

Etapas iniciales del zinc *runoff* en clima tropical húmedo*

E. Meraz**, L. Veleva*** y M. Acosta***

Resumen

El zinc y acero galvanizado (*hot dip*) se utilizan frecuentemente como materiales de construcción. El zinc tiene relativamente buena resistencia en la atmósfera debido a su oxidación en el aire, formando una capa protectora. Sin embargo, algunos productos de corrosión de zinc pueden ser disueltos por las lluvias y agua condensada sobre la superficie del metal. Este proceso es conocido como *runoff* del metal. Con el objetivo de estimar el proceso de *runoff* de zinc desde sus primeras etapas en clima tropical húmedo, muestras de zinc puro y acero galvanizado han sido expuestas en atmósfera abierta (rural y urbana) durante 2 años. Los resultados revelan altos valores de *runoff* de zinc (8,20–12,40 \pm 0,30 g/m²año), siendo este, hasta 80 % de la masa total perdida por corrosión del zinc. El proceso *runoff* y de corrosión es más acelerado en el zinc, que en el acero galvanizado. Se discuten los principales factores que controlan el proceso *runoff*.

Palabras clave

Zinc. Acero galvanizado. *Runoff*. Corrosión. Clima tropical húmedo.

First stages of zinc *runoff* in humid tropical climate

Abstract

Frequently used metals in building application are Zinc and hot dip galvanized steel. The zinc has a relatively good atmospheric resistance, due to its oxidation in air and formation of protective layer. However, some of the zinc corrosion products can be dissolved by pluvial precipitations and water condensed on the metal surface. This process is called metal *runoff*. In order to estimate the zinc runoff in humid tropical climate, since its first stages, samples of pure zinc and hot dip galvanized steel have been exposed during 2 years in outdoor atmosphere (rural and urban). The data reveal high annual values of zinc runoff (8,20–12,40 \pm 0.30 g/m²año), being this process 80% of total mass loss of corroded zinc. The runoff and corrosion processes are more accelerated for zinc, than that of galvanized steel. The principal factors that control the runoff process are discussed.

Keywords

Zinc. Galvanized steel. *Runoff*. Atmospheric corrosion. Tropical humid climate.

1. INTRODUCCIÓN

Las industrias de construcción utilizan, habitualmente, aceros, aluminio, cobre y zinc, para estructuras ex-

puestas en intemperie, en atmósferas con diferente agresividad. El zinc, particularmente como acero galvanizado en caliente (*hot dip*), es un metal común para protección contra la corrosión de estructuras de

* Trabajo recibido el día 4 de julio de 2006 y aceptado en su forma final el día 15 de noviembre de 2006.

** Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ingeniería y Arquitectura, Km 1 Carretera Cunduacán-Jalapa de M., A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tabasco, México, ebelia.delangel@daia.ujat.mx.

*** Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV), Unidad Mérida, Departamento de Física Aplicada, Carr. Ant. a Progreso, Km.6, C.P. 97310, Cordemex, Mérida, Yuc., México, FAX (052 999) 981 2917, veleva@mda.cinvestav.mx.

**** Universidad Juárez Autónoma de Tabasco División Académica de Ciencias Básicas, Km 1 Carretera Cunduacán-Jalapa de M., A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tabasco, México, manuel.acosta@dacb.ujat.mx.

acero (techos laminados, tuberías para transporte de agua, condensadores para almacenamiento de productos, ánodos de sacrificio de zinc para protección catódica, recubrimiento de zinc, etc.). La galvanización, que representa el primer mercado del zinc con 47% del consumo mundial de este metal, ha sido aproximadamente 3,3 millones en 2001^[1]. De esta cantidad, 45 % se utiliza en la industria de construcción, 25% en el transporte, 23% en bienes durables y 7% en máquinas. Según las previsiones del Secretario de la UNCTAD, su consumo debería llegar a alcanzar los 10 millones de toneladas en 2004. Según la estadística de la Asociación Internacional de Zinc (IZA), el consumo de zinc en kilos por habitante en el periodo 1999-2001 ha sido más alto en Europa occidental (5,8 kg), seguida por América del Norte (4 kg) y Asia/Pacífico (China, India) (3,5 kg). Sin embargo, la evolución de los hábitos de consumo de zinc en los últimos 20 años muestra una tendencia negativa (fuertemente decreciente) en Europa central y oriental, mientras en China se destaca su brusco aumento. La lámina de zinc ha sido utilizada hace más de 200 años como material para fabricación de techos, debido a que se adapta fácilmente a diferentes estilos de diseño y en general, tiene una larga vida útil. En México el consumo de zinc en 2002 fue de 67% para elaborar acero galvanizado y este ha sido destinado a la producción de láminas (56%), tuberías (9%), alambre (9%) y otros (26%), generalmente con un consumo de 80.000 toneladas/año^[2]. Según la estadística de INEGI, alrededor de 64 % de las viviendas en el estado de Tabasco tenían techo de acero galvanizado.

Es bien conocido que en ambientes atmosféricos los metales sufren deterioro, debido a su oxidación (corrosión) espontánea, cuando su superficie es humedecida con una capa de agua condensada, rocío, lluvias, niebla o nieve^[3-10]. Para el zinc, este proceso de corrosión, de naturaleza electroquímica^[7-10], conlleva a la formación de una película protectora (óxidos/hidróxidos/carbonatos de zinc), que actúa como una barrera física entre el metal y el medio ambiente. Sin embargo, esta capa de corrosión (herrumbre blanca) puede ser transformada en una película no protectora, debido a una remoción física (vientos y erosión con arena, por ejemplo) o una disolución parcial de algunos productos de corrosión de zinc, durante precipitaciones pluviales o en agua condensada sobre la superficie del metal. Cuando parte de la herrumbre de zinc disuelta (iones de zinc) cae desde la superficie del metal al suelo que rodea la estructura, se filtran dentro y así los iones del metal pueden ser transportados hasta los ríos subterráneos. Este fenómeno hoy es reconocido como proceso de *runoff* del metal. Las soluciones *runoff* pueden contener, además, los iones del metal, compuestos químicos del aire que han sido depositados sobre la superficie del metal antes

de que lloviera, así como materias orgánicas (disueltas o en suspensión), bacterias y microorganismos que podrían reaccionar con el suelo. Como consecuencia del *runoff* del metal, en diferentes países de Europa y Estados Unidos han sido detectados trazas de varios metales (zinc, hierro, cobre, plomo y estaño) en suelos y aguas, en la biosfera también, cuyo origen son las superficies corroídas de estructuras metálicas. Desde un punto de vista ecológico estos iones de metales son de elevado riesgo.

El análisis de la literatura muestra que, desde 1990, en Europa y Estados Unidos la atención de la ciencia de corrosión es enorme hacia el fenómeno *runoff*^[11-20]. En muchos estudios llevados en condiciones naturales se ha dado la prioridad también a la determinación de la composición de las aguas (soluciones) *runoff* del metal, formadas durante las lluvias y recolectadas en regiones urbanas/industriales en Inglaterra, Francia, Polonia, Suecia, Suiza, Estados Unidos^[16 y 19-25], como una contribución importante para la contaminación de las aguas. Se establece que, debido al zinc *runoff*, la concentración de iones de zinc liberados en una zona urbana de París (Francia) durante precipitaciones pluviales ha crecido hasta 38.061 µg/l en las aguas, cuando el límite permitido es de 1.000 µg/l. Como consecuencia de los peligros crecientes *de runoff*, el uso de varios metales (cobre, zinc, cromo, níquel, plomo) se ha cuestionado. En diferentes países de Europa se han introducido restricciones para el uso de determinados metales^[17]. Además, actualmente, la inquietud hacia el uso y cualidad del agua urbana ha aumentado, por lo que nuevas regulaciones se han introducido para el tratamiento del agua, antes del drenaje y almacenamiento como agua potable. La capacidad de retención de zinc en el suelo está entre 80-90% y, por lo tanto, una porción pequeña del zinc introducido con la lluvia (*runoff*) puede profundizar suelo^[11]. Según este informe, 34 % de la concentración total de zinc (1.000 µg/l) es bioaprovechable (biodisponible). Análisis de la toxicidad ecológica y el estudio de biodisponibilidad del zinc en aguas de *runoff*, formadas de los materiales de techo, sugiere que los observados efectos tóxicos se deben a la presencia de iones de zinc Zn²⁺ ^[15].

Zinc es un elemento natural, esencial para la vida. Sin embargo, una concentración alta de iones de zinc en aguas puede causar efecto tóxico para la vida acuática, por ejemplo. Según los requisitos de las normas de calidad de agua, el nivel de máximo permitido de concentración de zinc es de 1.000 µg/l. En aguas residuales la concentración permitida de iones de zinc en Estados Unidos es de 5.000 µg/l (5000 EPA 200.7). En México, este nivel es muy alto, hasta 9.000 µg/l (NOM-0001-ECOL, 1996; NOM-002-ECOL, 1996).

En México, el proceso *runoff* de metales todavía no ha sido estudiado y este trabajo presenta los prime-

ras etapas de del zinc *runoff*, durante su corrosión atmosférica en clima tropical húmedo del Golfo de México (Estado de Tabasco). Durante dos años, muestras de zinc puro y acero galvanizado en caliente (*hot dip*) se han expuesto en dos tipos de ambientes, “rural” y “urbano”. El clima tropical húmedo del Golfo de México y en el Caribe ha sido reconocido como un ambiente muy agresivo para los metales principales^[26-29], debido a altos valores de humedad del aire y temperaturas dándole, así mismo, el origen de valores anuales de tiempo de humectación (TOW) muy grandes para la superficie de estructuras metálicas, lo que posibilita un largo tiempo para el desarrollo del proceso de corrosión atmosférica, comparado con climas moderados^[30-31].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Exposición de muestras de zinc

Durante dos años (Febrero, 2004 – Febrero, 2006), placas de zinc (100x150x1mm) y de acero galvanizado (10 µm de zinc caliente, *hot dip* – 0,83-1,40% Al; 100x150x0,95 mm) han sido expuestas al clima tropical húmedo (intemperie), según los procedimientos

de las normas ISO y ASTM^[32 y 33], en dos estaciones de ensayo localizadas en el Golfo de México (estado de Tabasco): en un ambiente “rural” de Cunduacán (8° 03’ latitud norte; 93° 10’ oeste) - 50 km de la costa y otro “urbano” de Villahermosa (18°20’ latitud norte; 93°15’ oeste) - 68 km de la costa (Fig. 1). Las muestras desengrasadas fueron previamente pesadas, con precisión de 0,0001 mg. Periódicamente, han sido retiradas tres muestras para determinación de su velocidad de corrosión. Otras muestras han sido conectadas con recipientes plásticos para colección de las soluciones *runoff* del metal y su análisis posterior, después de cada evento de lluvia. Colectores de lluvias se han utilizados también para el análisis de las lluvias que han ocurrido.

