

Estudio comparativo de la evaluación de la actividad total de sulfatación en la atmósfera de la Ciudad de Rosario y de la región industrial al norte de la misma

Comparative study of the evaluation of the total activity of sulfation in the atmosphere of the City of Rosario and the industrial region to the north of it

Sofía Astivia, Mariana Jesica Sanzberro

Grupo de Estudio Sobre Energía y Medio Ambiente (G.E.S.E)
Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Rosario
sofia.astivia@gmail.com, mariansanzberro@gmail.com

Resumen

Este trabajo muestra un estudio comparativo de agentes sulfatantes totales en la atmósfera entre una zona urbana y una industrial de la ciudad de Rosario sobre testigos que contienen dióxido de plomo como reactivo para su captación.

La metodología de muestreo es del tipo pasiva, exponiéndose los testigos a períodos mínimos de un mes y hasta más de un año, según el diseño del muestreador y la concentración de agentes sulfatantes en el aire atmosférico.

Al comparar las tasas de deposiciones anuales de SO_2 obtenidas en ambos sitios, se encontró que concuerdan con las características que poseen las atmósferas estudiadas respecto de las establecidas en la norma ISO 9223 – 12.

Las tasas de deposiciones anuales de SO_2 obtenidas para la zona industrial resultaron aproximadamente 12 veces respecto de las de la zona urbana, lo que permite concluir que existen diferencias en las concentraciones de agentes sulfatantes en ambos sitios.

Palabras Claves: agentes sulfatantes, atmósfera urbana, atmósfera industrial.

Abstract

This work shows a comparative study of total sulphating agents present in the atmosphere between an urban and industrial area of the city of Rosario with samplers that contain lead dioxide as a reagent for capturing these.

The sampling methodology is of the passive type, exposing the samplers to minimum periods of one month and up to more than one year, depending on the design of the sampler and the concentration of sulphating agents existing in the atmospheric air.

When comparing the annual SO₂ deposition rates obtained at both sites, it was found that they agree with the characteristics of the studied atmospheres with respect to those established as reference in the ISO 9223-12 standard.

The annual SO₂ deposition rates obtained for the industrial zone were approximately 12 times higher than those obtained for the urban zone, which allows us to conclude that there are significant differences in the concentrations of sulphating agents in both sites.

Keywords: sulphating agents, urban atmosphere, industrial atmosphere.

Introducción

La presencia en la atmósfera de diversos componentes azufrados como los SO_x (SO₂ y SO₃), mercaptanos (R-SH), sulfuro de hidrógeno (SH₂), son agentes altamente corrosivos que pueden devenir en la formación de sulfatos al atacar los diversos materiales presentes en el medioambiente. Existe un número importante de estudios de monitoreo de la concentración de SO₂ en el aire respirable de distintas ciudades del planeta, especialmente en los países más industrializados, donde la alta cantidad de industrias de todo tipo demanda un uso intensivo de combustibles fósiles.

En particular, la corrosión atmosférica es un fenómeno que se da en los materiales que están expuestos a la intemperie y está influenciada por la concentración de gases contaminantes, vapores, aerosoles, partículas y otros agentes oxidantes que se encuentran presentes en el aire, el clima y la geografía del lugar. El efecto que provoca sobre los materiales es la degradación de los mismos, que a través de los años pueden destruirlos si no se los protege con algún tratamiento en la superficie expuesta. Es presumible que, en los ambientes industriales, con una mayor concentración de emisores en este tipo de contaminantes, el ambiente sea impactado en mayor medida que en las zonas urbanas, no obstante, la presencia de una creciente cantidad de vehículos automotores en estos conglomerados.

Este proyecto consiste en monitorear la concentración de sulfatantes totales, en dos sitios testigos que poseen clima y geografía similar, pero uno es una zona urbana y el otro una zona industrial, con el objeto de comparar la diferencia de este tipo de contaminantes entre ambos sitios. Atento a que el G.E.S.E. viene desarrollando su tarea de investigación principalmente en la zona de la ciudad de Rosario y conurbano, los sitios elegidos coinciden con la existencia estaciones de muestreo de corrosión atmosférica sobre cupones de acero al carbono y algunos de los principales contaminantes del aire (óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre, óxidos totales y material particulado) ya seleccionadas por su ubicación, diseñadas y adecuadas para este tipo de tareas y utilizadas con éxito en un proyecto previo.

Respecto a esta temática, los resultados obtenidos son inéditos puesto que no existen referencias en la Argentina acerca de este tipo de monitoreo, lo que destaca la importancia de este trabajo, ya que las referencias existentes se limitan a estudios de corrosión atmosférica en cupones de acero al carbono (Giglio et al. 2019) pero no de PbO₂.

