

T
620.1
MONd



ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA

**“ DETERMINACION DE LA RAPIDEZ DE DEPOSICION DE CLORUROS
POR EL METODO DEL MECHERO HUMEDO ”**

PROYECTO DE GRADO

Previo a la Obtención del Título de

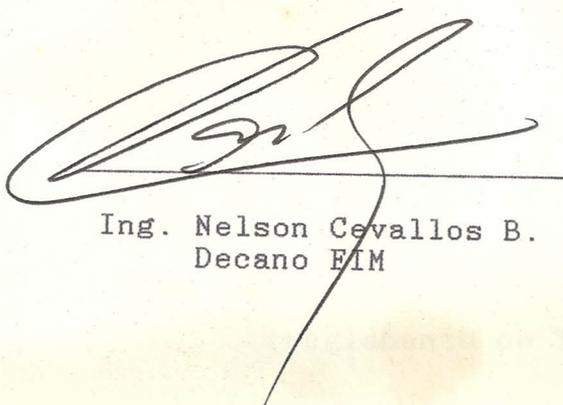
INGENIERO MECANICO

PRESENTADO POR:

Carlos Julio Monge Valverde

GUAYAQUIL - ECUADOR

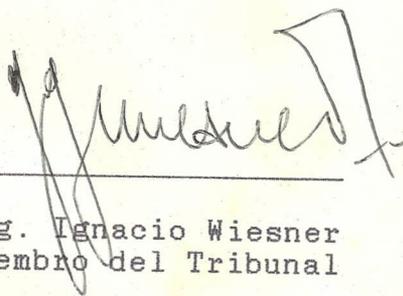
1990



Ing. Nelson Cevallos B.
Decano EIM



Ing. Julian Peña E.
Director del Tópico



Ing. Ignacio Wiesner
Miembro del Tribunal



Ing. Jaime Barrera
Miembro del Tribunal

DECLARACION EXPRESA

"La responsabilidad por los hechos, ideas y doctrinas expuestos en este Proyecto de Grado, me corresponden exclusivamente; y el patrimonio intelectual del mismo, a la ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DEL LITORAL ".

(Reglamento de Tópico de Graduación)

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and flourishes, positioned above a horizontal line.

CARLOS JULIO MONGE VALVERDE

DEDICATORIA

- A mi madre
- A mi padre
- A mis hermanas

AGRADECIMIENTO

- A Dios
- A mis padres, por su entrega permanente.
- Al Ing. Julián Peña, por su asesoramiento.
- Al Dr. Sebastián Feliú
- Al CICYT, por el financiamiento del proyecto
- Al Ing. Francisco Torres
- A la Dra. Teresa Parra
- Al Ing. Angel Chang
- A todos mis amigos que hicieron posible la culminación de este trabajo.

RESUMEN

Por mucho tiempo se han desarrollado estudios para determinar la influencia del medio atmosférico en la corrosión de los metales, por medio de ensayos a escala de laboratorio u otros en el campo; es decir, al aire libre. Este último tipo de ensayo es enfocado en el presente trabajo, específicamente el **Método del Mechero Húmedo** para la determinación de la rapidez de deposición de cloruros. El muestreo del experimento se realizó en la Base Naval de Salinas (atmósfera marina) y en el Campus Politécnico (atmósfera rural).

En el primer capítulo, se expone el comportamiento del cloruro como polucionante atmosférico, su influencia en los metales más utilizados (acero dulce, cobre, aluminio, cinc); se presenta además la técnica de captación y los métodos para analizar la concentración de las muestras expuestas.

Todo el proceso de experimentación está detallado en el segundo capítulo, paso a paso, desde la metodología utilizada en el muestreo hasta la tabla de datos y resultados obtenidos, pasando por los procedimientos de los métodos de captación y análisis de concentración con los que se trabaja. En la metodología de muestreo se enfoca las variables experimentales, los factores

meteorológicos incidentes y la selección del sitio de prueba.

El capítulo final trata exclusivamente de la evaluación de los resultados obtenidos. Por medio de un análisis estadístico, se determina una ecuación de comportamiento de la rapidez de deposición de cloruros con respecto a la distancia al mar; esto se logra realizando una regresión con estas dos variables. Para la atmósfera marina, se realizan comparaciones objetivas con datos de otras fuentes semejantes en distintos lugares y además se analiza la influencia de los factores meteorológicos, topográficos y experimentales en el nivel de agresividad atmosférica.

INDICE GENERAL

	Pag.
RESUMEN	I
INDICE GENERAL	III
INDICE DE FIGURAS	IV
INDICE DE TABLAS	V
INTRODUCCION	VI
CAPITULO I	1
EL CLORURO COMO AGENTE POLUCIONANTE	1
1.1 Influencia en la corrosividad atmosférica	1
1.2 Técnicas de captación	8
1.3 Métodos para analizar la concentración	14
CAPITULO II	21
EXPERIMENTACION	21
2.1 Metodología de muestreo	21
2.2 Procedimiento	32
2.3 Tabla de datos y resultados	42
CAPITULO III	44
Evaluación y análisis	44
3.1 Análisis estadísticos	44
3.2 Análisis de resultados	46
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	54
APENDICE	59
BIBLIOGRAFIA	62

INDICE DE FIGURAS

No	Descripción	Pag.
1	Corrosión del acero vs. salinidad	5
2	Aparato de prueba	10
3	Percha de exposición	11
4	Dispositivo Hache para la captación de cloruros en atmosferas marinas	12
5	Situación geográfica de la atmósfera marina	22
6	Vista de la atmósfera marina experimentada	22
7	Vista de la atmósfera rural	23
8	Velocidad de corrosión vs. H.R.	28
9	Corrosión del acero con NaCl	30
10	Enumeración del mechero	35
11	Mechero en posición de exposición	35
12	Remoción de muestra	36
13	Filtración de muestra	37
14	Adición del indicador (cromato de potasio).....	38
15	Titulación de la muestra	39
16	Salinidad y velocidad de corrosión	48
17	Salinidad en la atmósfera marina	50
18	Curva de regresión de datos	52
19	Variación de la H.R. en los meses del año.....	53

INDICE DE TABLAS

No	Descripción	Pag.
I	Resultados anuales de corrosión atmosférica del Cinc en Nigeria. Influencia del contenido salino..	4
II	Velocidades de corrosión en atmósferas de distinto contenido salino.....	6
III	Corrosión del acero para diferentes condiciones de humedad.....	31
IV	Datos y resultados de la atmósfera rural.....	42
V	Datos y resultados de la atmósfera marina.....	43
VI	Valores de regresión de parábola de mínimos cuadrados.....	45
VII	Salinidad en la atmósfera marina de Digha.....	47

en la posible realización de un mapa de niveles de agresividad en el litoral ecuatoriano, como ayuda para el proyecto MICAT (Mapa Iberoamericano de Corrosividad Atmosférica). En la Base Naval de Salinas (atmósfera marina) y en el Campus Politécnico (atmósfera rural), quedan implementados perchas de exposición para futuras experimentaciones.

CAPITULO I

EL CLORURO COMO AGENTE POLUCIONANTE.

1.1 INFLUENCIA DEL CLORURO EN LA CORROSIVIDAD ATMOSFERICA.

GENERALIDADES.

Los cloruros pueden dar lugar a productos de corrosión solubles como por ejemplo, el cloruro de hierro en lugar de productos escasamente solubles como el hidróxido de sodio; por lo que el depósito de partículas salinas sobre cualquier superficie metálica acelera una corrosión siempre y cuando se formen los productos de corrosión. Para que se formen éstos, es necesario que la superficie metálica este humedecida, así que la humedad relativa del medio ambiente es el factor atmosférico primordial que influye en la corrosión de la superficie expuesta; este factor se lo analiza en el segundo capítulo.

Hay que recordar, donde se encuentra en mayor cantidad este polucionante es en la atmósfera marina, debido a que la fuente esencial lo constituyen las sales en suspensión en las partículas de agua salada. que son

llevadas por las corrientes de aire sobre los mares, océanos y masas de aguas saladas hacia las playas y lugares aledaños a éstas; convirtiendo así toda esta zona en un sector altamente corrosivo. A medida que se penetra tierra adentro, el contenido salino de la atmósfera decae rápidamente. Este comportamiento se lo analiza en un medio atmosférico marino de la península.

Según AMBLER & BAIN, son únicamente las partículas de sal y gotitas salinas de tamaño superior a 10 micras las que, depositándose sobre la superficie metálica, origina la corrosión. En todos los ambientes marinos se establece una relación directa entre corrosión y contenido salino; así se encuentra que los meses menos corrosivos coinciden con los de lluvia intensa, en los que la salinidad desciende debido a la acción del lavado de aquella (5).

Delimitar una atmósfera marina no solo depende de la distancia con respecto al mar o fuente salina, sino de otros parámetros como la topografía del terreno, el oleaje, la intensidad y dirección de los vientos, entre otros. Así se han comprobado discrepancias de altas velocidades de corrosión junto a un rompiente, y en otros puntos,

también a orillas del mar, si bien de aguas mas calmadas, la corrosión no pasa de moderada.

Se ha determinado que la corrosión del acero, zinc y cobre varían inversamente con la distancia al mar durante los meses de alta salinidad, mientras que este efecto no se cumple en los meses de pequeña salinidad. (6)

La influencia del cloruro también varía según la altura en donde se encuentre la superficie expuesta; por ejemplo probetas situadas en la playa a una altura de 5 m. presenta velocidades de corrosión vez y media superiores a las colocadas a ras del suelo (7); y a una altura superior a los 14 m decrece nuevamente la salinidad de la atmósfera, así la corrosión del acero y del cinc disminuye en un 15% al 25%. (6)

INFLUENCIA DE LA CONTAMINACION POR CLORUROS EN LA CORROSION DE LOS METALES.-

Acero Dulce: La corrosión se incrementa de modo casi proporcional a la salinidad en un amplio intervalo de niveles de contaminación marina. Salinidades de hasta 30 mg/m² día influye poco en la velocidad de corrosión, pero a partir de 100 - 200 mg/m² día el efecto es muy grande, se podría

multiplicar hasta por 100 en casos extremos.

La fig. No.1 tomada del trabajo de Ambler & Bain (1955), plantea una relación de tipo lineal entre ambas variables.

Cinc: Sobre este, existe poco o casi nada de información. Unos datos obtenidos en Nigeria, nos dan una idea de la influencia de los cloruros sobre el cinc, según estos, la velocidad de corrosión aumenta con rapidez de la misma forma que la contaminación salina del aire al acercarse a la orilla del mar. La Tabla I muestra datos obtenidos en Nigeria, que dan una idea de la influencia de la contaminación por cloruros en la corrosión del cinc.

TABLA I
RESULTADOS ANUALES DE CORROSION ATMOSFERICA DEL
CINC EN NIGERIA. INFLUENCIA DEL CONTENIDO
SALINO.