2.2. Caracterización del clima

Se analizó el complejo diario Temperatura – Humedad Relativa (T/HR), monitoreando los valores horarios de estos parámetros. Esta información se utilizó para los cálculos del tiempo de humectación (TOW, *time of wetness*), como tiempo efectivo para el desarrollo de la corrosión, según la norma ISO 9223^[34]. Un análisis detallado de las específicas del clima tropical se ha



Figura 1. Mapa geográfico del estado de Tabasco de México (Golfo de México) y la ubicación de las estaciones de ensayo: “rural” (Cunduacán) y “urbano” (Villahermosa).

Figure 1. Geographic map of Tabasco State of Mexico (Gulf of Mexico) and location of test sites: rural (Cunduacan) and urban (Villahermosa).

publicado previamente^[35]. Las precipitaciones pluviales han sido registradas, como información importante para el proceso *runoff* del metal. En ambos ambientes de ensayo se ha monitoreado continuamente la velocidad mensual de deposición de óxido de azufre (SO₂) y cloruros^[36]. Como una información adicional se analizaron las direcciones de los vientos predominantes durante el periodo de este estudio.

2.3. Análisis de soluciones de lluvias y runoff

El contenido de zinc (iones) en las soluciones *runoff* recolectadas de las muestras de zinc en ensayo, después de cada evento de lluvias, se ha determinado con la técnica de espectroscopia de absorción atómica (Perkin Elmer Analyzer -100), con aspirador directo de llama de aire-acetileno (NMXX AA-051 SCFI 2004). El análisis pluvial y de las soluciones *runoff* incluye la determinación de varios iones (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, K⁺, Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺ and NH₄⁺), pH y conductividad de cada solución y lluvia.

3. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de las atmósferas de ensayo

3.1.1. Complejo temperatura-humedad relativa y el tiempo de humectación (TOW)

Como valor crítico de la HR del aire, para los cálculos del tiempo de humectación de la superficie metálica, se tomó el 80 % según la norma ISO 9223:92^[34], cuando la temperatura del aire está en el intervalo de 25 °C ≥ T ≥ 0 °C. En ambos ambientes de ensayo, los mayores valores del TOW son habitualmente durante los meses de diciembre y enero (730-740 h), debido a los frentes fríos nórdicos, y los menores TOW (≈ 200 h) en los meses de calor máximo (mayo-junio). De esta manera los valores anuales del TOW para el ambiente “urbano” durante estos dos años del ensayo (2004-2006) fueron de 6.851 y 7.775 h, respectivamente. En el ambiente “rural” los valores de TOW anuales son de 6.985 y 7.673 h. De esta manera, a ambos ambientes se les puede asignar la más alta categoría de agresividad corrosiva t₅, según ISO 9223:92. El análisis estadístico muestra que 90% del TOW se desarrolla en un intervalo de temperaturas de 20-25 °C, comparado con climas templados, mientras que solamente una pequeña porción de 10% está en un intervalo mucho menor de 10-15 °C, lo que se refleja en la velocidad de corrosión del zinc y su relación con el proceso *runoff*.

3.1.2. Cantidad de lluvias

Las lluvias, además del tiempo de humectación del metal, son un factor muy importante para el proceso *runoff* del metal, como se ha mencionado anteriormente. Los datos muestran que en el período 2005-2006 la cantidad de lluvias fue casi doble en el ambiente “rural” que en el “urbano” (2.153 mm y 2.050 mm), comparada con el valor del período anual correspondiente de 2004-2005 (1.179 mm y 1.406 mm). Esto, se debe principalmente a un aumento de los días con lluvias y su cantidad en el período del 2005-2006, en ambos ambientes de ensayo (Fig. 2) como en muchos otros estados de México. En el ambiente “rural” se registró una mayor cantidad de lluvias, especialmente en el mes septiembre del 2005 (831,2 mm), casi doble que en el ambiente “urbano” (444,6 mm), debido a un tiempo más prolongado de lluvias. De esta manera, en el ambiente “urbano” la cantidad total de lluvia en el 2004-2006 de 3.456 mm (184 días de lluvia y 546 días secos), mientras en el ambiente “rural” ha sido 3332 mm (148 días de lluvia y 528 días secos).

3.1.3. Velocidad y dirección de vientos

La velocidad y dirección de los vientos son factores importantes en los estudios del proceso de corrosión atmosférica ya que determinan la cantidad de los principales contaminantes del aire y su origen y asimismo la composición química de las lluvias. Por otro lado, los vientos influyen sobre el tiempo de humectación, como tiempo efectivo del desarrollo de la corrosión en la superficie metálica, secándola más rápido o prolongando su tiempo de humectación. En general en el ambiente “urbano” la dirección de los vientos es principalmente este-nordeste, mientras en el ambiente “rural” predomina la dirección norte.

3.1.4. Principales contaminantes presentes en las atmósferas de ensayo

Durante el periodo de este ensayo se ha realizado registro mensual de las velocidades de deposición de dióxido de azufre y cloruros, como principales agentes corrosivos en el ambiente *rural* (Fig. 3a) y *urbano* (Fig. 3b), siguiendo la metodología descrita en la norma ISO 9225:92^[36], determinados con los dispositivos de plato de sulfatación y candela húmeda, respectivamente.

El contaminante SO₂, como un gas ácido, es de mayor importancia para la corrosión del zinc ya que determina los cambios del pH de la película húmeda formada sobre la superficie del metal y, de esta manera, acelera su corrosión atmosférica. Hay que notar

Comportamiento de la lluvia

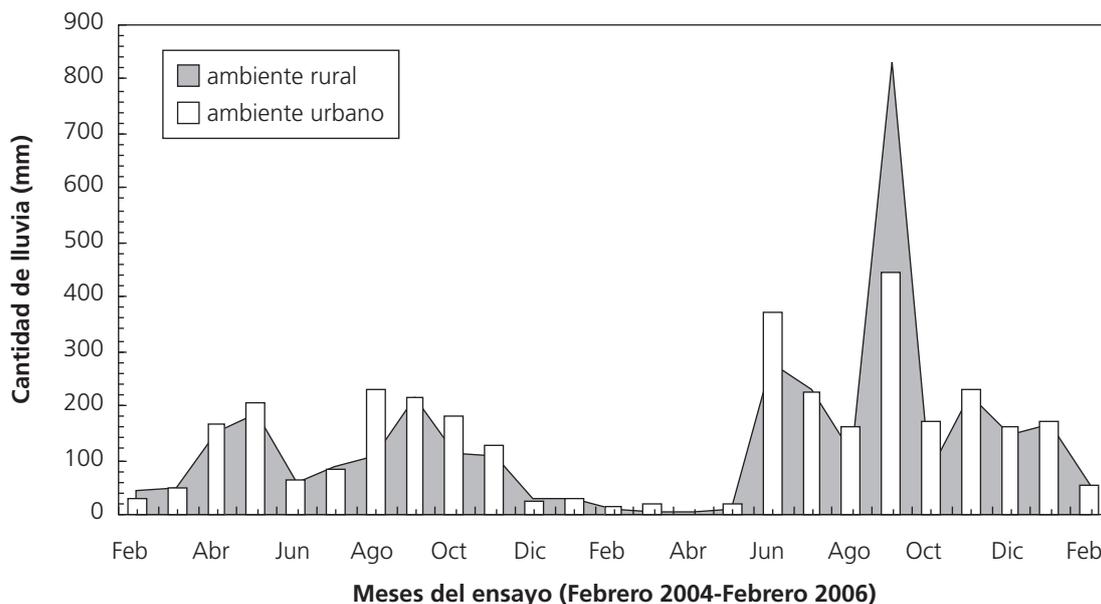


Figura 2. Cantidad mensual de lluvias (mm) registradas en el ambiente “rural” y “urbano” del clima tropical húmedo, durante el período Febrero 2004 –Febrero 2006.

Figure 2. Monthly rain (mm) registered in rural and urban environments of humid tropical climate, during the period of February'2004 – February'2006.

que el ambiente “urbano” ha proporcionado una mayor cantidad anual de deposición de este contaminante agresivo sobre las muestras en exposición, debido a su cercanía a ciertas industrias y al tráfico vehicular (Fig. 3b). Las concentraciones mensuales de deposición de SO₂ varían en los meses y dependen, en gran cantidad, de quema de pastizales en el ambiente “rural”, por ejemplo (Fig. 3a). La agresividad corrosiva de ambos ambientes de ensayo es P₀ (muy baja), según la norma ISO 9223:92^[34] ya que los valores de deposición diaria de este contaminante no sobrepasan 5,8 g/m²día.

La cantidad de cloruros depositada en ambos sitios de ensayo (Figs. 3 a y b) indica que este contaminante está en relación directa con la distancia de la costa y

que, así mismo, depende de los periodos con frentes fríos nórdicos que traspasan el Golfo de México antes de entrar en el estado de Tabasco. Debido a su cercanía a la costa del Golfo de México en el ambiente “rural” (Fig. 3a) se ha registrado una cantidad total de cloruros depositados sobre la superficie del metal casi doble, que en el ambiente “urbano” (Fig. 3b). De esta manera, a la agresividad corrosiva de ambas atmósferas de ensayo se puede asignar una categoría de agresividad corrosiva S₁ (baja), según la clasificación propuesta por ISO 9223:92^[34] ya que los valores de deposición diaria están en el intervalo de 5,4 a 25,3 mg/m².día.