Desarrollo

Este trabajo tiene por objetivo describir los procesos correspondientes a la selección de los sitios donde se ubicarán las estaciones de muestreo, diseño, construcción y montaje de los bastidores donde se colocarán los testigos, selección, preparación y colocación de los testigos en los bastidores y desarrollo y puesta a punto de la técnica analítica de análisis de los testigos.

Selección de los muestreadores.

El diseño y la confección de los dispositivos para el muestreo pasivo siguieron los lineamientos de la Norma ASTM D2010/D2010M – 98. De las dos alternativas que indica la norma se eligió la de los cilindros de captación recubiertos en tela (identificado como método A). El funcionamiento del dispositivo de captación se basa en que, durante el tiempo de exposición del testigo, el PbO_2 se va convirtiendo en sulfato de plomo (PbSO_4) acumulándose en este formato. Luego, este es analizado por gravimetría, haciendo precipitar el sulfato de plomo como sulfato de bario utilizando como agente precipitante cloruro de bario.

Armado de los muestreadores.

El procedimiento de preparación y armado de los testigos o muestreadores de sulfatación de acuerdo con la norma mencionada anteriormente indica que deben ser confeccionados con material inerte, con una superficie exterior de aproximadamente 100 cm^2 , cubierto con tela impregnada con la pasta que contiene PbO_2 . Estos cilindros se disponen de manera vertical, y deben alojarse en un gabinete rectangular, cuyas medidas deben ser iguales o superiores a $200 \times 200 \times 200 \text{ mm}$ (ancho x alto x largo). Este gabinete forma parte del conjunto del bastidor (descrito en detalle más adelante) y tiene como función proteger a los cilindros de muestreo de las lluvias. Por ello la cara superior del gabinete debe ser cubierta y poseer ventanas de rejillas en las caras laterales para permitir una correcta aireación.

De acuerdo con todo lo mencionado en el párrafo anterior, para la preparación de los cilindros empleados en el proyecto, se utilizaron tubos de PVC de 40 mm de diámetro y 95 mm de alto para cada testigo (Fig. 1). Luego, para sujetarlos en los bastidores, se fabricaron prismas cuadrangulares de $30 \times 30 \times 95 \text{ mm}$ (ancho x alto x largo) en material plástico de manera que quepan dentro del cilindro y se le realizó una perforación vertical en todo su alto de 5 mm de diámetro para que encastre en el bastidor (Fig. 2).

Para colocar la pasta de PbO_2 , se cortaron trozos rectangulares de gasa esterilizada, de $150 \times 95 \text{ mm}$ (ancho x largo) y se colocó la pasta de PbO_2 centrándola como se muestra en la Fig. 3, de manera que cubra los 100 cm^2 de superficie requeridos. La gasa con la pasta de PbO_2 se envolvió alrededor del cilindro y se sujetó con dos clips de material plástico en la parte inferior y superior, en las áreas libres de pasta de PbO_2 (Fig. 4). En las figuras 1, 2, 3 y 4 se muestran cada una de las partes necesarias para elaborar los testigos.

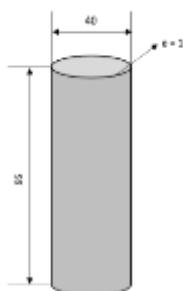


Fig. 1: Cilindro de PVC.

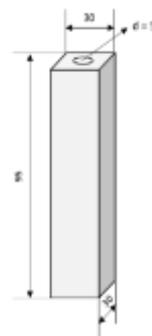


Fig. 2: Prisma rectangular cuadrangulares para sujeción al bastidor.

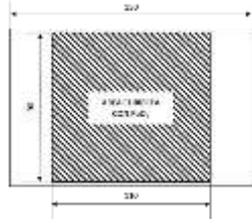


Fig. 3: Gasa esterilizada con la pasta de PbO_2 .



Fig. 4: Clip para sujeción de la gasa.

Armado de bastidores.

Los bastidores fueron construidos en las instalaciones del laboratorio Planta Piloto de la U.T.N. F.R.Ro. y ensamblados en el laboratorio de Mediciones Ambientales del G.E.S.E.

Se utilizó acero al carbono como material para su construcción y fueron cuidadosamente pintados con pintura resistente a la intemperie para evitar el ataque corrosivo. Esto último es muy importante dado que, si se produce un ataque sobre los bastidores, esto haría que no todos los agentes sulfatantes se depositen en los testigos, sino que parte de ellos reaccionarían con el bastidor. En la Fig. 5 se muestran cada una de las partes que componen los bastidores y en la Fig. 6 se aprecia el testigo real armado e instalado en los bastidores.

