricos, no se puede estimar una aproximación del nivel de agresividad. En todos los casos se tomaron 30 días de exposición, tiempo recomendado por la experiencia de otros investigadores. El tiempo se ajustara a valores menores cuando sea muy agresivo el medio y a valores mayores cuando el ataque sea muy débil (2).

Cumplido el tiempo de exposición, se recuperan las probetas y se llevan al laboratorio para el análisis de la película formada. Se registran la condición y apariencia de probetas y soporte, luego se guardan cuidadosamente para que cada una, pueda ser identificada de acuerdo con su registro original, y queda así terminado el periodo de recogimiento de datos, ya que cada probeta contiene el registro acumulado del periodo de permanencia al medio. Posteriormente para su estudio se aplican los métodos electroquímicos mencionados, lo que nos permitirá extraer datos específicos y conclusiones.

Técnicas utilizadas para determinación de especies y espesor de películas.

Existen técnicas tanto directas como indirectas para determinar espesores y otras propiedades de las películas formadas, en nuestro caso para determinar el tipo de película y espesor formado sobre la probeta se seleccionó la técnica de reducción catódica, que conjuntamente con la de polarización lineal, conforman el método para determinar especies de contaminantes y velocidades de corrosión, así como la clasificación de la agresividad del medio en función del espesor y según normas. El resultado de las experiencias sugiere las acciones a tomar para eliminar o mitigar el problema si existe.

Técnica de Reducción Catódica.

Para la reducción catódica, se utiliza la técnica galvanostática, la cual es usada comúnmente para estudiar la formación o rotura de la película pasiva. Las experiencias consisten en hacer pasar una corriente fija y medir las variaciones de potencial que experimenta el proceso en el tiempo. Se utiliza para ello un galvanostato-potenciostato y regulando convenientemente el área de electrodo y la densidad de corriente. El gráfico generado en la experiencia es un gráfico

potencial vs. tiempo.

La probeta esta construida con cobre electrolítico de máxima pureza, el cual por estar en su máximo estado de reducción no es reactivo en el cátodo y no será atacado, contrariamente, la película formada por compuestos en los cuales el cobre toma parte en forma oxidada, podrá ser reducida a distintos potenciales eléctricos, los cuales son característicos de cada compuesto (1). Cuando se eliminan estos compuestos, queda solo el Cu en su máximo estado de reducción, que soportara la evolución de hidrogeno cuando se alcance el potencial correspondiente.

Las probetas que han sido recuperadas y traídas al laboratorio convenientemente protegidas, se colocan como cátodo en una celda electroquímica que contiene una solución desoxigenada de cloruro de potasio 0,1 M como electrolito, completan la misma un electrodo de referencia de calomel saturado y un contraelectrodo de platino. El comportamiento del cobre, es analítico en el electrolito utilizado cuando el metal posee la película de compuestos oxidados.

La formación de la película sobre la superficie de la probeta está directamente relacionada a la reacción del cobre con las especies agresivas presentes en la atmósfera que la rodea, la película estará formada por diferentes compuestos oxidados, siendo el Cu un excelente sensor de contaminantes, por su gran reactividad. Un potencial de reducción particular está asociado a cada uno de estos compuestos. Esto permite identificar varios elementos agresivos, a partir de la curva potencial vs. tiempo. También es posible determinar su concentración, por medio de la medida del tiempo de transición del compuesto involucrado, con la ecuación $C_{ox}^* = k \sqrt{t}$, (tiempo de disolución de la especie considerada)(5).

Los espesores formados en cada caso, definen la agresividad del medio, interpretando los resultados de acuerdo a las Normas ISA-71.04-1985 (3).

Estas nos dan los niveles estándar de referencia sin considerar las especies reactivas, y es posible con mediciones de resistencia de polarización lineal. La técnica de reducción catódica da resultados que hacen distinciones de componentes de la película, indicando la actividad electroquímica en lugar de la película formada.

Técnica de Resistencia de Polarización Lineal.