La tabla I presenta un resumen de los parámetros ambientales de ambas atmósferas de ensayo durante el periodo de dos años. Los valores de la T y HR son

Tabla I. Parámetros ambientales del periodo de ensayo (Febrero 04-Julio 06)

Table I. Environmental parameters during the test period (February 04 – July 06)

Ambientes de ensayo	T (°C)	HR (%)	TOW (h/año)	Lluvias (mm/año)	pH de lluvias	SO ₂ mg/m ²	Cl ⁻ mg/m ²
“Rural”	27	87	7.673 6.985	1.179 2.153	4,70 - 6,10	1.140	8.170
“Urbano”	29	85	7.775 6.851	1.4060 2.05	5,00 – 6,00	1.860	4.130

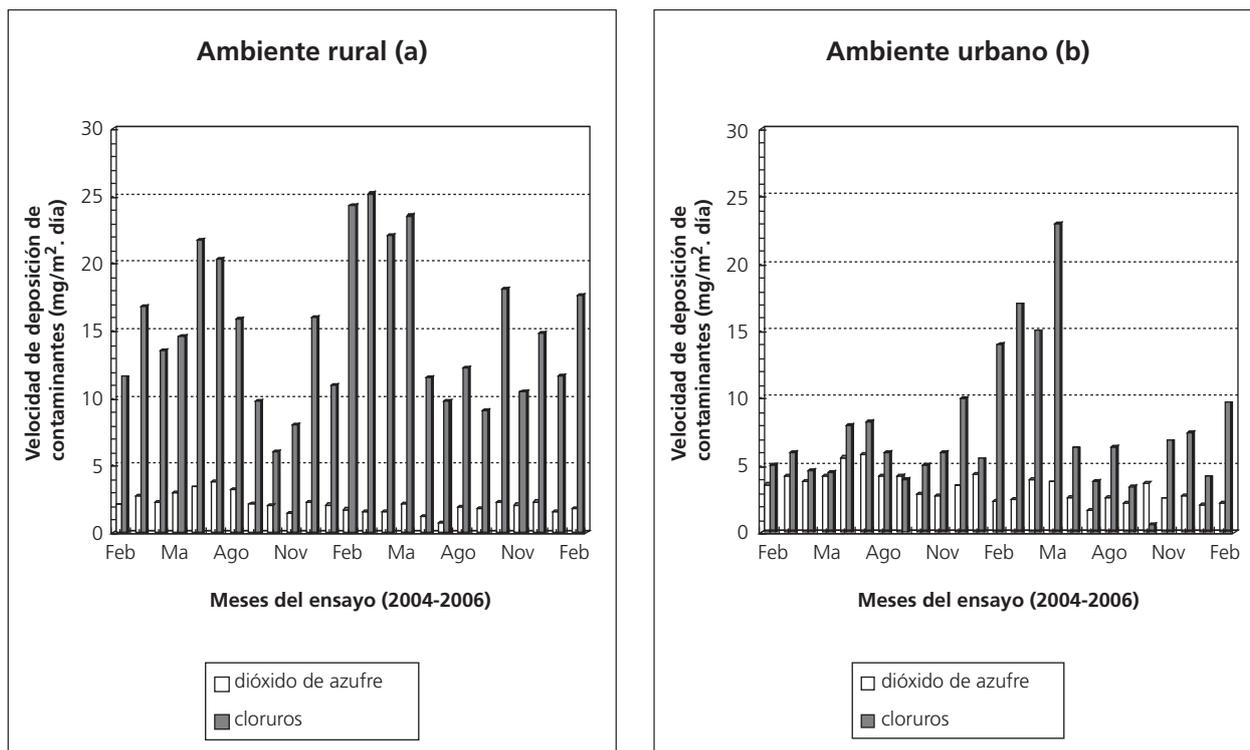


Figura 3. Velocidades mensuales de deposición ($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$) de del SO_2 y cloruros en los ambientes del clima tropical húmedo: "rural" (a) y "urbano" (b).

Figure 3. Monthly deposition rate ($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$) of SO_2 and chlorides in the environments of humid tropical climate: rural (a) and urban (b).

promedios y la cantidad del tiempo de humectación (TOW) y de los contaminantes SO_2 y Cl^- son valores acumulativos de cada contaminante para el periodo de 2 años.

3.2. Análisis del efecto *runoff* del zinc

3.2.1. Primeros eventos de lluvias (first flush)

Para proseguir el inicio del proceso *runoff* del zinc por el efecto llamado *first flush* en la literatura, como consecuencia de los primeros eventos de lluvias y su periodicidad en el tiempo, durante la exposición de las muestras metálicas en los ambientes "urbano" y "rural", se han analizado, con más detalle, las primeras precipitaciones: los primeros 15 eventos de lluvia en la zona "rural" (Fig. 4a), donde habían ocurrido inicialmente más eventos de lluvia y con mayor cantidad; así mismo, los primeros 8 eventos de lluvia en el la zona "urbana" (Fig. 4b). Estos eventos de lluvias se han registrado durante el periodo de 4 de febrero a 29 de febrero de 2004 (inicio del ensayo) y, algunos de ellos, han sido a niveles menores (casi trazas). Las consecuencias de ciclos con primeros eventos de lluvias y días secos en ambos ambientes se presentan

en la Figs. 4 a y b). Por ejemplo, en el ambiente "urbano" (Fig. 4b) la primera lluvia (15 mm, $\text{pH} = 5,0$) ha ocurrido después de 5 días de exposición de las muestras de zinc, mientras en el ambiente "rural" (10,36 mm, $\text{pH} = 4,7$) después del tercer día. A continuación, en diferentes ciclos de lluvias-días secos ocurren eventos con diferentes intensidades de las lluvias. La evaluación visual de la superficie del zinc muestra que a partir del primer mes del ensayo se observa oxidación (corrosión) instantánea del metal, presentándose puntos de productos de corrosión con color blanco. Los solubles productos, que han sido formados en ausencia de lluvia, serán disueltos (completamente o parcialmente) durante estos primeros eventos de lluvias y aquellos que no son solubles, quedarán adheridos en la superficie del zinc como manchas y puntos blancos, formando la herrumbre blanca del zinc. Una vez formada la capa primaria de corrosión (óxidos/hidróxidos de zinc), mediante una deposición seca se fijan contaminantes en la superficie del metal, entre ellos cloruros, SO_2 y CO_2 e inicia la formación de diferentes sales de zinc (una variedad de sulfatos hidratados, carbonatos, hidroxilclorurosulfatos, etc.). En este estudio, a lo largo de los dos años de este ensayo, se han detectado, con la técnica

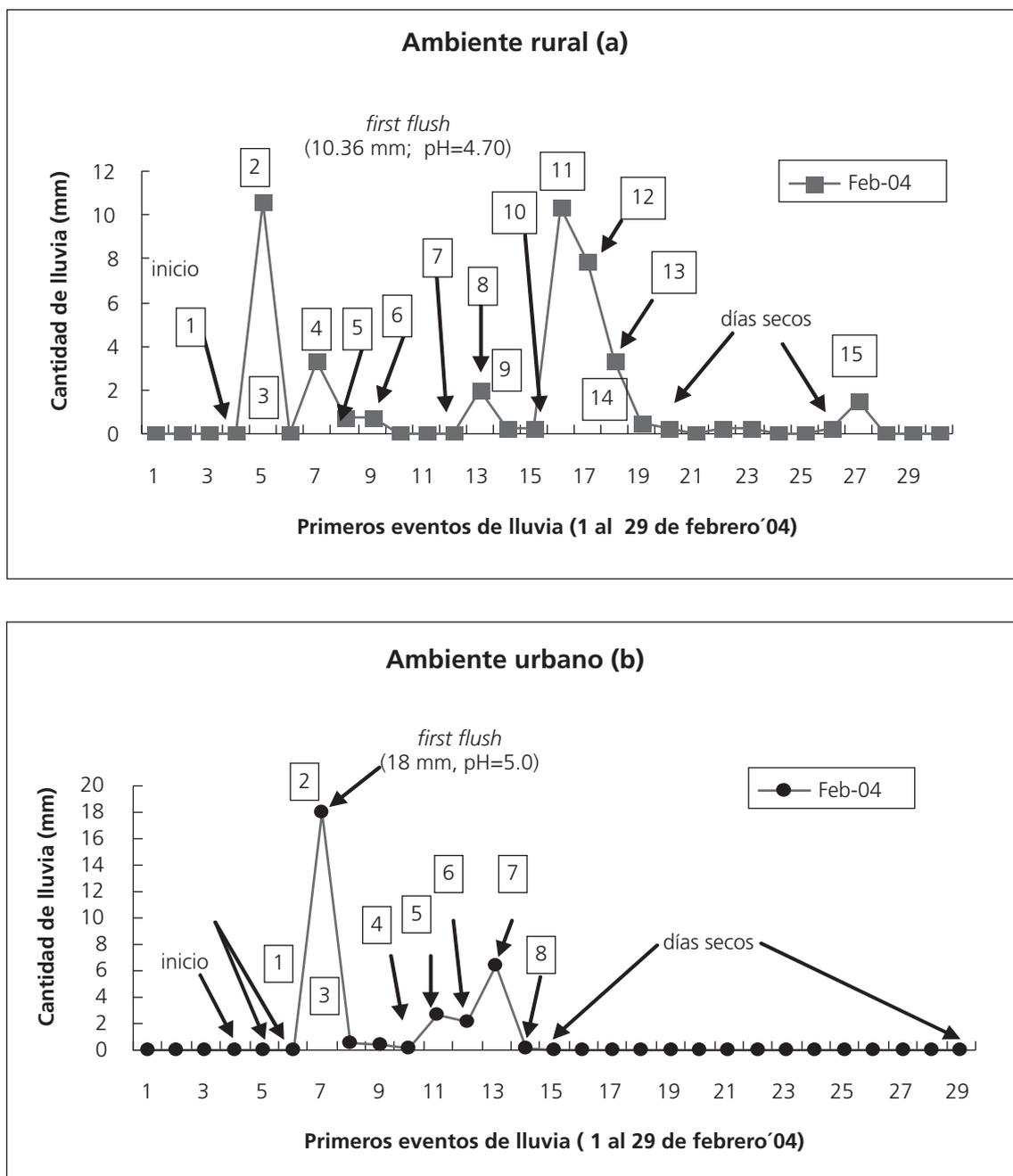


Figura 4. Primeros eventos de lluvias (*first flush*) para las muestras de zinc en ensayo, ocurridos en el ambiente "urbano" y "rural" (04 de Febrero de 2004).