LUGAR	DIST. AL MAR (m)	CONTENIDO SALINO DEL AIRE (mgNaCl/m ² .dia)	VELOCIDAD DE CORROSION (um/año)
Lighthouse Beach	46	1110	38.7
Lighthouse Beach	183	310	14.6
Lighthouse Beach	366	80	2.8
East Male	1189	20	0.5
Port Harcourt	40000	--	0.5
Port Harcourt	60000	--	0.8

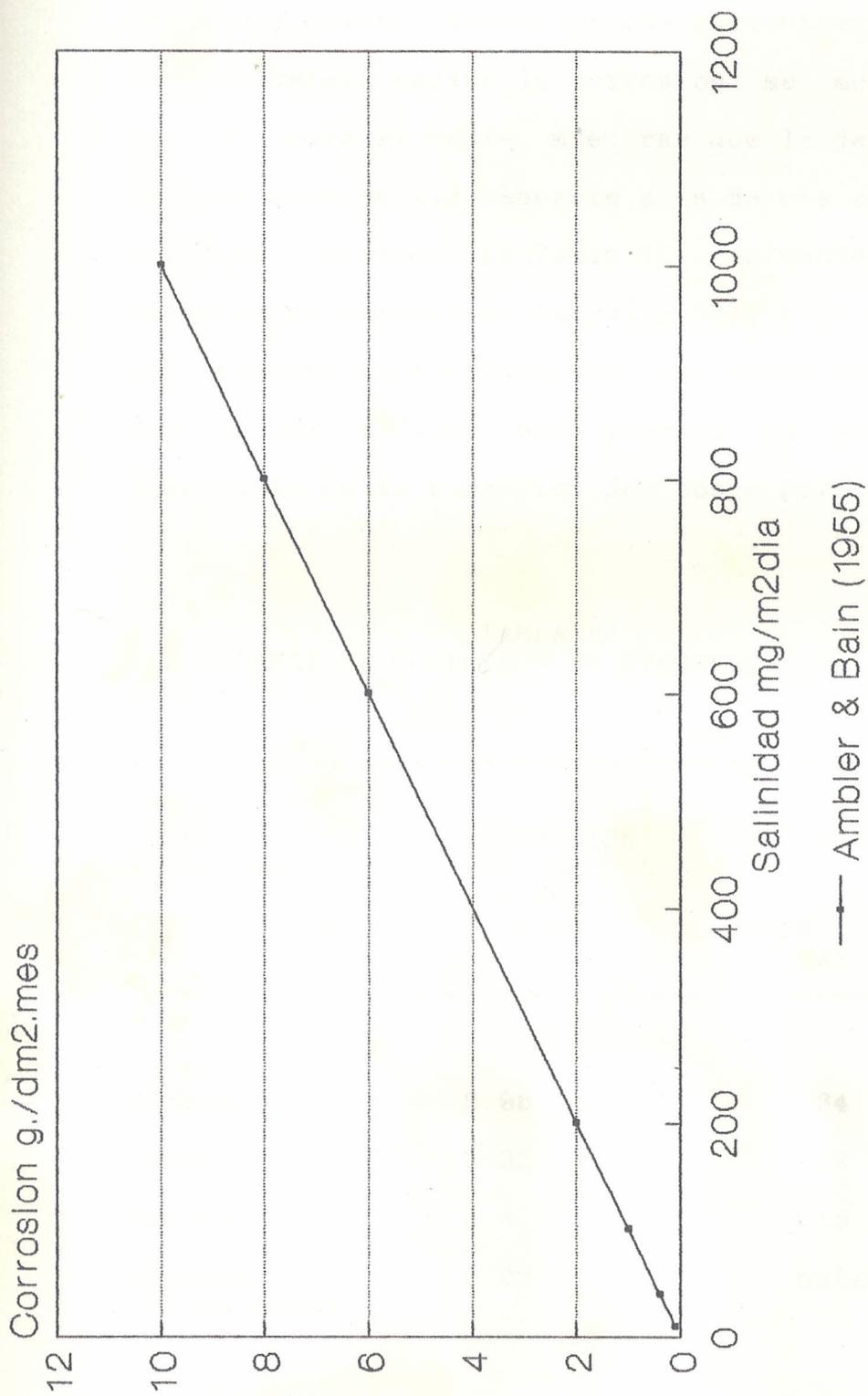


Fig.1 CORROSION DEL ACERO vs. SALINIDAD

COBRE Y ALUMINIO: Según Berukshtis y Klark (8), el cobre y el aluminio serían los metales más sensibles a la presencia del ión cloruro que el acero dulce. Estos autores encuentran que en una atmósfera marina la corrosión se multiplica por 3.7 para el cobre, mientras que la del acero lo hace solo en 1.2 respecto a la de una atmósfera rural del interior. La Tabla II, confeccionada con datos de un trabajo de Sanyal y Col. (9), descubre que niveles de contaminación del orden de 300 a 600 mg de NaCl/m² día provoca un importante incremento en la corrosión del cobre puro.

TABLA II
VELOCIDADES DE CORROSION EN ATMOSFERAS DE DISTINTO
CONTENIDO SALINO (5).

LUGAR DE EXPOSICION (en la India)	CORROSION AL CABO DE 1 AÑO (um)	SALINIDAD	
		(mgNaCl/m ² .día) MAX.	MIN.
Bombay	0.98	34	16
Cochin	0.92	19	8
Balasore	3.8	615	60
Jodhpur (Clima seco)	0.36	nula	nula

1.2

TECNICAS DE CAPTACION

Método del Mechero Húmedo

El método es simple, se basa en determinar la velocidad de depósito de sal sobre una superficie cilíndrica, conseguida enrollando alrededor de un tubo de vidrio una tira de gasa, cuyos extremos se mantienen sumergidos en agua dentro de un frasco. Fue experimentado por primera vez por Ambler y Bain en el año de 1955 y a partir de entonces el mechero húmedo se ha utilizado en múltiples ocasiones.

Esta técnica de captación es ventajosa, ya que se adapta a tiempos de exposición de larga duración (un mes por lo general) y además los datos obtenidos se refieren a la cantidad de sal depositada sobre la unidad de superficie, datos más apropiados en relación con el proceso de corrosión que el contenido salino por unidad de volumen de aire.

El principio de la técnica, consiste en que una superficie textil húmeda protegida de la lluvia con una área conocida es expuesta durante un tiempo específico. La cantidad de cloruro depositado en ésta área es determinado

por análisis químico. De los resultados del análisis, la rapidez de deposición es calculada en unidades de mg. Cl./m^2 día

Aparato de prueba.

El mechero húmedo esta formado de una mecha insertada dentro de una botella; la cual consiste en un núcleo central de barra de material inerte de 25 mm. de diámetro, sobre la cual es estirada una capa doble de gasa quirúrgica tubular. La superficie de la mecha expuesta a la atmósfera es de 100 cm^2 ., lo cual corresponde a una longitud de la mecha de aproximadamente 120 mm. El área expuesta es exactamente conocida.

Un extremo de la barra es colocada dentro de un tapón de caucho. El tapón tiene dos agujeros adicionales a través de los cuales pasan los extremos libres de la gasa si esta es tubular; los extremos libres son cortados para que los 120 mm. sean dejados. Los filos de los agujeros son conformados como un embudo para que el líquido corra abajo hacia la gasa, drenando a través del tapón. como se muestra en la fig. No.2.

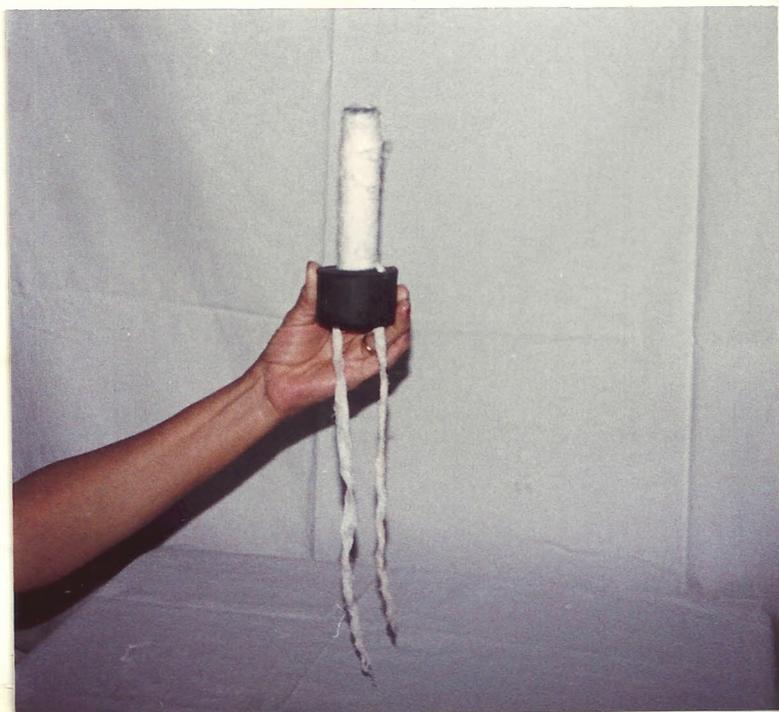


Fig. No2. Aparato de prueba.

Los extremos libres de la gasa deben ser lo suficientemente largos para alcanzar el fondo de la botella. El tapón es insertado dentro del cuello de una botella de polietano u otro material inerte con un volumen de 0.5 dm^3 . La botella contiene 200 cm^3 de solución de aguaglicerol con ácido octánico añadido para prevenir la formación de hongos, tal como el "Aspergillus niger". La solución es hecha mezclando 200 cm^3 de glicerol $\text{CHOH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ con agua destilada a un volumen de 1000 cm^3 . A la solución son añadidas 20 gotas de ácido

octánico $C_8H_{16}O_2$.

Percha de exposición

El mechero húmedo es expuesto sobre una percha bajo el centro de un techo como se muestra en la fig. N.º.3. El techo es de 500 x 500 mm de dimensión y de un material inerte y opaco.

La botella es colocada de tal modo que la distancia del techo al tope de la mecha sea de 200 mm. Deberá estar centrada con relación al techo. La distancia entre la botella y el nivel del suelo es de por lo menos un metro. El mechero tendrá un aspecto abierto hacia el mar u otra fuente de cloruro.



Fig. N.º.3 Percha de exposición.

Otras técnicas

Además del método del mechero húmedo, existe el método de Hache y Barriety (1964) (11), el cual consiste en determinar la cantidad de cloruros depositados sobre placas metálicas de diseño especial, expuestas a la atmósfera. Los cloruros acumulados sobre estas placas son arrastrados por el agua de lluvia y/o con la ayuda de agua destilada hacia un colector en conexión con la placa, y luego analizados; como se muestra en la fig. N^o. 4.