La aplicación de técnicas como la resistencia de polarización lineal, permite determinar la pérdida del espesor de la probeta de cobre en mm/año, lo

que puede ser usado para obtener el espesor de la película formada durante el periodo que se considere adecuado (ej. 30 días). Este método es más rápido y más efectivo que la técnica galvanostática, por otro lado minimiza los errores de interpretación que podrían estar presentes en experiencias con métodos galvanostáticos. No es posible detectar especies reactivas ni sus espesores o concentraciones parciales.

En esta técnica se mide la densidad de corriente a través de la interfase metal-solución. La medida de la pérdida de espesores en RPL se caracteriza por la determinación de la curva de polarización de cobre, al aplicar distintos potenciales y tomar las intensidades de corriente de la probeta. A partir de estos valores se determinan la resistencia de polarización (R_p), la densidad de corriente de corrosión (i_c) y la velocidad de corrosión, que expresada convenientemente nos indica la pérdida del espesor en función del tiempo (6).

El rango de potencial utilizado es 5/10 mV, para obtener mas puntos de (equilibrio relativo) la curva y definir mejor la medida. La pequeña perturbación de potencial mencionada, se aplica por etapas, comenzando con un valor mas negativo que el potencial de reposo y terminando con un valor mas positivo que el mismo (más anódico), una vez determinada la corriente y el potencial, se calcula $R_p = E_p/i_c$

La resistencia de la polarización es el cociente del potencial aplicado y de la respuesta actual de corriente. Como esta corriente está relacionada con la corriente de corrosión del sistema, por lo tanto es directamente proporcional a la velocidad de corrosión.

La velocidad de corrosión obtenida a partir del método RLP mediante las leyes mencionadas, es inversamente proporcional a la resistencia de polarización. Por lo tanto a elevados valores de resistencia de polarización, corresponde baja velocidad de corrosión (7).

Durante la reducción, la velocidad y el mayor o menor grado de avance de las reacciones es función del potencial y de la corriente que circula.

La película formada sobre la probeta, esta influenciada significativamente por las variables del medio en que fue expuesta, son importantes la humedad, la temperatura, la composición del agente corrosivo, el grado de exposición a factores meteorológicos y/o ataque químico (6), por lo que es importante observar las variaciones de la atmósfera en estudio en función de la época de año y la forma de operación de la planta.

Analizados los valores de corrosión y las especies existentes, se puede determinar la necesidad de realizar correcciones para eliminar el problema o

minimizarlo.

Debe tenerse en cuenta en cada caso que significa una atmósfera agresiva para el Instrumental y equipamiento y la conveniencia de utilizar equipos blindados o con determinadas protecciones, y la importancia por la ubicación de la industria y la permanencia de personas en los ambientes monitoreados. Las conclusiones y posibles soluciones a los problemas detectados, surgen de la correcta interpretación de los resultados y que cosas se pueden modificar o si es necesario protecciones o controles y protecciones electroquímicas en caso de corrosión.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se prepararon las probetas como se indicó anteriormente, se expusieron en los ambientes seleccionados y se retiraron a los 30 días. Estas probetas fueron sometidas a las técnicas de "Reducción catódica" y "Resistencia de polarización lineal", para obtener datos del medioambiente a partir de la película de los compuestos oxidados de cobre.

Probetas

Durante la exposición se colocaron las probetas en cámaras construidas en vidrio con renovación semanal de componentes, en algunos casos se utilizó una atmósfera con 50 % de humedad relativa, y en otros se utilizó una atmósfera cerca del punto de saturación. Las probetas fueron suspendidas por medio de un soporte aislante, en atmósferas artificiales conteniendo SO_2 , NO_2 ,

Se adoptó 30 días, como periodo de permanencia de probetas, luego de lo cual se retiran, se sellan, se clasifican y almacenan.

El aspecto general de las placas al final del periodo es uniforme, el color ha variado por oscurecimiento.

Reducción Catódica

Se puso a punto la técnica galvanostática, ensayando distintas reacciones de cinéticas conocidas, a efectos de realizar las experiencias de Reducción Catódica que requieren condiciones especiales, fundamentalmente para determinar la densidad de corriente de trabajo mas adecuada, se ha encontrado que la misma se corresponde con valores menores cuanto menor es la cantidad de componente oxidado en la probeta.