Figure 4. First rainy events (*first flush*) for the zinc samples exposed in the urban and rural environments (February 04, 2004).

de rayos-X (XRD), diferentes tipos de sulfatos de zinc, como productos de corrosión formados en la superficie de muestras de zinc en ensayo: $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5$ como fase principal, así como las fases cristalinas de $\text{Zn}_4\text{O}_3(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ y $\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2 \cdot (\text{HSO}_4)_2$. Como fase minoritaria ha sido registrado el óxido de zinc (ZnO)-zincite. En la superficie del acero galvanizado, en algunos periodos del ensayo (a 14 y 20 meses), se presenta, así

mismo otro compuesto de cloro no identificado formado en el ambiente "rural" $(\text{Zn}_4\text{Na}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_6$ y la fase *simonkolleite* $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, reportados anteriormente^[37 y 40-42]. Según investigación realizada, la fase *simonkolleite* $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ es soluble en soluciones débilmente ácidas (pH=5-6) y puede ser transformada en hidrosulfato, que es menos soluble^[41]. En la presencia de iones SO_4^{2-} en la superficie de zinc, estos dominan la reacción de formación de diferen-

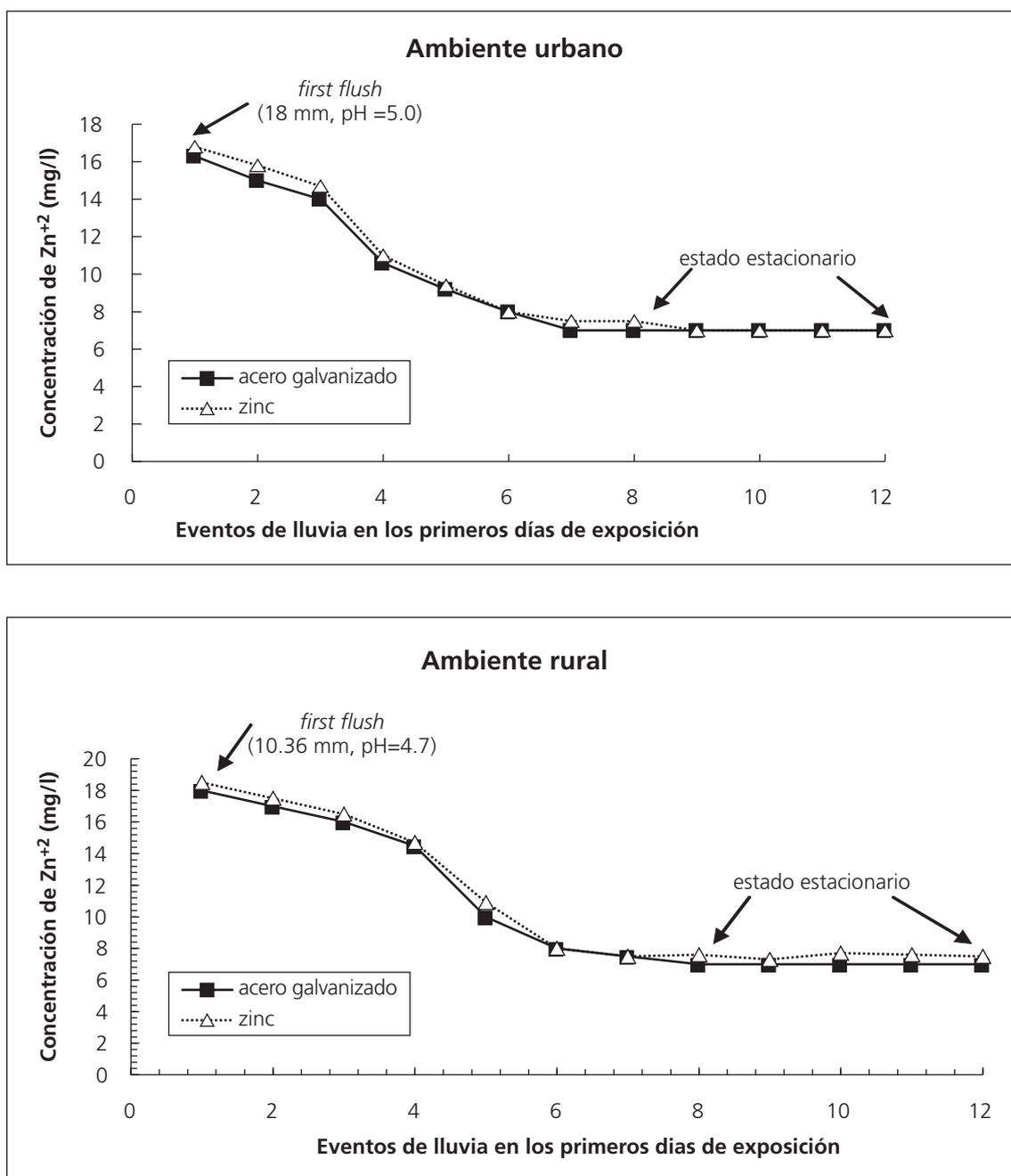


Figura 5. Efecto *runoff* de zinc como consecuencia de los primeros eventos de lluvias (*first flush*) en los ambientes “urbano” y “rural”.

Figure 5. *Runoff* effect of zinc as a consequence of the first rainy events (*first flush*) in the urban and rural environments.

tes tipos de sulfatos de zinc básicos y complejos (hidrosulfatos), detectados en este estudio.

Según los resultados reportados en la literatura, con el primer evento de lluvia (*first flush*) algunas sales solubles de zinc (productos de corrosión), como el hidroxicarbonato de zinc y sulfato básico de zinc, con poca adherencia, se desprenden de la superficie metálica y disuelven en la solución *runoff*^[9, 42 y 43].

La figura 5 presenta el efecto *runoff* (disolución) del

zinc, como consecuencia de las primeras lluvias (*first flush*) que han caído sobre la superficie de los dos tipos de muestras de zinc, después de su inicio de exposición en los ambientes “urbano” y “rural” del clima tropical húmedo. Excepto el primer evento de lluvia, con pH = 4,7 y pH 5,0 en ambos ambientes, los siguientes eventos presentados en la figura 4 han mostrado un valor del pH ≈ 5,3. Como se puede observar (Fig. 5), con el primer evento de lluvia (*first flush*) caído sobre

la superficie de las muestras de zinc se presentan valores altos de la concentración de iones Zn^{2+} (16-18 mg/l) en las soluciones *runoff*, tanto para el acero galvanizado como para el zinc. Este hecho indica que parte de los productos de oxidación del zinc, que forman la película de corrosión, han sido disueltos. Posteriormente, con los siguientes 4-5 eventos de lluvias en este periodo (Fig. 4), la concentración de Zn^{2+} en las soluciones *runoff* tiende a disminuir, hasta alcanzar una concentración casi triplemente menor y constante (estado estacionario del proceso). En esta etapa, posiblemente, se ha llegado a un equilibrio entre la velocidad de formación de productos de oxidación sobre la superficie del zinc y la velocidad de su *runoff*, presentándose una concentración de Zn^{2+} 7 mg/l. La concentración de los iones Zn^{2+} depende de la cantidad de productos solubles de corrosión formados sobre la superficie del metal en ausencia de lluvias y, así mismo, está asociada con la capacidad de estos productos de absorber y retener agua.

3.2.2. Acidez (pH) de las soluciones *runoff* de zinc y de las lluvias

Los valores promedios mensuales del pH de las soluciones *runoff* de zinc, captadas en ambos ambientes durante cada evento de lluvia, indican que en el ambiente "urbano" se han registrado valores ligeramente más alcalinos (5,51 a 7,50) que los del ambiente "rural" (5,10 a 7,00). Estos intervalos de pH corresponden a lluvias (Tabla 1) con acidez entre 5,00–6,00 (ambiente "urbano") y 4,70–6,10 (ambiente "rural"). El aumento del valor del pH de las soluciones *runoff* confirma que el metal zinc es muy sensible al pH de las lluvias que han ocurrido, presentándose una disolución de sus productos de corrosión con carácter básico (hidróxidos y /o carbonatos). Por lo tanto, en ambos ambientes, el pH de las soluciones *runoff* del zinc es mayor que el del pH de las lluvias. Es importante subrayar que sobre el efecto *runoff* influye fuertemente la cantidad de lluvia que ha caído sobre la superficie de las muestras de ensayo, así como la periodicidad de las lluvias y su duración. Los datos del análisis indican también que el acero galvanizado con zinc en caliente tiene una mejor resistencia a la corrosión que las muestras de zinc ya que el pH de sus soluciones *runoff* es relativamente menor (menos sales básicas de zinc disueltos). Este resultado puede ser relacionado con la presencia de una cantidad pequeña del metal aluminio en el recubrimiento del zinc (acero galvanizado), que proporciona un óxido más resistente a la corrosión (Al_2O_3), así como con la diferente estructura cristalina (tamaños de granos diferentes en simple vista) en la superficie del acero galvanizado, comparada con la de las muestras de zinc.

3.2.3. Iones carbonatos en las soluciones *runoff* del zinc

El zinc es un metal que forma productos de corrosión de carácter básico. De acuerdo al diagrama termodinámico de Pourbaix, en un intervalo de pH de 6 a 7 existe una región de estabilidad del zinc, debido a la formación de capa de carbonato de zinc^[44]. Los compuestos más abundantes del zinc que han sido constatados en ambiente "rural", en ausencia de lluvias ácidas, son *smithsonita* ($ZnCO_3$) y el *hidroxicarbonato*, mezclado con sal de *hidrozincita* ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$), considerado, este último, como fase de corrosión para estructuras de zinc expuestas a intemperie^[37, 42 y 45]. En atmósfera "industrial" los resultados revelan que la parte soluble de los productos de zinc está formada por carbonatos y sulfatos básicos de zinc^[42 y 46].