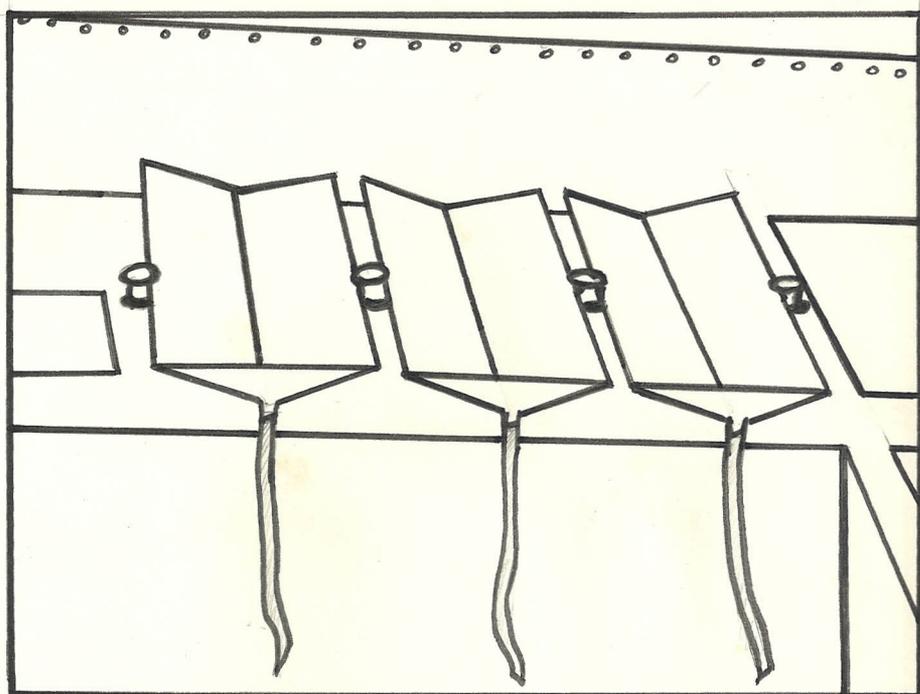


Fig. N^o4. Dispositivo Hache para la captación de cloruros en atmósferas marinas.

Otro método es el de Foran y col. (1958) (12), el cual sugiere la posibilidad de llegar a una medida de la salinidad atmosférica simplemente determinando la cantidad de cloruros disueltos en el agua de lluvia que se recoge en los pluviómetros.

1.3

METODOS PARA ANALIZAR LA CONCENTRACION

Para la realización del análisis químico de las muestras obtenidas a través de la exposición de las distintas mechas húmedas se pueden utilizar tres métodos:

- Titración Mercurimétrica
- Titración de Nitrato de Plata
- Colorimétrico

METODO DE TITRACION MERCURIMETRICA**Principio**

La cantidad de cloruro en una muestra, es determinada por titración mercurimétrica en presencia del indicador de mezcla difenol / carbazone y bromofenol azul. La culminación de la titración es indicada por la formación de un complejo azul-violeta de difenol-carbazone mercuríco en el intervalo de 2.3 - 2.8 pH.

Técnica.

- Se usa un volumen de muestra tal que contenga no mas de 20 mg. de ión cloruro;

luego la muestra se diluye con agua aproximadamente a 50 ml. de volumen si es necesario.

- Si el volumen de la muestra contiene menos que 2.5 mg. de ión cloruro, la titración será llevada a cabo usando la solución 0.0141 N de nitrato de plata $[\text{HG}(\text{NO}_3)_2]$.
- Se determina un indicador en blanco sobre 50 ml. de agua libre de cloruro, aplicando el mismo procedimiento para la muestra.
- Se añade 5 a 10 gotas de solución mezcla indicadora, y se agita el frasco.
- Si un color azul violeta o rojo se desarrolla, se añade HNO_3 goteando hasta que el color cambie a amarillo.
- Se añade 1 ml. en exceso de ácido.
- Si un color amarillo o naranja se forma inmediatamente en la adición del indicador; desarrolle el color azul-

violeta añadiendo NaOH (10 g./l); luego se añade HNO_3 goteando hasta que el color cambie a amarillo y además se añade 1 ml. de ácido en exceso.

- Se titula la solución con 0.025 N de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ hasta un color azul violeta, y que este persista en toda la solución.
- Se anota los mililitros de solución añadida de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Precisión.

La precisión de este método puede ser expresada como:

$$St = 0.023 X + 0.43 \quad \text{Ec. (1)}$$

$$So = 0.002 X + 0.46 \quad \text{Ec. (2)}$$

donde:

St = Precisión total, mg/l (ppm)

So = Precisión del operador, mg/l (ppm)

X = Concentración de iones cloruros determinados.

METODO DE TITRACION DE NITRATO DE PLATA

Principio.

Agua ajustada a 8.3 pH es titulada con solución de nitrato de plata en la presencia de indicador de cromato de potasio. El punto final es indicado por la persistencia del color rosado o del rojo ladrillo plateado del cromato.

Técnica.

- Se vierte 50 ml. o menos de la muestra, conteniendo no más de 20 o menos que 0.25 mg de ión cloruro, dentro de una caserola.
- Se diluye aproximadamente 50 ml con agua, si es necesario.
- Se ajusta el pH al punto final de la fenolftaleina (pH 8.3), usando H_2SO_4 (1+19) o solución NaOH (10g./l.).
- Se añade aproximadamente 1 ml. de solución indicadora de cromato de potasio y se mezcla.
- Se adiciona solución $AgNO_3$ goteando desde una bureta de 25 ml. hasta que se

persista un color rojo-ladrillo (o rosado) por toda la muestra cuando esté iluminada con luz amarilla o vista con gafas amarillas.

- Se repite el procedimiento anterior, usando exactamente una mitad a lo mucho de la muestra original, diluida a 50 ml. con agua libre de sal; si ión sulfito está presente, se añade 0.5 ml. de H_2O_2 a las muestras descritas y se mezcla por un minuto. Se ajusta el pH y se procede igual.

Precisión

La precisión de este método esta dado por las siguientes ecuaciones:

$$St = 0.013X + 0.74 \quad (3)$$

$$So = 0.010X + 0.62 \quad (4)$$

donde

St = Precisión total, mg/l (ppm)

So = Precisión del operador, mg/l (ppm)

X = Concentración de iones cloruros determinados.

METODO COLORIMETRICO.

Principio.

Soluciones de sulfato férrico de amonio y thiocianato mercúrico son añadidas a la muestra. El ión cloruro reacciona con el último para producir ión thiocianato, el cual se combina con el ión férrico para formar thiocianato férrico rojo. La intensidad del color, la cual es proporcional a la concentración del ión cloruro es medida fotométricamente a una longitud de onda de 463 n.m., o por comparación visual con solución normal.

Técnica.

- Se transfiere 25 ml. de muestra a un cilindro de vidrio y se añade sucesivamente 5 ml. de solución alumbre férrica y 2.5 ml. de solución thiocianato mercúrica.

- Se mezcla enteramente y se le permite asentar por 10 minutos.

- Se mide la intensidad del color formado,

por comparación con las referencias normalizadas apropiadas en tubos Nessler o por un fotómetro escogido para cubrir el rango deseado.

- Se ajusta el encerador del fotómetro usando 25 ml. de agua libre de sales.

Precisión.

La precisión de este método esta representado como sigue:

$$St = 0.056 X - 0.002 \quad \text{Ec. (5)}$$

$$So = 0.010 X + 0.021 \quad \text{Ec. (6)}$$

donde:

St = Precisión total, mg/l (ppm)

So = Precisión del operador, mg/l (ppm)

X = Concentración de iones cloruros determinados.

CAPITULO II

EXPERIMENTACION

2.1 METODOLOGIA DE MUESTREO

Para tener una idea clara sobre la importancia que tiene el muestreo, se debe considerar que todo el éxito de la experimentación es fruto de un muestreo bien realizado. Los puntos más importantes en la metodología de muestreo se los puede condensar en tres:

- Selección del sitio de prueba
- Variables experimentales
- Factores meteorológicos

SELECCION DEL SITIO DE PRUEBA

Atmósfera marina.

Se selecciona el sitio de prueba, de acuerdo al análisis al que se quiere llegar; así, para estudiar una atmósfera marina se escogió la Base Naval en la ciudad de Salinas por tener una situación geográfica estratégica, si vemos en la fig. Nq5 y Nq6, es fácil darse cuenta que esta rodeada por el mar por ser una península pronunciada.

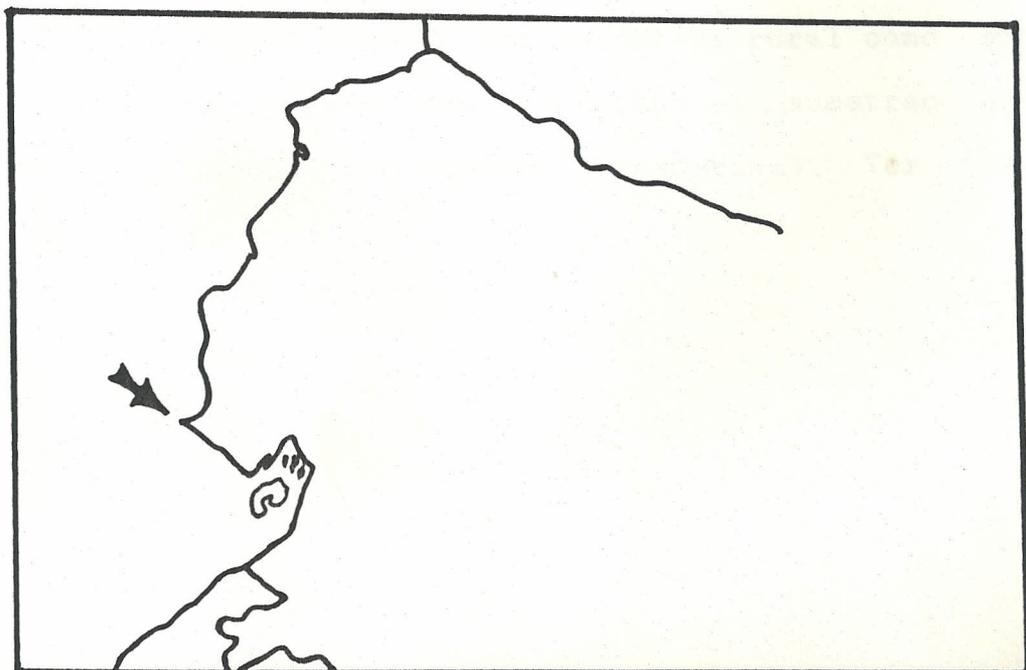


Fig. Nq 5. Situación geográfica de la atmósfera marina.



Fig. Nq 6. Vista de la atmósfera marina experimentada.