Se hicieron circular densidades de corrientes de 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} , mA/cm² adoptándose 5×10^{-2}

² en razón de estar en un rango de reacción de cinética tal, que permite la conversión (reducción) lenta del componente oxidado, y de esta manera distinguir las distintas especies, que se corresponden con los distintos potenciales a que ocurre su transformación.

Se colocó la probeta como electrodo de trabajo, en una celda con KCl como electrolito (2), contraelectrodo de Pt y electrodo de referencia de calomel saturado.

Los datos obtenidos se graficaron (x,y) utilizando Excel, para potencial vs el tiempo, en general se tomaron medidas cada 60 segundos, excepto en los lugares donde habían grandes cambios de potencial.

En la figura 1, se muestra una de las experiencias, podemos ver que para una determinada probeta, pasados unos minutos que se establece la electrolisis, el potencial aumenta hasta un valor de entre 530 y 560 mV, donde se establece una meseta, aquí el potencial permanece prácticamente constante, este tramo corresponde a la reducción del Cu₂O, cuando se ha agotado este, el potencial aumenta nuevamente (hacia valores mas negativos, mas catódicos) para mantener la misma corriente, y alrededor de 990 mV cambia nuevamente el potencia en forma brusca, y aparece otra meseta que se corresponde con la reducción del Cu₂S, otros compuestos (de Cl₂, N₂) ensayados no han sido detectados nítidamente, estas experiencias se están repitiendo para encontrar cuales son los problemas.

En nuestro caso la reducción del Cu₂O comienza alrededor de 540 mV se mantiene el potencial por unos 315 segundos, si hacemos el cálculo, tenemos un espesor de película de 115 Å⁰ (el calculo se realiza con la densidad de la película y la densidad de corriente utilizada - Faraday), igualmente el espesor del Cu₂S es de alrededor de 185 Å⁰, lo que significa que el espesor de película es de 300 Å⁰, y que para la clasificación que nos da la norma corresponde a un ambiente moderadamente agresivo

El comportamiento del cobre es analítico en este sistema (KCl 0,1 N) ya que por estar sometido a potenciales catódicos y estar en su máximo estado de reducción, solo puede reaccionar con las especies oxidadas.

Conociendo el tiempo durante el cual se reduce un compuesto y relacionando con la densidad de corriente, se establece el espesor de película correspondiente a ese compuesto. Teniendo en cuenta todos los valores, se puede encontrar el espesor de película o el valor total de la pérdida de cobre (1).

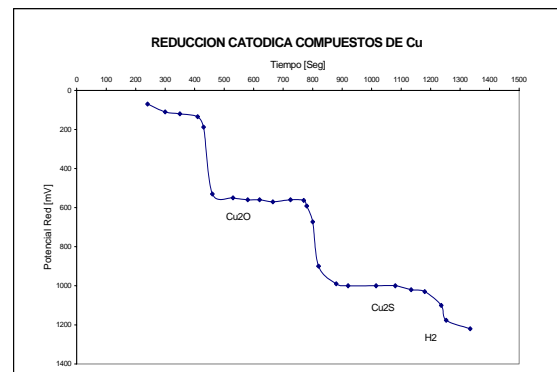


Fig 1. Curva Galvanostática de Red Catódica de compuestos oxidados de Cobre

Resistencia de Polarización Lineal

Se han realizado ensayos en el mismo electrolito con la misma configuración de celda, pero el método ahora considera valores de potencial vs. Densidad de corriente, en sucesivos estados de equilibrio del sistema (8).

Para las probetas ensayadas se comenzó a variar potenciales y obtener valores de *i*, se fueron disminuyendo los valores de potencial en escalones de 10 mV, hasta obtener corrientes de 1 a 10 microampers (9). En la fig. 2, podemos ver el gráfico *i* vs. *V*, en cual se determina la recta de regresión, para encontrar la relación constante $V/i = R$, con este valor de resistencia de polarización, se realizan los cálculos utilizando las leyes de Faraday y considerando los tiempos de exposición, en nuestro caso el tiempo es 30 días.