El análisis de iones carbonato, como parte de carbonatos básicos de zinc disueltos, muestra que las soluciones *runoff* de zinc puro y acero galvanizado contienen mayor cantidad de este ión que las lluvias que han ocurrido. Los datos discutidos anteriormente han demostrado que los valores del pH de las soluciones *runoff* del acero galvanizado y del zinc, recogidos en ambos ambientes de ensayo, han sido mayores (más alcalinos) que los del pH de las lluvias ocurridas. De esta manera, los datos confirman la disolución de carbonatos de zinc y, por lo tanto, su presencia como productos de corrosión del zinc, además de óxidos/hidróxidos básicos solubles. Así mismo, existe una tendencia mayor del *runoff* de carbonatos en la superficie del zinc, comparada con la del acero galvanizado, debido a la mayor velocidad de corrosión del zinc puro. La cantidad de carbonatos de zinc formados durante la corrosión depende mucho de la periodicidad de las lluvias, su intensidad, periodos sin lluvias, por lo que esta cantidad puede variar con el tiempo. El desarrollo de la corrosión del zinc y formación de nuevos productos solubles compite con el proceso de su disolución (*runoff*) en todo el periodo. Un ejemplo del análisis de carbonatos en las muestras de lluvias y soluciones *runoff* de zinc, colectadas en el ambiente "rural", se presenta en la figura 6. Después de un periodo de meses sin lluvias (Marzo-Mayo 2006), se presentan nuevos *first flush*, que conllevan a un nuevo aumento de los carbonatos de zinc disueltos. Como se puede observar, se han alcanzado valores de carbonatos hasta ≈ 120 mg/l.

3.2.4. Conductividad de las soluciones *runoff* de zinc y de las lluvias

La figura 7 presenta, como ejemplo, los valores de la conductividad iónica de las muestras de lluvias y de soluciones *runoff* de zinc, colectadas en el ambiente

Ambiente rural

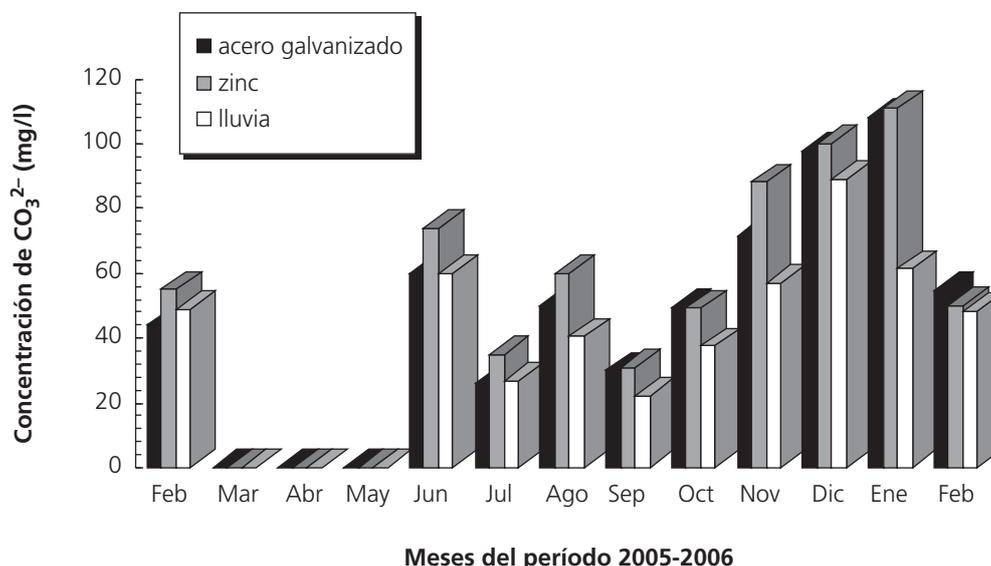


Figura 6. Concentración de iones carbonatos (mg/l) en las lluvias y soluciones *runoff* de acero galvanizado y zinc, durante su exposición (Febrero 2005 – Febrero 2006) en clima tropical húmedo “rural”.

Figure 6. Concentration of carbonates ions (mg/l) in rains and runoff solutions of galvanized steel and zinc, during their period of exposure (Febrero 2005 – February 2006) in rural tropical humid climate.

“urbano” para el periodo de este estudio. Como se puede observar, el valor de la conductividad de las soluciones *runoff* es mayor, comparado con la conductividad de las lluvias ocurridas, confirmando de nuevo el proceso de *runoff* del zinc. Este ambiente es más agresivo que el “rural”, influenciado por la mayor contaminación con SO_2 (Fig. 2b), así como ligeramente más corrosivo para las muestras de zinc puro. En los meses de lluvias continuas los valores de conductividad de las soluciones *runoff* de zinc son más bajos y cercanos a las conductividades de la lluvia. Esto, ocasiona la eliminación de los contaminantes depositados en la superficie del zinc y de esta manera perjudica la formación de nueva capa de productos de corrosión. Como consecuencia de este hecho, el proceso *runoff* del metal disminuye (menor conductividad de estas soluciones). Sin embargo, los eventos de lluvias intensas como *first flush*, que han ocurrido en el ambiente *urbano* después de un periodo seco de dos meses (Abril- Mayo 2006), han llevado a un aumento brusco de la conductividad de las soluciones *runoff* de zinc (Fig. 7) ya que durante este periodo sin lluvias se ha dado posibilidad de desarrollo del proceso de corrosión y formación de nuevos carbonatos de zinc básicos, así como una nueva acumulación de contaminantes depositados sobre la superficie metálica.

3.2.5. Composición química iónica de las soluciones *runoff* del zinc

Durante la exposición de un metal a la intemperie se considera, habitualmente, que los contaminantes pueden llegar a la superficie del metal por deposición seca, así como con las lluvias que han ocurrido. El análisis de la composición química de las soluciones *runoff* posibilita obtener una información importante al respecto de: tipos de contaminantes que se han depositado sobre el metal durante los periodos secos (sin lluvias) y, posteriormente, han sido lavados de la superficie del metal por las lluvias; los tipos de productos de corrosión de zinc han sido disueltos y han pasado en las soluciones *runoff*. La tabla II presenta la composición química iónica de las soluciones *runoff*, colectadas de las muestras de acero galvanizado y zinc, durante su exposición en el ambiente “urbano” y “rural”, comparando estas con la composición de las lluvias. Como se puede observar, las lluvias presentan mayores concentraciones de los siguientes iones contaminantes en orden decreciente: cloruros, nitratos, sulfatos, calcio y sodio, siendo el ambiente “rural” más contaminado con Cl^- (por su cercanía a la costa) y el ambiente “urbano” con mayor concentración de SO_4^{2-} (SO_2). Los iones de Cl^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} son parte de las brisas marinas que han llega-

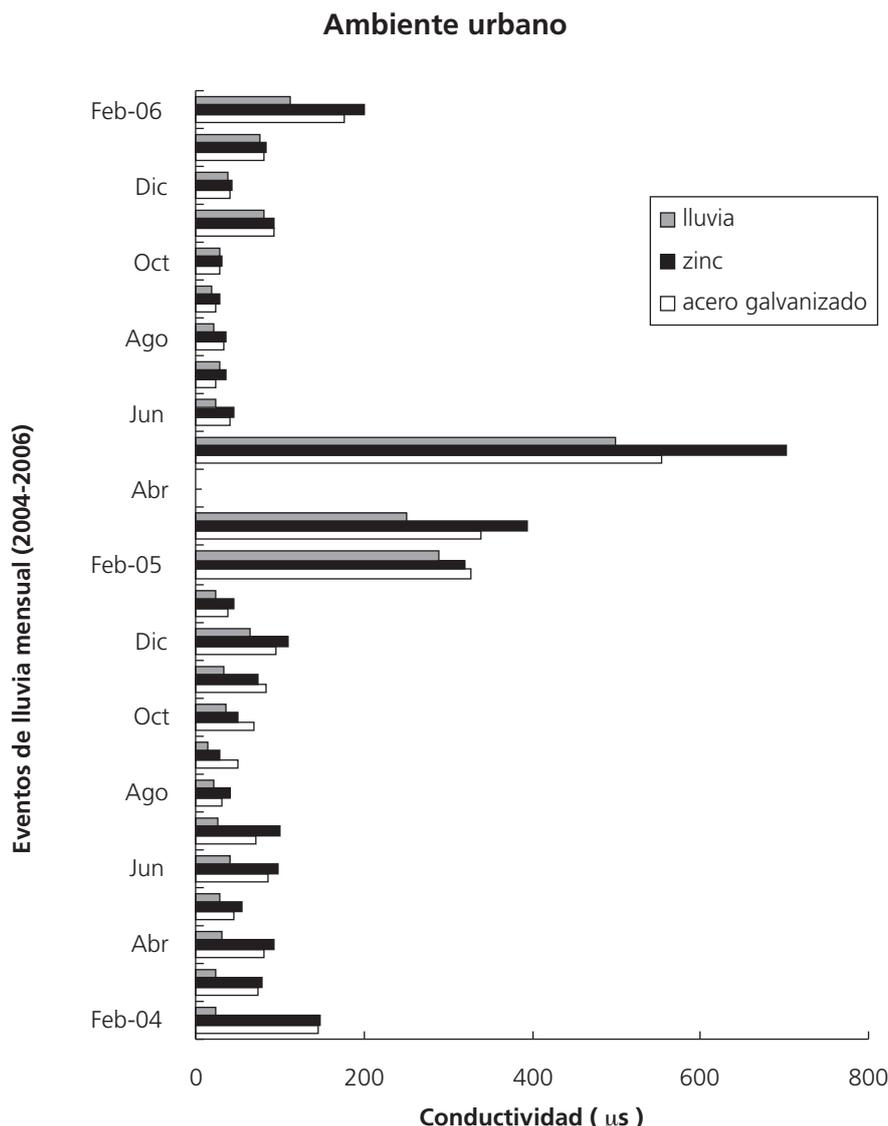


Figura 7. Conductividad de lluvias y soluciones *runoff* colectadas de muestras de zinc y acero galvanizado durante su exposición en clima tropical húmedo, "urbano".