Para poder realizar comparaciones objetivas se eligió también una atmósfera rural como sitio de prueba, así se efectuó el muestreo en el Campus Politécnico (Prosperina). Ver fig. No.7



Fig. No 7. Vista de la atmósfera rural experimentada

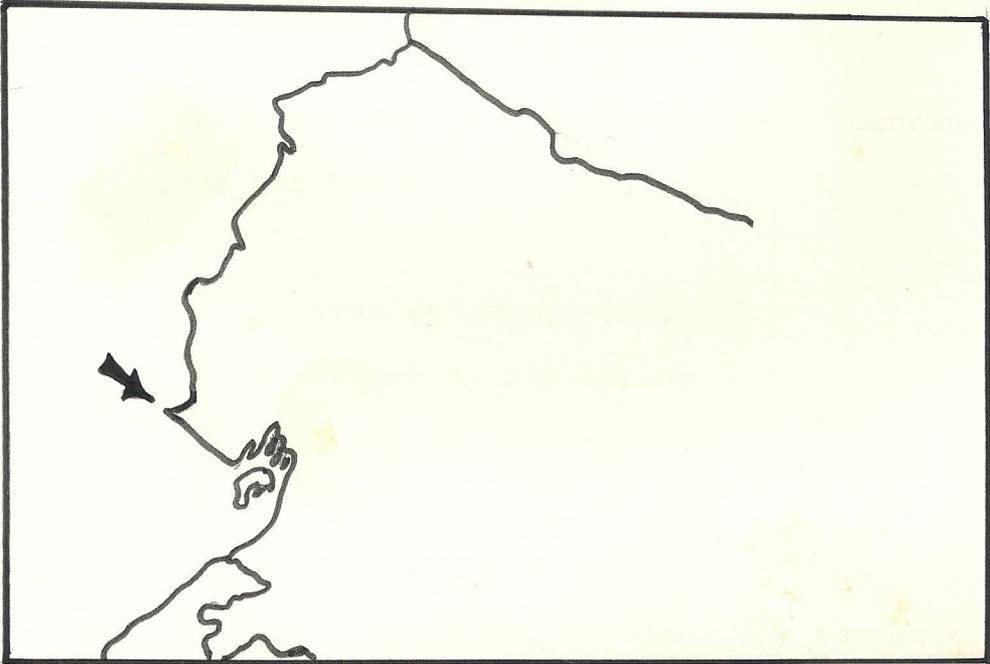


Fig. No 5. Situación geográfica de la atmósfera marina.



Fig. No 6. Vista de la atmósfera marina experimentada.

VARIABLES EXPERIMENTALES

Fundamentalmente, solo se pueden considerar tres variables:

- El área de exposición.
- El tiempo de exposición
- El lugar de exposición.

El área de exposición es el área cilíndrica de gasa quirúrgica que se encuentra expuesta al medio ambiente, y esta varía de acuerdo a la altura que se le da al cilindro, así para nuestra experimentación se usa una altura de 120 mm.

El tiempo de exposición es el tiempo comprendido entre la colocación y extracción del mechero en su respectiva percha de exposición; así puede ser tomado en días, meses o años. En este caso se toma como unidad el día.

El lugar de exposición no se debe confundir con el sitio de prueba, ya que está definido según una distancia con respecto a algo, en este caso al mar, que es nuestro parámetro base para medir el comportamiento de

salinidad, a medida que el mechero se acerca a este o se aleja del mismo. Para esta experimentación, el lugar de exposición varía en 20 m. por cada percha de exposición, y la primera percha esta a 20 m. del mar.

FACTORES METEOROLOGICOS

Los factores meteorológicos son también variables, pero en este caso incontrolables, por lo que el nivel de agresividad corrosivo de una atmósfera es función de éstos. Entre los factores más influyentes se tiene la intensidad y dirección del viento, la estabilidad atmosférica, la precipitación y la humedad relativa.

La dirección del viento incide en que las partículas salinas sean acarreadas hacia la playa o mar adentro y la intensidad del mismo en la cantidad de polucionante que sea trasladado y hasta que punto, por lo que fuertes vientos arrastrarian masas a largas distancias y vientos ligeros lo contrario. Siempre se debe considerar que la topografía del terreno alteraría la influencia de la dirección e intensidad del viento.

La estabilidad atmosférica es un factor dependiente de los perfiles de temperatura ambiental, de las ráfagas y esfuerzos de empuje del viento; ésta ocurre en variaciones periódicas y aleatorias. Se da generalmente en mayor grado antes del amanecer y alrededor de la media tarde se produce la llamada inestabilidad atmosférica. La estabilidad ocurre más a menudo en el invierno y la inestabilidad durante el verano.

Por precipitación se entiende, a todo fenómeno que presente visiblemente agua, así puede ser lluvia, rocío, niebla, etc. Toda precipitación determina la presencia de las llamadas capas de humedad sobre la superficie metálica, las cuales constituirán el medio electrolítico para que se produzca la corrosión.

La humedad relativa (H.R.) se la define como la relación porcentual entre la presión parcial de vapor de agua en el aire (P_{H_2O}) y la presión de saturación del aire en vapor de agua (P_s) a la misma temperatura, así:

$$H.R. = 100 \times P_{H_2O} / P_s \quad \text{Ec. (7)}$$

En una atmósfera polucionada, la humedad relativa incrementa notablemente la velocidad de corrosión de los metales, más aún en una forma pronunciada al llegar la atmósfera a 60 - 70% H.R.

Barton y Bartonova (13) presentan una relación de la velocidad de corrosión del hierro en función de la H.R.. Así, la fórmula es la siguiente:

$$V_{c_x} = V_{c_{100}} \left(\frac{H_x H_c}{H_{100} - H_c} \right)^2 \quad \text{Ec. (8)}$$

donde:

V_{c_x} = velocidad de oxidación a una HR por encima de la crítica.

$V_{c_{100}}$ = velocidad de corrosión al 100% de HR.

H_x = HR ambiental

H_c = valor de la humedad crítica (humedad que una vez sobrepasa provoca una notable aceleración del proceso de corrosión).

Conforme dicha expresión, la velocidad de corrosión debería aumentar de modo acelerado con la HR. Fig N^o 8.

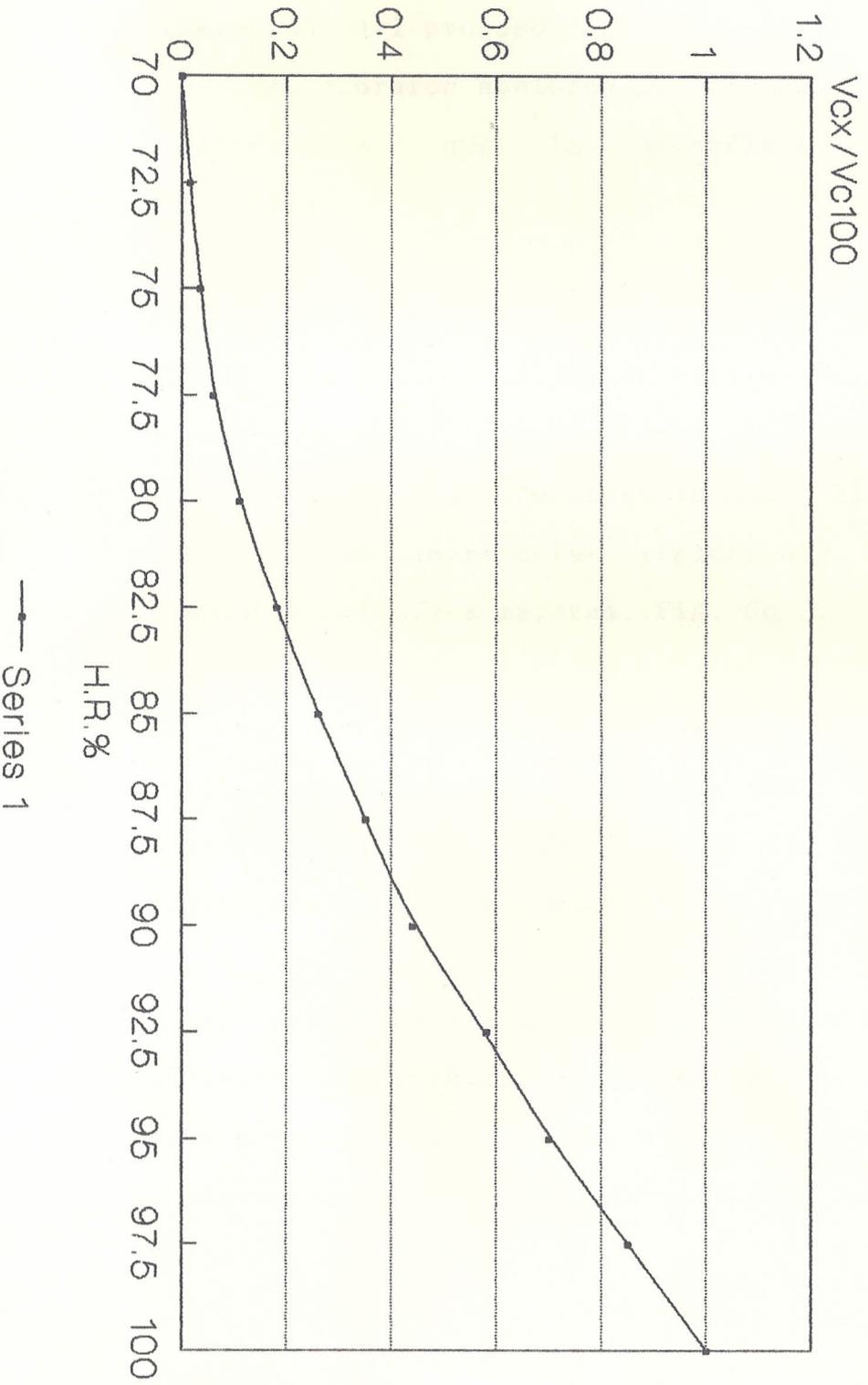


Fig.8 VELOCIDAD DE CORROSION VS. H.R.

La presencia de constituyentes solubles como los cloruros sobre la superficie metálica disminuye el nivel de H.R. necesaria para la agravación del proceso corrosivo; pero para que los cloruros aceleren la corrosión, es indispensable que la superficie este humedecida.

Un estudio realizado por Preston y Sanyal (1956), en una superficie de hierro bajo un deposito de sal muestra que la corrosión se empieza a apreciar cuando la H.R. llega a 70%, y se incrementa rápidamente para humedades relativas mayores. Fig. No 9.

El valor de la humedad relativa a partir del cual la sal comienza a absorber agua de la atmósfera (higroscopicidad) parece ser crítico desde el punto de vista de la corrosión.