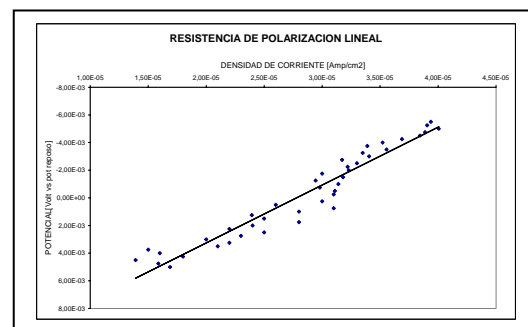


Fig.2 Polarización Lineal para películas de compuestos oxidados de cobre.

Determinada la corriente de corrosión y conociendo la densidad del cobre es sencillo calcular el espesor de material perdido por año. En las experiencias realizadas al momento se han encontrado los siguientes valores, los cuales se corresponden con la clasificaciones de mediambientes según la norma ISA utilizada determinaron. los valores calculados de espesores, están expresados en Angstrom por año.

ANÁLISIS DE PROBETAS POR POLARIZACIÓN LINEAL			
Probeta	Angstroms	promedio	clasificación
1-1	150	136	N 1
1-2	135		
1-3	128		
2-1	995	1090	N 3
2-2	1200		
2-3	1075		
3-1	2000	1893	N 3
3-2	1785		
3-3	1894		
1: recepción 2: laboratorio 3: laboratorio			

CONCLUSIONES.

- La técnica desarrollada es rápida y segura para

BIBLIOGRAFIA

- 1- Harold T. Michels, P.E. – 1998 - "MONITORING CORROSIVITY OF AIR", *Chemical Processing- USA*. – May -
- 2- Kadoum N. - 2001 - "MONITORING THE CORROSIVITY OF THE PLANT ENVIRONMENT" - *Chemical Processing – USA – February* – pág : 37-39
- 3- ISA Standard ISA-S71.04-1985, "ENVAIROMENTAL CONDITIONS FOR PROCESS MEASUREMENTS AND CONTROL SYSTEMS: AIRBORNE CONTAMINANTS".
- 4- Landing, N.J – "THE BENEFITS AND LIMITATIONS OF CORROSION COUPONS" *CorrViewInternational, LLC*. www.CorrView.com
- 5- Vassos, B. Ewing, G – 1998 – "ELECTROQUÍMICA ANALÍTICA" Ed: Limusa – México – Cap. 9.
- 6- Kane, R.D.- 2001- "CORROSION MONITORING FOR INDUSTRIAL AND PROCESS APPLICACTIONS" – *InterCorr International, Inc.* <http://www.intercorr.com>.
- 7- Coeuret, F. Costa Lopez J. 1992. "INTRODUCCIÓN A LA INGENIERÍA ELECTROQUÍMICA".- Ed Reverte -España.
- 8- ASTM G 59-97 - 2003 - "STANDARD TEST METHOD FOR CONDUCTING POTENTIODYNAMIC POLARIZATION RESISTANCE MEASUREMENTS".
- 9- ASTM G 96 – 90 – 2001 – "STANDARD GUIDE FOR ON-LINE MONITORING OF CORROSION IN PLANT EQUIPMENT (ELECTRICAL AND ELECTROCHEMICAL METHODS)

la medida y caracterización de películas de cobre, y determinación de agentes agresivos.

- El tiempo de exposición de probetas es 3 a 4 veces menor que para el método gravimétrico.

- El monitoreo se realiza utilizando probetas expuestas por periodos de tiempo, que no miden el efecto puntual, sino la integración de la situación global en el tiempo de exposición, por lo que se debe observar la no ocurrencia de escapes de gases, vapores, humos y otro reactivo cualquiera que podría sobrevalorar la medida.

- El método destaca la rapidez de obtención de los datos del monitoreo, la seguridad y exactitud sobre los métodos gravimétricos y por la identificación de las especies contaminantes.

- Para algunas especies, es necesario utilizar otras probetas de mayor reactividad (ej. para Cl⁻, Ag⁺), a fin de asegurar la captación total de la especie, pero el método no varía, será necesario utilizar otros electrolitos y ensayar tiempos y densidades.

- Es importante concienciar a Empresarios y Organismos estatales de control, sobre su utilización en el control de agresividad y corrosividad de medioambientes Industriales.