Figure 7. Conductivity of rains and runoff solutions, collected from zinc and galvanized steel samples during their exposure in urban tropical humid climate.

do a estas distancias (NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCO_3), así como el Ca^{2+} podría ser originado de los suelos tipo *gleysoles mólicos* (34 % de calcio, con pH alcalino) que existen en la región de Tabasco. Otros iones, como NO_3^- , SO_4^{2-} y NH_4^+ , probablemente, provienen de fuentes antropogénicas. Las emisiones de NH_3 (amoníaco), habitualmente, presentan emisiones, principalmente, residuos agrícolas y domésticos. Estos tipos de iones, como parte de compuestos iónicos depositados sobre la superficie de las muestras de zinc, son los principales iones detectados en las soluciones *runoff* del metal. Sin embargo, se puede notar que la cantidad de cloruros en las soluciones *runoff* de zinc es hasta 3-4 veces mayor que en las lluvias, debido a

su retención en la superficie de zinc (adsorbidos/depositados o parte de compuestos de zinc formados durante de la corrosión). Como se mencionó anteriormente, la fase de zinc y cloro, *simonkolleite*, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, puede ser disuelta durante eventos de lluvias débilmente ácidas, y de esta manera contribuir también a la mayor concentración de iones de cloro en las soluciones *runoff* de zinc. Esta fase no ha sido detectada, a lo largo de este estudio, retenida en la superficie de zinc; en la superficie del acero galvanizado se presenta en el ambiente "rural", en meses más avanzados y en diferentes periodos (14 y 20 meses), así como otro compuesto de zinc y cloro. En ambos ambientes, las soluciones *runoff* de las muestras

Tabla II. Cantidad acumulada (g/m^2) de iones detectados en las lluvias y en las soluciones runoff de muestras de zinc y acero galvanizado, durante su exposición en el ambiente urbano y rural del clima tropical húmedo (Febrero 2004 – Febrero 2006)

Table II. Accumulative quantity (g/m^2) of ions detected in rains and in runoff solutions of zinc, and galvanized steel samples, during their exposure in urban and rural environments of humid tropical climate (February 2004 – February 2006)

Iones	Ambiente urbano			Ambiente rural		
	Runoff (zinc)	Runoff (acero galvanizado)	lluvia	Runoff (zinc)	Runoff (acero galvanizado)	lluvia
SO_4^{2-}	12,53	10,77	7,62	6,79	7,16	5,87
NO_3^-	11,79	11,41	11,00	7,99	8,38	7,65
NH_4^+	0,35	0,28	0,25	0,98	0,84	0,78
Cl^-	45,14	38,66	33,00	65,15	56,56	46,00
Ca^{2+}	9,64	9,20	8,50	6,58	5,16	5,00
Mg^{2+}	2,85	1,22	1,40	2,24	1,35	1,60
Na^+	6,31	3,75	3,80	5,91	5,49	5,50
K^+	1,93	1,94	1,80	1,93	1,43	1,40

Nota: La presencia de iones carbonatos (CO_3^{2-}) y su variación con el tiempo ha sido presentada en el p.3.2.3 de este artículo.

de zinc (el metal menos resistente a la corrosión) muestran una mayor concentración de cloruros que las soluciones del acero galvanizado. Así mismo los estudios han revelado que, en ambientes industriales (ambientes ácidos), el sulfato básico de zinc, con poca adherencia, se desprende de la superficie metálica y disuelve en la solución runoff^[9, 42 y 43]. Este hecho podría ser una razón para la mayor concentración del ion SO_4^{2-} en las soluciones runoff de zinc, comparada con la de lluvias.

3.3. Pérdida de masa de zinc por el efecto runoff

Las figuras 8a y 8b presentan las pérdidas mensuales de masa del metal zinc detectada en las soluciones runoff, como consecuencia de las lluvias. Los valores son promedio de 8 muestras (soluciones runoff) de cada metal (zinc y acero galvanizado), retiradas después de los eventos de lluvias, sumando la cantidad del metal de zinc encontrado en las soluciones runoff para cada mes de 2004-2006 en los ambientes “rural” (Fig. 8a) y “urbano” (Fig. 8b). La cantidad de zinc perdida (disuelta) como parte de sus productos de corrosión solubles (hidróxidos/óxidos, carbonatos, sulfatos básicos y cloruros de zinc), eliminados durante el zinc runoff, es fuertemente influenciada por los eventos de lluvias, su duración y periodicidad entre periodos secos, así como por el nivel de contaminación con SO_2 (un gas ácido) en el ambiente, como un factor principal que, determina el pH de las lluvias y de capas húmedas formadas sobre la superficie del metal zinc. Durante este estudio se muestran valores de runoff de zinc hasta $\approx 1,4 \text{ g/m}^2$.

Así mismo, estos datos confirman una mejor resistencia a la corrosión del acero galvanizado con zinc en caliente, comparada con la del zinc. De esta manera, en el ambiente “urbano” (el más agresivo) del clima tropical húmedo se ha perdido, para estos dos años de ensayo, por el fenómeno runoff, la cantidad promedio de zinc de $\approx 9,90 \pm 0,30 \text{ g/m}^2$, siendo esta, en el primer año, del orden de $\approx 6,20 \text{ g/m}^2$ y disminuyendo a $\approx 3,70 \text{ g/m}^2$ para el segundo año (Fig. 8b). En el ambiente “rural”, donde se han presentado menos meses con lluvias, el valor total promedio de zinc disuelto es de $\approx 8,80 \pm 0,30 \text{ g/m}^2$, cantidad, de la cual, $\approx 6,10 \text{ g/m}^2$ corresponde al primer año y $\approx 2,70 \text{ g/m}^2$ al segundo año. Estos datos muestran que la cinética del proceso runoff del zinc tiende a una disminución con el tiempo, aunque en el segundo período de este ensayo (2005-2006) ha habido un mayor tiempo de humectación (TOW) de la superficie metálica, así como una mayor cantidad de lluvias (Tabla I). Es posible que sobre esta diferencia en el proceso runoff anual del zinc haya influenciado el hecho que durante el período de 2004-2005 (primer año) haya habido una cantidad mayor de días secos entre los eventos de lluvias, lo que ha posibilitado el desarrollo y formación de una mayor cantidad de productos de corrosión del zinc, por lo que se ha presentado un incrementado de las concentraciones de zinc en el runoff, comparado con 2005-2006. La diferencia en las velocidades de runoff también depende de la estabilidad, porosidad y defectos en las primeras capas de corrosión formadas en el zinc, así como de la solubilidad y adherencia de estos productos de corrosión formados con el tiempo del desarrollo de la corrosión.

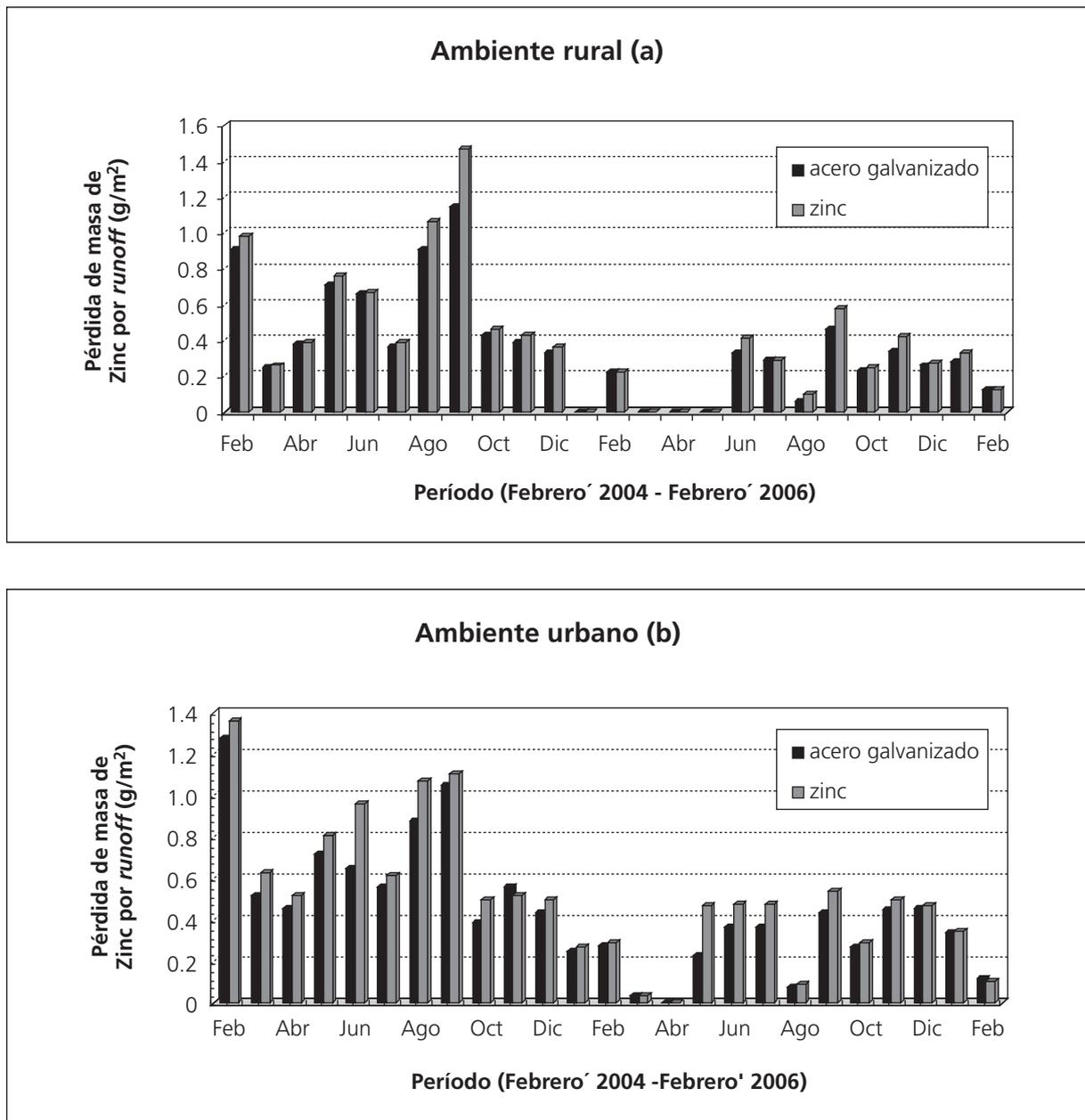


Figura 8. Pérdida de masa (g/m^2) de zinc liberada durante el proceso *runoff* de muestras de zinc y acero galvanizado, expuestas en ambiente "rural" (a) y "urbano" (b) del clima tropical húmedo.