Datos sobre corrosión medida en atmósferas naturales de aproximadamente misma salinidad pero muy diferentes a H.R., ofrece una visión cuantitativa sobre el efecto de ésta en la práctica. Tabla III

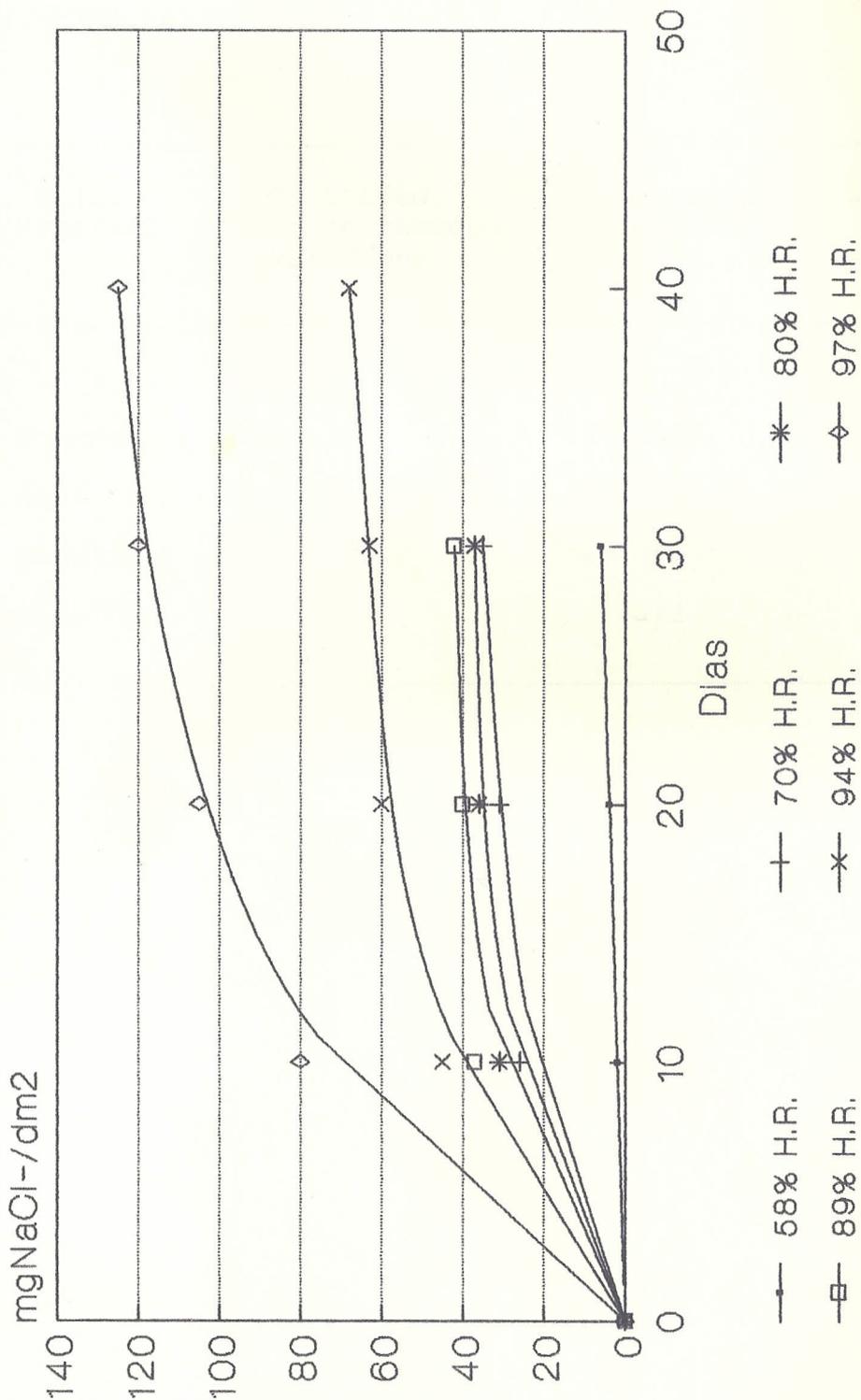


Fig.9 CORROSION DEL ACERO CON NaCl

TABLA III

CORROSION DEL ACERO PARA DIFERENTES CONDICIONES DE HUMEDAD (5)

Lugar (Nigeria)	Salinidad (mechero humedo) mg/m ² /mes	HR media aproximada %	Corrosion g/dm ² /mes
Oshodi	22	80	0.55
Kano	21	50	0.03
Nkpoku	8	86.1	0.1
Makurdi	13	72	0.04

2.2

PROCEDIMIENTO

CONSTRUCCION DEL MECHERO HUMEDO Y PERCHA DE EXPOSICION.

Los componentes del mechero son:

- Tapón de caucho
- Barra o tubo de PVC
- Botella de exposición
- Gasa quirúrgica

El tapón de caucho es cónico para un buen ajuste, de 60 mm. de diámetro en el borde inferior y 63 mm. en el superior. Tiene una altura de 40 mm., y posee un agujero central de 24 mm. de diámetro y 30 mm. de profundidad; a los lados dos agujeros conicos de 7 mm. de diámetros en el borde inferior y 9 mm. en el superior.

La barra es de tubo PVC maquinada a 25 mm. de diametro, en los extremos esta taponada por madera y tiene una altura de 150 mm.

La botella de exposición es un frasco de vidrio de 500 cm³ de capacidad que tiene una altura de 127 mm., un diámetro de 82.5 mm. y posee tapa roscada para un cierre hermético.

La gasa quirúrgica tiene un ancho de 35 mm. y una longitud promedio de 2.75 m.

Para la construcción del mechero, se introduce la barra dentro del agujero del tapón, luego se enrolla la gasa quirúrgica alrededor de la barra cubriéndola en su totalidad con una capa doble y se inserta los extremos libres de la gasa por los agujeros cónicos del tapón que servirán de embudos. Los extremos deben llegar al fondo de la botella al insertarse el tapón dentro de la botella. Ver fig. N^o 2.

Los componentes de la percha de exposición son:

- Techo
- Soporte de la botella
- Puntal de la percha

El puntal de percha tiene 2 m. de longitud. El soporte de la botella tiene 35 cm. de longitud y además una caja de plywood de 8.5 cm. de lado. El techo es de plywood de 6 mm de espesor y de 500 x 500 mm.

El techo se lo coloca en un extremo del puntal y el soporte a 50 cm del techo clavados en el puntal; para una buena sujeción se utiliza un

expuesta de la mecha al valor deseado,



Fig. N^o10. Enumeración del mechero.



Fig. N^o11. Mechero en posición de exposición

- Se remoja la mecha de la botella y los extremos libres con agua destilada; por último se coloca el mechero en posición de exposición, de acuerdo a fig. N^o11.

- PARA
- Se extrae la muestra. Ver fig. N^o12. Luego se debe lavar hacia abajo la mecha con por lo menos 200 cm³ de agua destilada, asegurando que el lavado corra a través de los agujeros de drenaje en el tapón y desde allí dentro de la botella, luego se atornilla la tapa fuertemente sobre la botella que ha sido removida, para que quede herméticamente cerrada.



Fig. 12 Remoción de muestra.

- Se marca claramente la botella con el nombre del sitio de prueba, localización, fecha de exposición y fecha de remoción.

PROCEDIMIENTO PARA EL ANALISIS DE CONCENTRACION

El método utilizado para esta experimentación es el de titración de nitrato de plata. Los pasos son los siguientes:

- Se filtra cada muestra para sacar las impurezas que se forman por el tiempo de almacenamiento de la misma. Ver fig. N°13.



Fig. N°13. Filtración de muestra.

- Se procede a tantear el contenido de cloruro de una de las muestras, determinando el contenido con que se debe trabajar.
- Se coloca 0.5 ml. de cromato de potasio como indicador. Ver fig. N^o14.

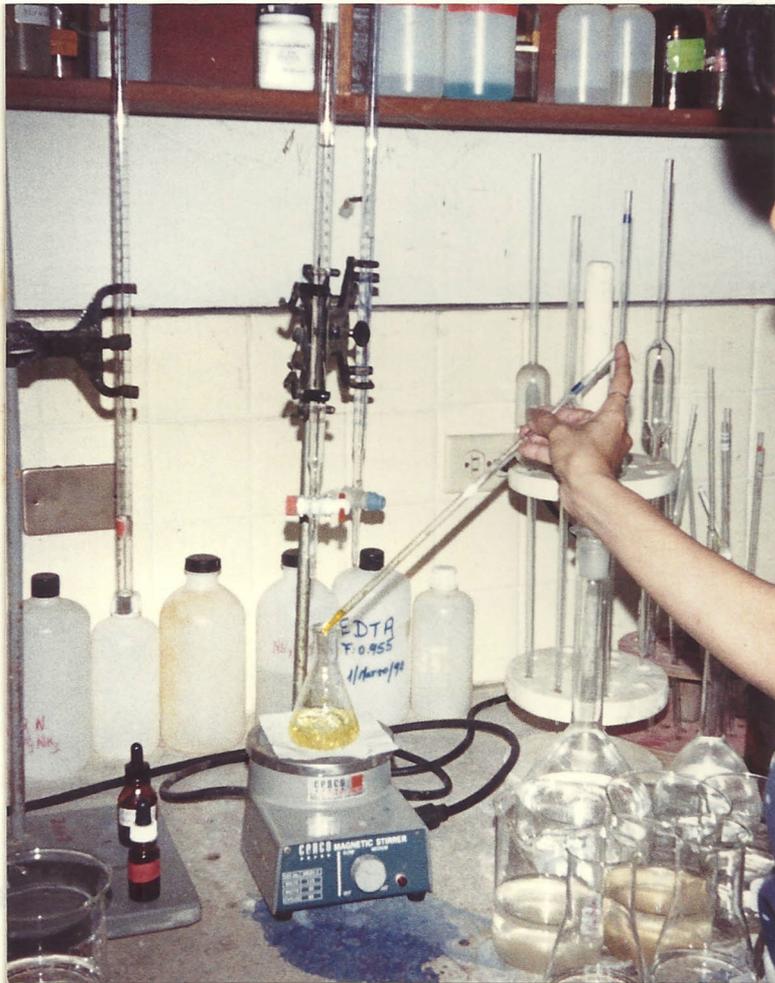


Fig. N^o 14. Adición del indicador (cromato de potasio).

- Se coloca el vaso de precipitación en un agitador y se procede a titular la muestra con una solución normal de nitrato de plata 0.01N, hasta que se forme en la muestra un color rojo ladrillo plateado del cromato. Ver fig. No15.



Fig. No15. Titulación de la muestra.

- Se anota la cantidad de nitrato de plata utilizado para la titración y la cantidad de muestra empleada.

CALCULO DE LA RAZON DE DEPOSICION

La fórmula a emplear para la determinación de la concentración de cloruros en la muestra está dado en la ecuación (9).

$$\frac{g(Cl)}{l} = \frac{ml \text{ NO3Ag} \times N \text{ NO3Ag} \times 0.0355 \times 1000}{ml \text{ de muestra}}$$

Ec.(9)

Una vez obtenido el valor de la concentración de cloruro, se procede a evaluar dicho resultado con el área de exposición y el tiempo de exposición y así se halla la rapidez de deposición (RD) de cloruro para esa atmósfera, esto se lo realiza con la siguiente fórmula:

$$RD = \frac{m_t}{a \times t} \quad \text{Ec. (10)}$$

donde:

RD: razón de deposición (mg.Cl/m²dia)

m_t: contenido total de cloruro (mg.)

t: tiempo de exposición (dias)

a: área de la superficie de gasa expuesta (m²)

Ejemplo:

Muestra N^o.1

ml (NO₃Ag) : 2.1 ml

N (NO₃Ag) : 0.01

ml de muestra : 1 ml

$$\frac{2.1 \text{ mlNO}_3\text{Ag} \times 0.01\text{NNO}_3\text{Ag} \times 0.0355 \times 1000}{1 \text{ ml}} =$$

0.7455 g.Cl/1

ml. de muestra : 250 ml.

Fecha de exposición: 6 de mayo de 1990

Fecha de remoción: 18 de mayo de 1990

Tiempo de exposición: 12 dias

Area de exposición: 0.01m²

Normalidad NO₃Ag : 0.01

$$\frac{0.7455\text{g Cl}}{1} \times \frac{1000\text{mg}}{1\text{g}} \times \frac{11}{1000\text{ml}} \times \frac{250\text{ml}}{0.01\text{m}^2} \times \frac{1}{12\text{dias}} =$$

1553.12 mg Cl/m².dia

2.3

TABLA DE DATOS Y RESULTADOS

ATMOSFERA RURAL

ml. de muestra : 10 ml

Fecha de exposición: 8 de julio de 1990

Fecha de remoción: 25 de julio de 1990

Tiempo de exposición: 17 días

Area de exposición: 0.01m²

Normalidad NO₃Ag : 0.01

TABLA IV.

DATOS Y RESULTADOS DE LA ATMOSFERA RURAL

EQUIPO No.	NO ₃ Ag (ml)	CONCENTRACION DE CLORURO (mg.)	RAPIDEZ DE DEPOSICION (mgCl/m ² d)
1	2.1	8.88	52.20

ATMOSFERA MARINA

ml. de muestra : 1 ml

Fecha de exposición: 6 de mayo de 1990

Fecha de remoción: 18 de mayo de 1990

Tiempo de exposición: 12 días

Area de exposición: 0.01m^2

Normalidad NO_3Ag : 0.01

TABLA V.

DATOS Y RESULTADOS DE LA ATMOSFERA MARINA

EQUIPO No. (m)	DIST. AL MAR	NO_3Ag (ml)	CONCENTRACION DE CLORURO (mg.)	RAPIDEZ DE DEPOSICION ($\text{mgCl}/\text{m}^2\text{d}$)
1	20	2.1	186.38	1553.1
2	40	1.6	142.00	1183.3
3	60	1.2	106.50	887.5
4	80	1.1	97.62	813.54
5	100	1.0	88.75	739.58
6	120	0.9	79.88	665.62
7	140	0.8	71.00	591.67
8	160	0.8	71.00	591.67
9	180	0.7	62.12	517.71
10	200	0.7	62.12	517.71
11	220	0.6	53.25	443.75
12	240	0.6	53.25	443.75

CAPITULO III

EVALUACION Y ANALISIS

3.1 ANALISIS ESTADISTICO

Desde que el análisis de la atmósfera es influenciado por fenómenos en los cuales todos los factores excepto el de muestreo están fuera del control del investigador; consideraciones estadísticas deben determinar la adecuación de las muestras. Se debe mantener siempre en mente que la probabilidad es la única que dá certeza en los resultados.

El método general en la aplicación de la "teoría estadística", es hacer observaciones regulares de las variables meteorológicas y otras que sean relevantes y cuando un número apropiado de observaciones haya sido recolectado, aplicar la técnica estadística para descubrir cual de ellos tiene una relación con la composición atmosférica. Esta correlación estadística para los factores meteorológicos en el sitio de prueba es obtenida en la fase de ejecución del proyecto MICAT. (18)

Para el análisis estadístico de esta experimentación es necesario una regresión para

obtener el comportamiento de la rapidez de deposición del polucionante con respecto a la distancia que se encuentra al mar. El método utilizado para la ecuación de regresión es el de la parábola de mínimos cuadrados.

La ecuación de una parábola es de la forma

$$Y = Ax^2 + Bx + C \quad \text{Ec.(11)}$$

Los coeficientes se calculan resolviendo el sistema de ecuaciones normales siguientes:

$$E_y = AN + BEx + AEx^2 \quad \text{Ec.(12)}$$

$$E_{xy} = CEx + BEx^2 + AEx^3 \quad \text{Ec.(13)}$$

$$E_{x^2y} = CEx^2 + BEx^3 + AEx^4 \quad \text{Ec.(14)}$$

TABLA VI
VALORES DE REGRESION DE PARABOLA DE MINIMOS CUADRADOS

X	Y	XY	X ²	X ² Y	X ³	X ⁴
20	1553.1	31062	400	621248	8000	160000
40	1183.3	47333	1600	1893328	64000	2560000
60	887.5	53250	3600	3195000	216000	12960000
80	813.54	65083	6400	5206656	512000	40960000
100	739.58	73958	10000	7395800	1000000	1E+08
120	665.62	79874	14400	9584928	1728000	2.07E+08
140	591.67	82834	19600	11596732	2744000	3.84E+08
160	591.67	94667	25600	15146752	4096000	6.55E+08
180	517.71	93188	32400	16773804	5832000	1.05E+09
200	517.71	103542	40000	20708400	8000000	1.6E+09
220	443.75	97625	48400	21477500	10648000	2.34E+09
240	443.75	106500	57600	25560000	13824000	3.32E+09
1560	8949	928917	260000	1.39E+08	48672000	9.71E+09
Ex	Ey	Exy	Ex ²	Ex ² y	Ex ³	Ex ⁴

$$EX = 1560$$

$$EY = 8949$$

$$EXY = 928917$$

$$EX^2 = 260000$$

$$EX^2 Y = 139160148$$

$$EX^3 = 48672000$$

$$EX^4 = 9713600000$$

Los coeficientes obtenidos luego de la resolución de las ecuaciones normales son:

$$A = -0.002$$

$$B = -3.55$$

$$C = 1253.34$$

Por lo tanto, la ecuación de regresión es:

$$Y = -0.002 X^2 - 3.55X + 1253.34 \quad \text{Ec. (15)}$$

3.2 ANALISIS DE RESULTADOS

ZONA MARINA

Analizando los resultados obtenidos, se observa que la muestra más cercana al mar tiene una rapidez de deposición de cloruro de 1553.12 mgCl/m² día, por

lo que comparando con datos como el de la Fig. N^o16, donde en los meses de Mayo y Junio, la salinidad presenta un valor del orden de los 2000 miligramos de NaCl (Mandapan Camp) (14), por lo que el valor obtenido es inferior al comparado, que representa una zona severamente corrosiva.

Según datos en la atmósfera marina de Digha, con estudios de Basu y Khan (1972)(15) la salinidad a 30 m. de distancia al mar tuvo un valor de 603 mg. de NaCl /m² día (Tabla VII). y el valor obtenido en nuestra experimentación a una distancia de 40 m es de 1183.3 mgCl/m² día.

TABLA VII
SALINIDAD EN LA ATMOSFERA MARINA DE DIGHA

PERIODO	DISTANCIA DEL MAR (m)	SALINIDAD mgNaCl/m ² .día
Marzo - Junio	30	603
	300	161
Julio - Octubre	30	521
	300	157
Noviembre - Febrero	30	78
	300	56

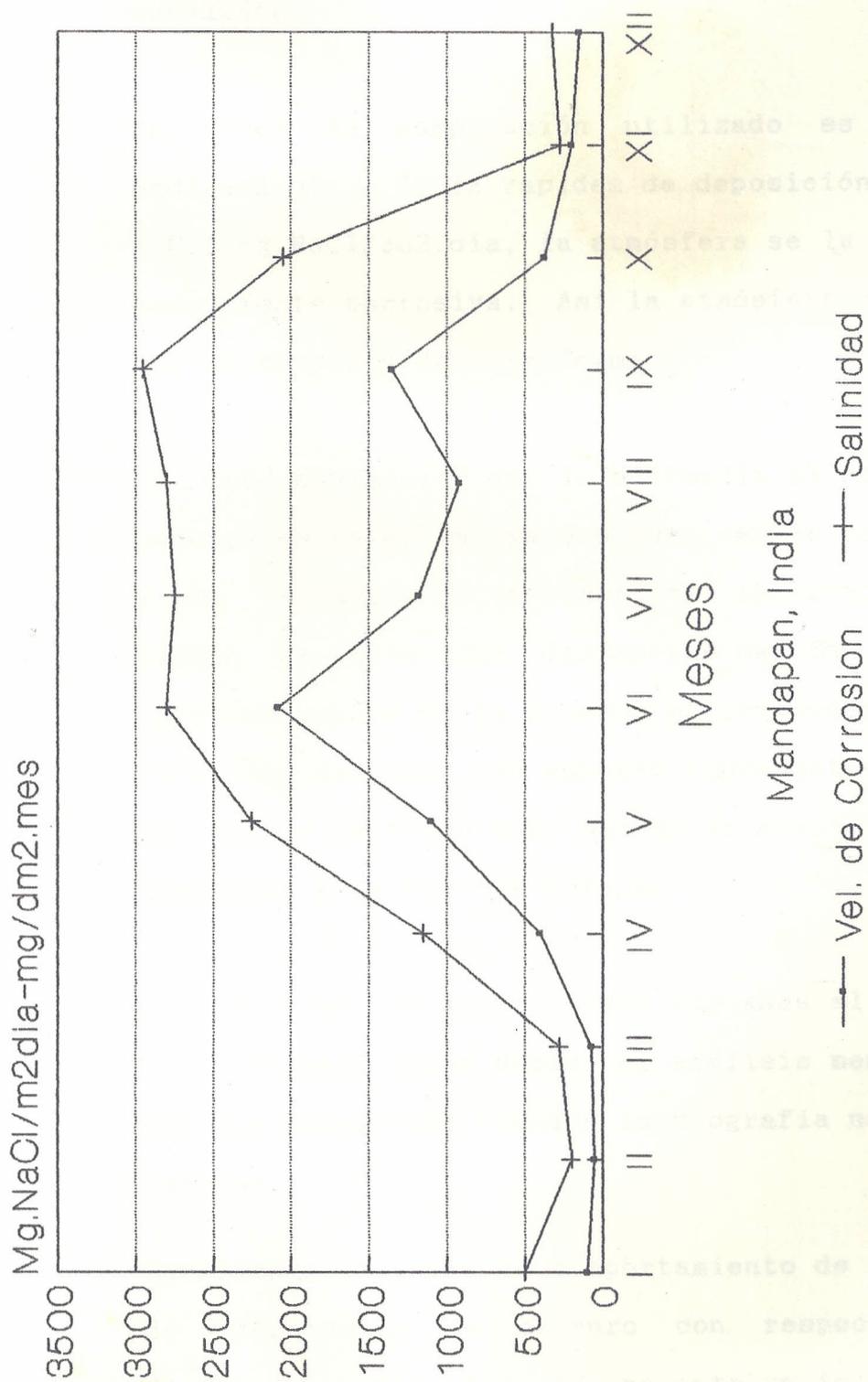


Fig.16 SALINIDAD Y VEL. DE CORROSION

En este caso el valor del dato es superior con respecto a esta fuente, por lo que el nivel de agresividad atmosférico varia de acuerdo a la zona estudiada.

Un nivel de comparación utilizado es 0.1 mg NaCl/cm².dia. Si la rapidez de deposición es mayor a 0.1 mg NaCl/cm².dia, la atmósfera se la considera severamente corrosiva. Así la atmósfera cercana al mar se comporta de esta forma.

Se debe considerar que la distancia al mar de las perchas es relativa, ya que esta cambia de acuerdo a la variación de la marea; al observar por un tiempo se determinó distancias de 35 y 12 m. aproximadamente de la primera percha con respecto a la orilla del mar. Un aspecto importante es que en un agujaje la marea sube más de lo normal llegando inclusive a la primera percha.