Figure 8. Mass loss (g/m^2) of zinc released during *runoff* process of zinc and galvanized steel samples, exposed in rural (a) and urban (b) environments of humid tropical climate.

Se ha investigado, en varios países de Europa (en Suecia y Holanda), que en el clima templado-nórdico, el proceso *runoff* del zinc es relativamente estable en el tiempo, siendo del orden de 0,07 hasta 3,1 g/m^2 después de un año^[13 y 15]. Otra investigación realizada con una variedad de materiales galvanizados con zinc y zinc en barras, expuestos por 16 meses en clima industrial/marino (Port Talbot), revela que el mayor nivel de *runoff* presenta el electrozinc (4,20-4,38 g/m^2), seguido por aceros galvanizados como

zinc en caliente, *hot dip*, (0,15 % Al; 2,87 g/m^2), "galvanneal" (2,36 g/m^2)^[20]. El *galvanneal* tiene la mayor cantidad inicial de zinc *runoff*, debido a la presencia de la fase intermetálica de hierro/zinc que promueve la disolución anódica (corrosión) del zinc. Con menor velocidad de *runoff* resultan los aceros recubiertos con aleación a base de aluminio/zinc, como "Galfan" (5 % Al) and Z-alulite (55 % Al), que presentan velocidad de *runoff* de zinc del orden de 2,04 y 0,67 g/m^2 , respectivamente, para el tiempo de este

ensayo de 16 meses. En ambiente marino-costero^[18] se ha medido la velocidad de zinc *runoff* hasta de 1,4 $\mu\text{m}/\text{año}$ para zinc laminado o recubierto térmicamente con recubrimientos de zinc/aluminio.

3.4. Velocidad total de corrosión de zinc y balance de masas

Se ha informado en la literatura^[18], que la velocidad de *runoff* de un metal para un tiempo t puede calcularse basándose en el siguiente balance de masas (g/m^2):

$$M(t) = T(t) + R(t) \quad (1)$$

donde, $M(t)$ es la masa total del metal convertido en productos de corrosión, $T(t)$ - la masa de los productos de corrosión no disueltos (protectores) que se han quedado sobre el metal y $R(t)$ es la masa de los productos de corrosión solubles (no protectores), *disueltos* por el efecto *runoff*.

En las figuras 9 a y b se comparan las pérdidas de masa total de zinc (zinc y acero galvanizado), convertido por la *corrosión* en productos de corrosión (evaluada con la técnica de gravimetría), y la masa del zinc (como parte de los productos solubles de corrosión), liberada con los eventos de lluvia (*runoff*) que han ocurrido durante los dos años de este ensayo en el ambiente "urbano", el más agresivo. Como se puede observar, la masa de zinc disuelta durante el proceso *runoff* tiene valores menores que la masa total del metal convertido en productos de corrosión. Por otro lado, ambas pérdidas (por corrosión y *runoff*) presentan valores muy cercanos durante los primeros eventos de lluvias, siendo menor, de 7 a 17 %, la pérdida de zinc durante el *runoff*. Los resultados indican que la velocidad anual de corrosión del zinc ha aumentado un 47 % del primer al segundo año de ensayo (de $\approx 10,00$ a $14,70 \pm 0,30$ % g/m^2), mientras la velocidad de *runoff* de zinc ha incrementado un 50 % (de $8,20$ a $12,40 \text{ g}/\text{m}^2 \pm 0,30$). Estos datos revelan que ambos procesos (de corrosión y *runoff*) tienden a valores menos crecientes, a partir del segundo año de corrosión del metal. Se puede concluir, también, que la velocidad de *runoff* del zinc en el clima tropical húmedo ha sido entre 16 y 18% menor que la velocidad de corrosión de este metal. Por otro lado, la diferencia entre los valores de corrosión y *runoff*, presentados en la figura 9, da la masa de aquellos productos de corrosión no disueltos (protectores), que se han quedado sobre la superficie del metal. Los resultados confirman la menor resistencia a la corrosión del zinc (Fig. 9a), comparado con el acero galvanizado (Fig. 9b), por lo que su proceso de *runoff* es más intensivo (Fig. 8). La resistencia del zinc a la corrosión

depende mucho de otros factores, como la estructura de granos y su morfología, cantidad de impurezas metálicas, entre otros, que han sido estudiados, también, con diferentes técnicas electroquímicas^[47-48].

Los estudios recientes en Europa y Estados Unidos, referidos anteriormente, han demostrado que la velocidad de *runoff* puede ser más baja que la velocidad de corrosión y se han publicado diferencias que ascienden desde un 55 al 81% para el zinc, durante exposiciones de cinco años.

4. CONCLUSIONES

Las etapas iniciales del proceso de *runoff* de zinc, debido a disolución parcial de sus productos de corrosión formados en zinc y acero galvanizado (*hot dip*), han sido estudiadas durante dos años en diferentes ambientes del clima tropical húmedo ("rural" y "urbano"), ubicados en el estado de Tabasco, Golfo de México. Los datos revelan que este proceso está fuertemente influenciado por varios factores que determinan la agresividad de este clima: altos valores anuales de tiempo de humectación (TOW) de la superficie del metal (contribuyente para el desarrollo de la corrosión del metal), frecuencia e intensidad de las precipitaciones pluviales (motor principal para el *runoff* del metal), ciclos de períodos lluviosos y sin lluvia, composición química y pH (acidez) de las lluvias, contaminantes ácidos (SO_2) y cloruros. En ambos ambientes de ensayo, se han detectado altos valores anuales de zinc *runoff* ($\approx 8,20$ a $12,40 \pm 0,30$ g/m^2) y corrosión atmosférica de zinc ($\approx 10,0$ a $14,70 \pm 0,30$ g/m^2), siendo el *runoff* hasta 80 % de la masa total de zinc corroído. Los datos mostrados revelan, también, un mayor nivel de *runoff* del zinc, comparado con el acero galvanizado. Por otro lado, el ambiente "urbano" es más agresivo que el "rural", debido a la doble concentración del gas SO_2 , que determina el pH, débilmente ácido, de las soluciones acuosas en contacto con la superficie del metal (humedad y lluvias). La mayor concentración de iones, detectados en las lluvias y en las soluciones *runoff* del zinc, corresponden a carbonatos, cloruros, nitratos, sulfatos, mientras son minoritarios los iones de sodio, potasio, calcio, magnesio y amonio.

Agradecimientos

Los autores están muy agradecidos al apoyo brindado por CINESTAV-Mérida, Universidad de Campeche y la Universidad de Tabasco, para la realización de este estudio. Así mismo, se agradece al M.C. D. Aguilar (Departamento de Física Aplicada de CINESTAV-Mérida) por su apoyo en el análisis de los productos de corrosión.