Los valores de las muestras cercanas al mar son relativamente altos debido al análisis mencionado y hay que considerar también la geografía natural del terreno.

Analizando la curva de comportamiento de la rapidez de deposición de cloruro con respecto a la distancia al mar, fig. 17, se nota un incremento en

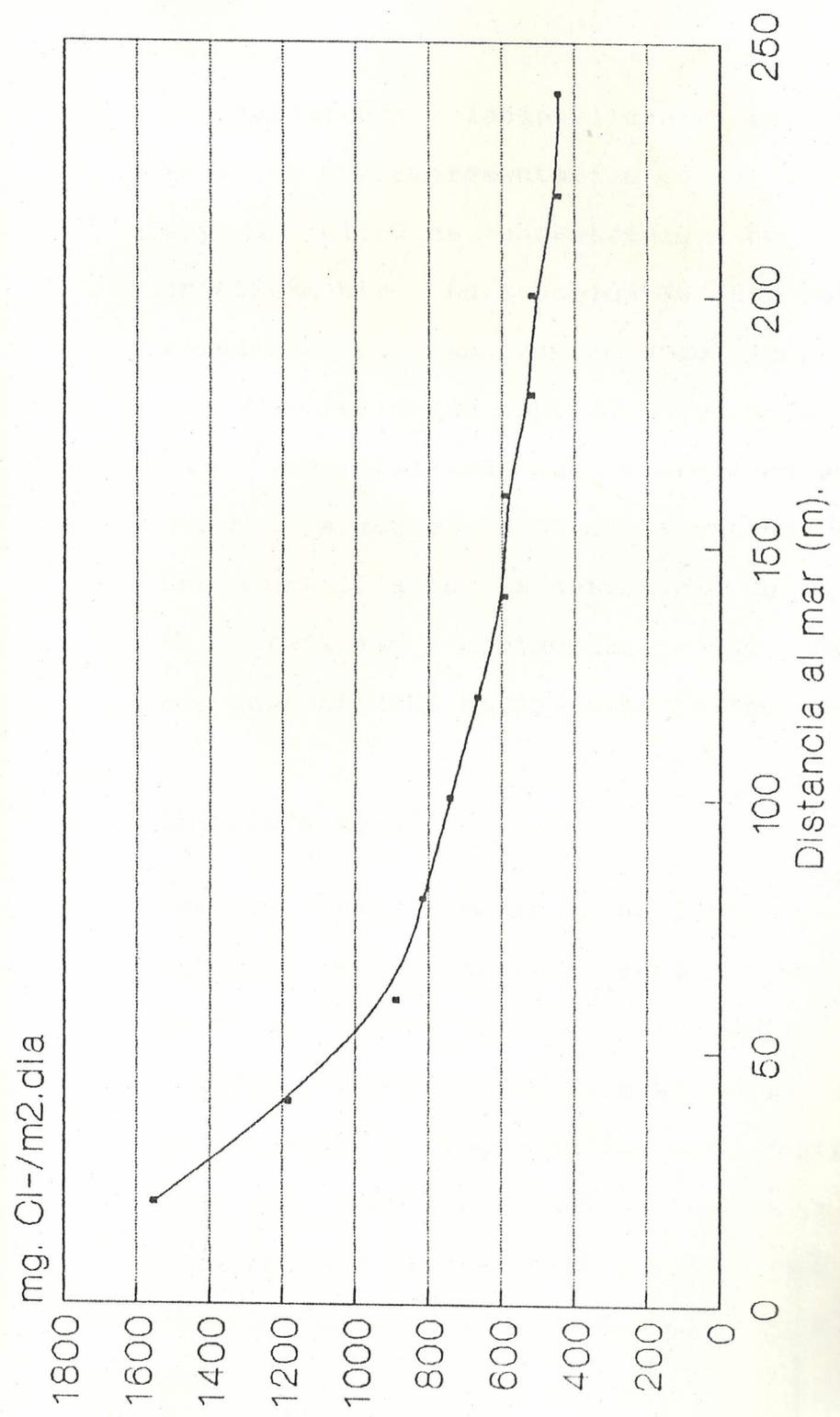


Fig.17 SALINIDAD EN LA ATMOSFERA MARINA

la rapidez de exposición a partir de los 80 m. hacia el mar, siendo máxima la pendiente desde los 40 m.

Al hallar una relación lineal a partir de los 80m esta es muy representativa ya que al alejarse del mar el nivel de concentración no disminuye tan drásticamente. La ecuación de regresión obtenida relaciona el comportamiento del grupo de datos de la muestra, según fig. 18, pero esta ecuación no puede ser utilizada para distancias mayores a los 300 m., ya que el valor de la rapidez de deposición sería negativa por la naturaleza de la ecuación; y en la realidad a distancias de 400 - 500 m. existe aún un contenido salino atmosférico considerable.

Atmósfera rural

Con lo que respecta al análisis de la muestra expuesta en la atmósfera rural, el valor obtenido es de $52.2 \text{ mg Cl /m}^2 \text{ día}$; lo cual representa una rapidez de deposición relativamente baja, como se lo esperaba. Si se realiza una comparación entre los dos tipos de atmósferas, rural y marina, es notorio que la atmósfera marina tiene una rapidez de deposición 10 a 30 veces superior a la atmósfera rural.

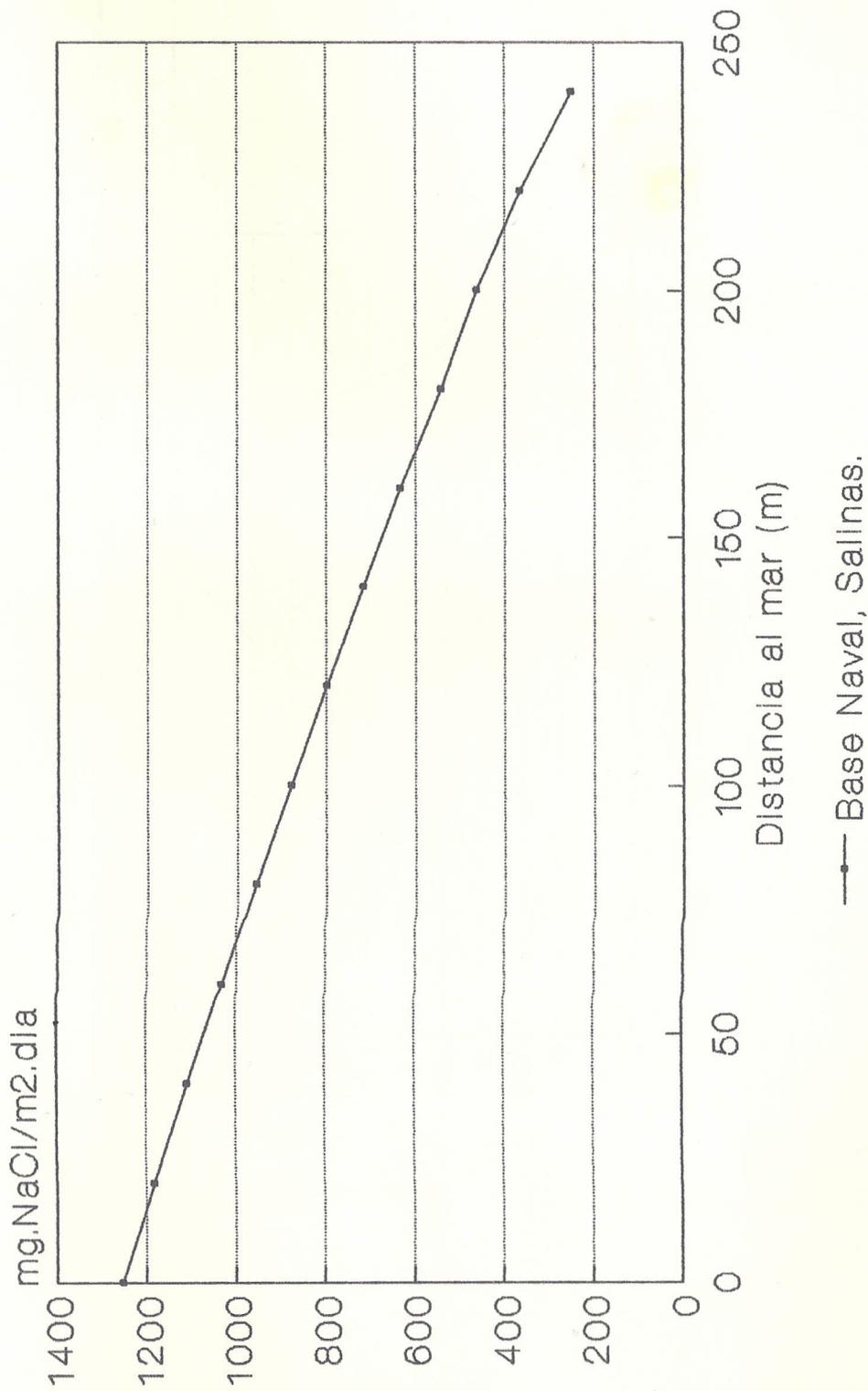


Fig.18 CURVA DE REGRESION DE DATOS

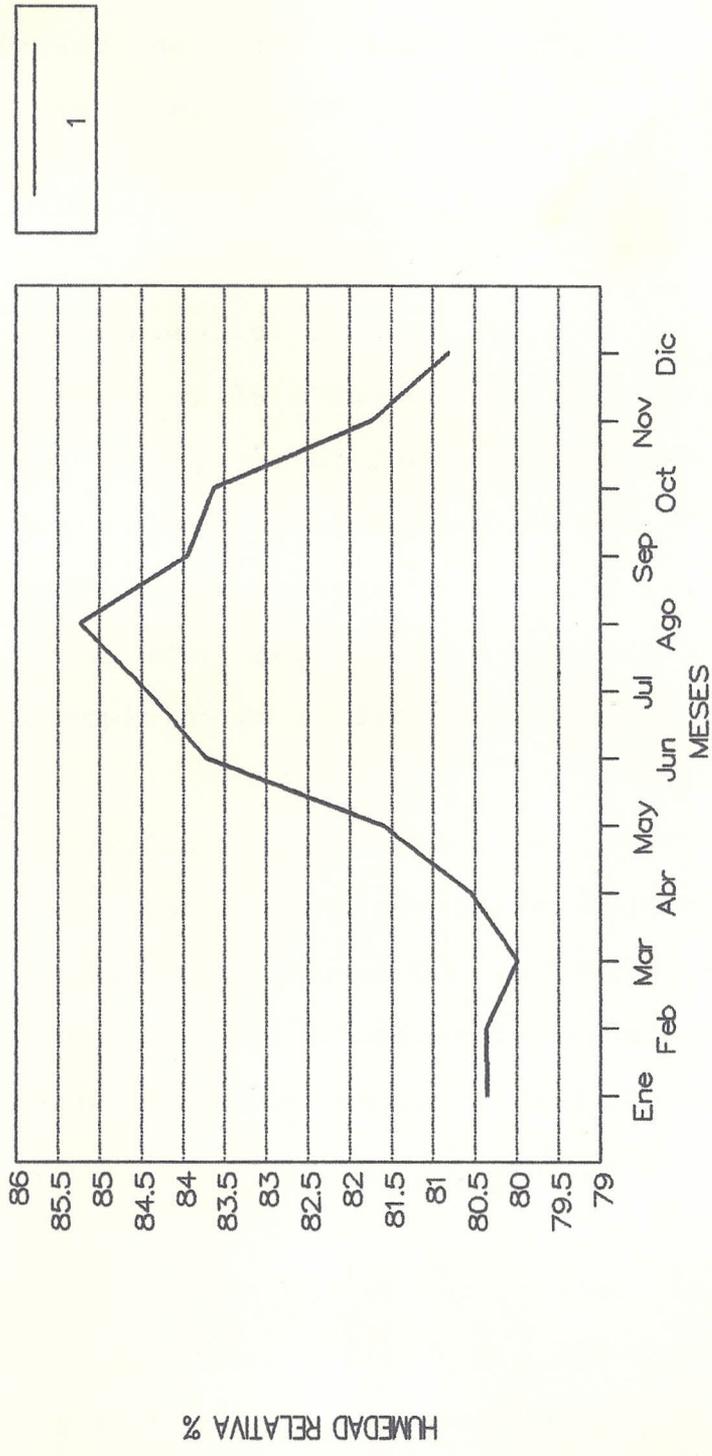


Fig.19 VARIACION DE LA H.R. EN LOS MESES DEL AÑO

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Al término de este trabajo, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

CONCLUSIONES

- 1.- La causa de la alta rapidez de deposición de cloruro en la atmósfera marina estudiada, se debe a la configuración geográfica peninsular, la misma que ayuda a la concentración del polucionante en el medio, a la topografía del terreno, que es llano y despejado, por lo tanto sin impedimentos para la deposición en el área expuesta.
- 2.- La rapidez de deposición de cloruro en la atmósfera rural se la puede considerar baja con respecto a la marina, y esto se debe a que no existen fuentes ricas de este polucionante en las cercanías de este medio; pero el valor arrojado indica cierto nivel de polucionante, aunque moderado.
- 3.- La precisión en el método de análisis de concentración varía de ± 3.509 a ± 10.43 ppm. para esta atmósfera, lo que representa de 1.4 a 4.8%.
- 4.- El nivel de precisión en la atmósfera rural es de ± 1.2 ppm, para el método de titración de nitrato de

plata, lo que significa una precisión de 3.37%.

- 5.- El costo unitario de experimentación es de S/.40.000 sucres aproximadamente, incluyendo análisis químico.
- 6.- La velocidad de corrosión en la atmósfera marina estudiada es alta, debido a que la rapidez de deposición de cloruro ($\text{mgCl}/\text{m}^2.\text{dia}$) es también alta, la humedad relativa anual promedio es del 82% y el tiempo de humectación representativo para este medio es de 6800 horas al año, lo que significa un 77.62% anual. (18). En los meses de Junio a Octubre, el grado de corrosión aumenta ya que es mayor el porcentaje de H.R., teniendo su pico en el mes de agosto. Fig. (19)
- 7.- Se puede clasificar a la zona marina como severamente corrosiva, debido a que la salinidad fue mayor al factor de comparación de $0.1 \text{ mgNaCl}/\text{cm}^2.\text{dia}$.
- 8.- Debido al gran contenido salino del agua de mar, la atmósfera marina es de 10 a 30 veces superior a la rural en lo que respecta a la rapidez de deposición de cloruros.

9.- El método del mechero húmedo para determinar la razón de deposición de cloruros es sumamente práctico, debido a la facilidad de construcción del equipo de exposición, a la posible elección del sitio de prueba y por las unidades que se obtienen.

Estas unidades se relacionan más fácilmente con el estudio de la corrosión. Sin embargo, se debe considerar que los resultados obtenidos tienen un grado de incertidumbre, debido a que los datos arrojados por los análisis realizados son producto de observaciones con un margen de error, el cual se origina por factores meteorológicos, topográficos y experimentales.

De lo expuesto, se recomienda lo siguiente:

1.- Realizar una acertada elección del sitio de prueba considerando que la topografía puede afectar marcadamente la composición de la atmósfera. Considerar que en las localizaciones tierra adentro, la fuerza de los vientos en general son más ligeros que en las áreas o perfiles de la costa. En base a esto, se recomienda que sitios representativos para instalar este tipo de panales de exposición sean costas despejadas, que tengan una topografía regular y su geografía saliente o

abierta hacia el mar.

- 2.- El tiempo de exposición más adecuado es el de un mes, ya que en este tiempo la gasa pasa a saturarse de los cloruros depositados. Se debe considerar que para tiempos mayores, se realice remociones mensuales.
- 3.- Tomando como mínimo 4 muestras en un mismo sitio de prueba, pero con diferentes tiempos de exposición y luego promediando los datos, se obtendrían mejores resultados.
- 4.- Colocar perchas de exposición a 1 kilómetro de la costa, para obtener muestras que determinen el nivel de agresividad atmosférico, no tan solo en el perfil costero sino también en la población aledañas. Una distancia adecuada sería la de un kilómetro, variando la distancia de cada percha en 100 m.
- 5.- Se recomienda el método de titración de nitrato de plata, ya que es aplicable para agua donde el contenido de cloruro es de 5 ppm. o más, y donde inteferencias tal como color o gran concetración de iones de metales pesados, no causan ningún problema, caso contrario sucede con el método mercurimétrico. Sin embargo, se recomienda el

método mercurimétrico para agua relativamente baja en sólidos y libre de iones de metales pesados. Además, el método de nitrato de plata puede ser utilizado para agua industrial y agua más mineralizada.

6.- Al utilizar el método de nitrato de plata para determinar la concentración de muestras cercanas al mar, tomar tan solo 1 ml. de muestra para el análisis, debido al alto contenido de cloruros que posee y para que facilite la titulación. Para otros tipos de atmósferas, se recomienda tomar por lo menos 10 ml. de muestra para el análisis.

7.- La utilización del análisis estadístico se hace imprescindible para este tipo de experimentación, ya que los resultados son fruto de una serie de observaciones que mantienen un error de estima, producido por la naturaleza de la toma de las mismas.

SIMBOLOGIA

a = Area de la superficie de gasa expuesta (m^2)

$AgNO_3$ = Nitrato de plata

$CHOH(CH_2OH)_2$ = Glicerol

$C_8H_{16}O_2$ = Acido octánico

Cl = Cloruro

cm = Centímetros

cm^2 = Centímetros cuadrados

cm^3 = Centímetros cúbicos

d = día

dm^2 = Decímetros cuadrados

$Ec.$ = Ecuación

$Fig.$ = Figura

g = gramos

H_c = Valor de la humedad crítica

$H.R.$ = Humedad relativa

H_x = $H.R.$ ambiental

$Hg(NO_3)_2$ = Nitrato de plata

HNO_3 = Acido nítrico

H_2SO_4 = Acido sulfúrico

H_2O_2 = Peróxido

l = Litros

m = Metros

m^2 = Metros cuadrados

max = Máximo

min = Mínimo

mg = miligramos

ml = mililitros

mm = Milímetros

m_t = Contenido total de Cloruro (mg)

N = Normalidad

Ne = Número

NaCl = Cloruro de sodio

NaOH = Hidróxido de sodio

pH = índice de acidez y alcalinidad

P_{H_2O} = Presión parcial de vapor de agua en el aire

ppm = Partes por millón

Ps = Presión de saturación del aire

RD = Razón de Deposición

So = Precisión del operador (ppm)

St = Precisión total (ppm)

t = tiempo (días)

um = Micra

V_{c100} = Velocidad de corrosión al 100% de la H.R.

V_{cx} = Velocidad de corrosión a una H.R. por encima de la
crítica

x = Concentración de iones cloruros determinados.

BIBLIOGRAFIA

1. S. Feliú y M. Morcillo, Corrosión y Protección de los metales en la atmósfera (Madrid: Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, 1982), pp. 7-12, 64-69, 70, 122, 131, 132, 141, 238-242.
2. Standard Methods of Test for CHLORIDE ION IN WATER AND WASTE WATER. Norma ASTM D-512.
3. Standard Recommended Practice for PLANNING THE SAMPLING OF THE ATMOSPHERE. Norma ASTM D-1357-57
4. Tentative Recommended Practice for GENERAL AMBIENT AIR ANALYZER PROCEDURES. Norma ASTM D-3249
5. H.R. Ambler y A.A.J. Bain, J. Appl. Chem. (1955), 5, 137.
6. K.S. Rajagopalan y otros. Br. Corrosion J. (1975), 6, Julio, 175.
7. F.L. LaQue, Marine Corrosion (Nueva York: Ed. Wiley and Sons, 1975)
8. G.K. Belukshtis y G.B. Klark, Corrosion of Metals and Alloys (Jerusalem, Edited by Tomashov y Mirolyubev, 1966), pp. 281

9. Proceedings of Third International Congress on Metalics Corrosion, Moscú, 1969, B.Sanyal, G.K. Singhana y J.N. Nanda. Vol. 4, pp. 542
10. Proceedings of Third International Congress on Metalics Corrosion, Moscú, 1969, A.I. Golubev y M.Kh. Kochyrov, Vol. 4, pp. 523
11. Congress International de la corrosion marine et des Salissures, Cannes, 1964, A.Hache y L.Barriety, pp. 295
12. M.R. Foran y otros, Chemistry in Canada, (Canada, 1958), Mayo, 33
13. K.Barton y Z. Bartonova, Werkstoff und Korrosion, (1969), 20, pp. 87, 216
14. Proceedings of Third International Congress on Metalics Corrosion, Moscú, 1969, Rajagopalan y otros, Vol. 4, pp. 532
15. D.K. Basu y D.K. Khan, "NML Technical Journal", 14 Feb, pp. 34
16. A. Palacios, "Estudio Estadístico de las Variables Meteorológicas en la Ciudad de Guayaquil".

- (Proyecto de Grado, Facultad de Ingeniería Mecánica, Escuela Superior Politécnica del Litoral, 1990)
17. W.I. Jimenez, "Determinación de niveles de SO_2 en la atmósfera mediante el método del dióxido de plomo en zonas industriales locales". (Proyecto de Grado, Facultad de Ingeniería Mecánica, Escuela Superior Politécnica del Litoral, 1990)
 18. R. Saucedo, "Estudio Estadístico de las Variables Meteorológicas en la Península de Santa Elena". (Proyecto de Grado, Facultad de Ingeniería Mecánica, Escuela Superior Politécnica del Litoral, 1990)
 19. J. Ramirez, "Efecto Corrosivo de los Contaminantes Generados por Fuentes Estacionarias dentro de la Península de Santa Elena" (Proyecto de Grado, Facultad de Ingeniería Mecánica, Escuela Superior Politécnica del Litoral, 1990)
 20. M. Vargas, "La Corrosividad Atmosférica sobre Estructuras Metálicas, generada por Fuentes Estacionarias en Guayaquil" (Proyecto de Grado, Facultad de Ingeniería Mecánica, Escuela Superior Politécnica del Litoral, 1990)