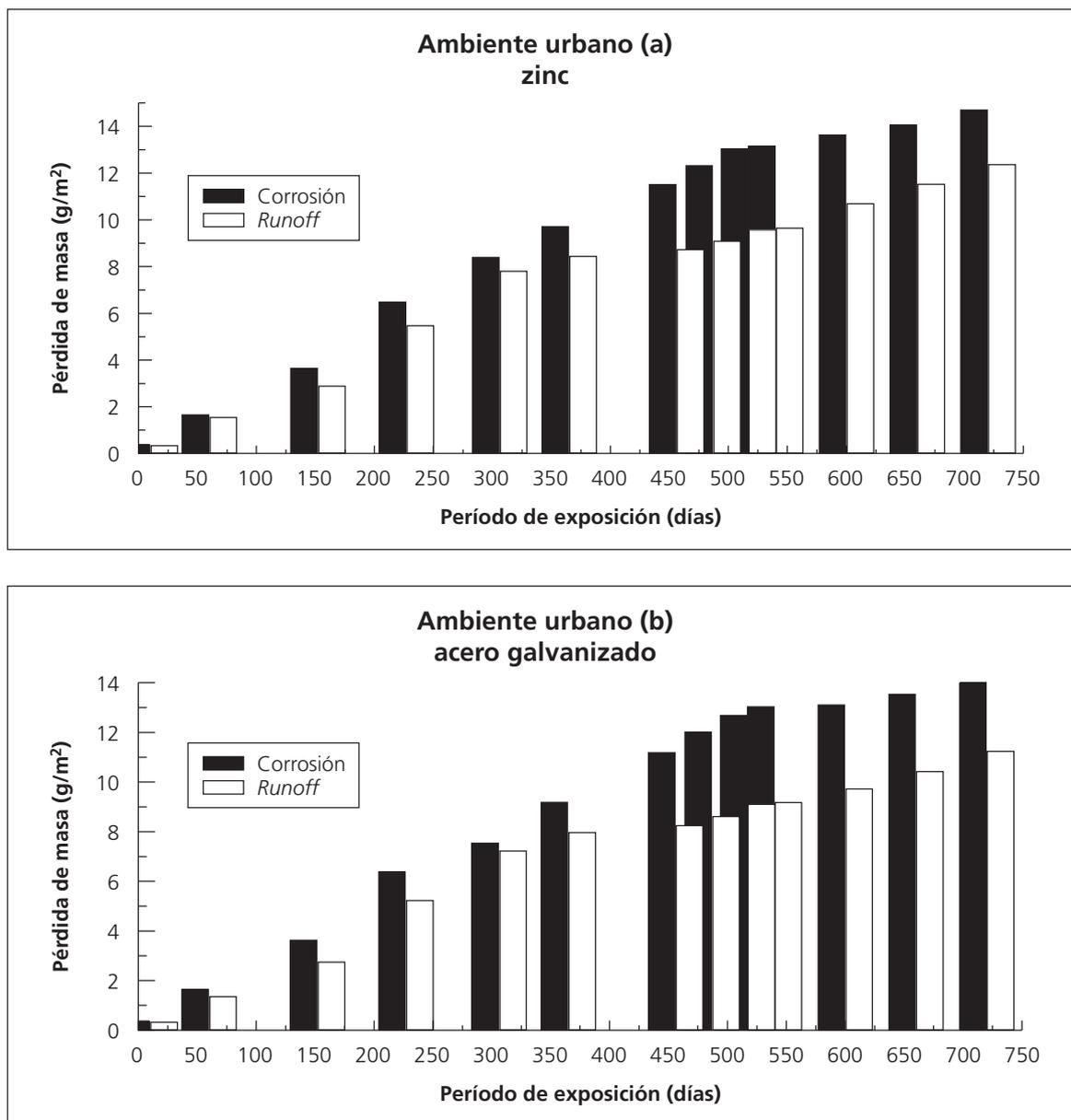


Figura 9. Pérdida de masa (g/m²) total de zinc por corrosión en el ambiente "urbano", comparada con la masa de zinc liberada durante los fenómenos *runoff*, en función del período de exposición (2 años) de las muestras de zinc (a) y acero galvanizado (b) en clima tropical húmedo.

Figure 9. Total mass loss of zinc (g/m²) due to corrosion in urban environment, compared to released zinc during runoff phenomenon, as a function of period of exposure (2 years) of samples zinc (a) and galvanized steel (b) in humid tropical climate.

REFERENCIAS

- [1] <http://www.unctad.org/infocomm/espagnol/zinc/mercado.htm> International Zinc Association (IZA/ILZSG),
- [2] *Anuario 2002*. Instituto Nacional de Estadística Geográfica e Informática (INEGI) de México,.
- [3] I.L. ROZENFELD, *Atmospheric Corrosion of Metals*, B.H. Tytel (Ed.), National Association of Corrosion Engineers (NACE), Houston, TX, EE.UU., 1973.
- [4] V. KUCERA Y E. MATTSSON, *Atmospheric Corrosion*, W.H. Ailor (Ed.), Stockholm, Sweden, 1982.
- [5] *Corrosion, Vol.1-2*, L.L. Shreir, R.A. Jarman y G.T. Burstein (Eds.), 3^{ra} ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, England, 1994.
- [6] L. VELEVA Y R. KANE, *Atmospheric Corrosion, Vol.13A*, S. D. Cramer y B. S. Covinio (Eds.), ASM International, OH, EE.UU., 2003, pp.196-209.
- [7] U. EVANS, Electrochemical mechanism for atmospheric rusting, *Nature* 206, (1965) 980-982.
- [8] C.J. SLUNDER Y W.K. BOYD, *Zinc: Its corrosion re-*

- sistance, 2^{da} ed., T.K. Christman y J. Payer (Eds.), Int. Lead Zinc Research Org., Inc., N. Y., EE.UU., 1983.
- [9] T.E. GRAEDEL, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 193C-203C.
- [10] X. G. ZHANG, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, Plenum, N. York, EE. UU., 1996, p.176.
- [11] S. BERTLING, I. ODNEVALL, C. LEYGRAF Y D. BERGGREN, *Atmospheric Corrosion* ASTM STP 1421, H.E. Townsed (Ed.), ASTM Inter., West Conshohocken, Philadelphia, EE.UU., 2002, pp. 200-215.
- [12] J. FÖRSTER, *Water Sci. Technol.* 33 (1996) 39-48.
- [13] W. HE, I.W. ODNEVALL Y C. LEYGRAF, *Water Air Soil Pollut* 1 (2001) 67-82.
- [14] W. HE, I.W. ODNEVALL Y C. LEYGRAF, *Outdoor Atmospheric Corrosion* ASTM STP 1421, H.E. Townsed (Ed.), ASTM Inter., West Conshohocken, Philadelphia, EE.UU., 2002, pp. 216-229.
- [15] D.G. HEIJERICK, C.R. JANSSEN, C. KARLÖN, I.W. ODNEVALL Y C. LEYGRAF, *Chemosphere* 47, 2002, pp. 1073-1080.
- [16] C. KARLEN, I.W. ODNEVALL, D. HEIJERICK, C. LEYGRAF Y C.R. JANSSEN, *Sci. Total Environ.* 277 (2001) 169-180.
- [17] R.H.J. KORENROMP Y J.C.T. HOLLANDER, *TNO-report, TNO-MER-R 99/441*, TNO Institute of Environmental Sciences, Energy Research and Process Innovation, NL-7300 Apeldoorn, The Netherlands, 1999.
- [18] S.A. MATTHES, S.D. CRAMER, S.J. BULLARD, JR.B.S. COVINO Y G.R. HOLCOMB, *Proc. 58th Ann. Conf. CORROSION NACE, 2003*, No. 03598.
- [19] Z. POLKOWSKA, T. GÓRECKI Y J. NAMIEŃNIK, *Chemosphere* 49 (2002) 1.275-1.283.
- [20] J.H. SULLIVAN Y D.A. WORSLEY, *Br. Corr. J.* 37 (2002) 282-288.
- [21] V. ROCHER, S. AZIMI, H. GASPERT, L. BEUVIN, M. MULLER, M. RÉGIS Y G. CHEBBO. *Water Air Soil Pollut.* 159 (2004) 159: 67-86.
- [22] M. FALLER Y D. REISS, *Mater. Corr.* 56 (2005) 244-249.
- [23] P.C. VAN METRE, *Chemosphere* 52 (2003) 1.727-1.741.
- [24] M.I. YAZIZ, H. GUNTING, N. SAPARI Y A.W. CHAZALI, *Water Res.* 23 (1989) 761-765.
- [25] J. ZOBRIST, S.R. MÜLLER, A. AMMANN, T.D. BUCHELI, V. MOTTIER, M. OCHS, R. SCHOENENBERGER, J. EUGSTER Y M. BOLLER, *Water Res.* 34 (2000) 1.455-1.462.
- [26] L. VELEVA Y L. MALDONADO, *Br. Corr. J.* 33 (1998) 53-57.
- [27] L. MALDONADO Y L. VELEVA, *Mater. Corr.* 50 (1999) 261-266
- [28] L. VELEVA Y M. ALPUCHE-AVILES, *Outdoor Atmospheric Corrosion* ASTM STP 1421, H.E. Townsend (Ed.), American Society for Testing and Materials, West Conshohocken. Philadelphia, EE.UU., 2002, pp. 48-58.
- [29] F. CORVO, C. HACES, N. BETANCOURT, L. MALDONADO, L. VELEVA, M. ECHEVERRIA, O. RINCON Y A. RINCON, *Corros. Sci.* 39 (1997) 823-833.
- [30] J.M. COSTA Y J. VILARRASA, *Br. Corr. J.* 28 (1993) 117-120.
- [31] E. ALMEIDA, M. MORCILLO Y B. ROSALES, *Br. Corr. J.* 35 (2000) 284-288 y 289-296.
- [32] ISO 9226, *Corrosion of metals and alloys. Corrosivity of atmospheres. Determination of corrosion rate of standard specimens for the evaluation of corrosivity*, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1992.
- [33] ASTM G50-76, *Standard Practice for Conducting Atmospheric Corrosion Test on Metals*, ASTM Intern., West Conshohocken, P.A, EE.UU., 2003.
- [34] ISO 9223, *Corrosion of Metals and Alloys. Corrosivity of Atmospheres. Classification*, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1992.
- [35] L VELEVA, G. PÉREZ Y M. ACOSTA, *Atmos. Environ.* 31 (1997) 773-776.
- [36] ISO 9225, *Corrosion of Metals and Alloys, Corrosivity of Atmospheres. Measurement of pollution*, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1992.
- [37] P. QUINTANA, L. VELEVA, W. CAHUICH, R. POMÉS Y J.L. PEÑA, *Appl. Surf. Sci.* 99 (1996) 325-334.
- [38] P. QUINTANA, L. VELEVA Y L. BAÑOS, *Ad. X-ray Anal.* 40 (1997) 1.
- [39] M. OHANIAN, R. CARABALLO, E.A. DALCHIELE, G. GUNIEO COBS, V. MARTINEZ LUACES Y E. QUAGLIATA, *Rev. Metal. Madrid* 41 (2005) 175-185.
- [40] D. DE LA FUENTE, B. CHICO Y M. MORCILLO, *Rev. Metal. Madrid* Vol. Extr. (2005) 438-442.
- [41] H.E. TOWNSED, *Corros.* 55 (1999) 547.
- [42] I. ODNEVALL Y C. LEYGRAF, *Corros. Sci.* 34 (1993) 1.213-1.229.
- [43] C. LEYGRAF Y T. GRAEDEL, *Atmospheric Corrosion*, Wiley-Interscience Inc., New York, EE. UU., 2000.
- [44] M. POURBAIX, *Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions*, NACE International, Houston, TX, EE. UU., 1974.
- [45] I. ODNEVALL Y C. LEYGRAF, *Corros. Sci.* 36 (1994) 1.077-1.087.
- [46] S. JOVEN, B. HANNOYER, A. BARBIER, J. KASPEREK Y M. JEAN, *Mat. Chem. Phys.* 85 (2004) 73-80.
- [47] W.R. OSÓRIO, S.A. SIQUEIRÁ, C.M.A. FREIRE Y A. GARCÍA, *Rev. Metal. Madrid* Vol. Extr. (2005)176-180.
- [48] W.R. OSÓRIO, C.M.A. FREIRE Y A. GARCÍA, *Rev. Metal. Madrid* Vol. Extr. (2005)160-164.