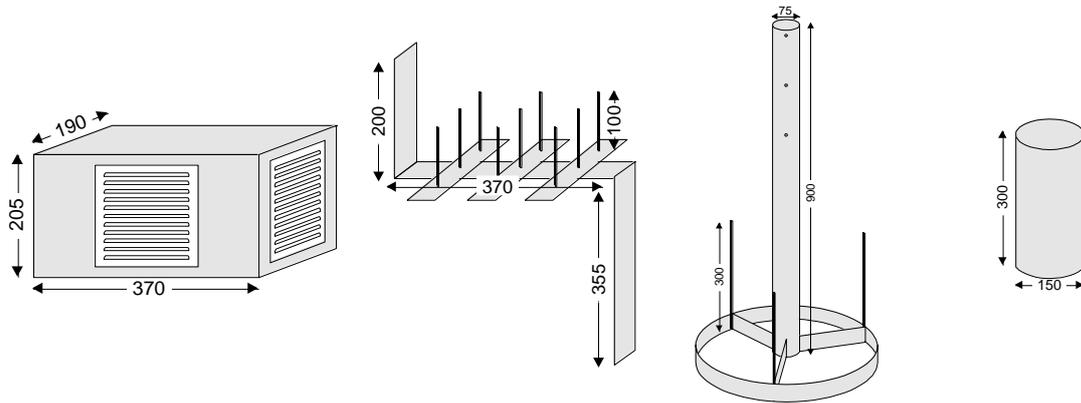


Fig. 5: (a) Carcaza protectora.

(b) Bastidor.

(c) Soporte de bastidor.

(d) Peso de hormigón.



a)



b)

Fig. 9: Imágenes de los bastidores montados en ambos sitios: a) Zona urbana y b) Zona industrial.

Ubicación de las estaciones de monitoreo.

Los sitios de ubicación de las estaciones se evaluaron teniendo en cuenta la norma ASTM G50 – 10, la cual establece las características que deben poseer los sitios de ensayo: lugares limpios, bien drenados, zonas en las cuales los cupones se vean sometidos a todos los efectos atmosféricos, sin incidencia de sombras permanentes de árboles, edificios o estructuras.

Durante el mes de septiembre del 2018 se situaron las estaciones de monitoreo, la primera se ubicó sobre la terraza del edificio Anexo de la U.T.N. F.R.Ro. (zona urbana). La segunda, sobre la terraza de las oficinas de una empresa, ubicada en la intersección de las rutas nacionales N° A012 y N° 11, en la ciudad de San Lorenzo (zona industrial).

Ambos sitios poseen características geográficas y climáticas muy similares, pero se diferencian del tipo de actividad antrópica que poseen.

El bastidor en la zona urbana se fijó a una pared existente y el de la zona industrial al suelo, ya que deberán permanecer allí durante 3 años.

Además, ambos sitios se seleccionaron de forma tal que las estaciones de muestreo no se encuentren afectadas por el acceso continuo de las personas.

Una vez comenzado el período de monitoreo, se procedió al registro de todas las variables relacionadas con la actividad de sulfatación en una hoja de datos, como son: código, posición, fecha de inicio y de retiro de los testigos, período de exposición de los testigos, masa inicial y final, tasa de deposición y condiciones meteorológicas promedio del período correspondiente.

Tratamiento de las muestras.

Una vez completado el período de exposición, se retiraron los testigos y se llevaron al laboratorio para su posterior análisis.

Durante el período 2019 – 2020 se analizaron 9 probetas (siendo 3 de ellas blancos), de las cuales se obtuvieron 3 resultados de actividad de sulfatación por estación de monitoreo, siendo el total de 6 resultados para el período informado.

También, es importante mencionar que la norma de referencia empleada no establece el período de exposición, sino que el mismo debe buscarse de manera que la muestra sea representativa para el detector, es decir, la balanza por tratarse de un análisis gravimétrico. Cabe aclarar que el primer período fue descartado como se explica más adelante en los resultados.

Sobre un vidrio de dimensiones superiores a la gasa con la pasta de PbO_2 se retiró con mucho cuidado la gasa del cilindro. Luego, con una tijera se recortó cuidadosamente el sobrante de gasa que no está impregnada con la pasta.

Posteriormente la gasa impregnada (y los restos de pasta que se pudieron haberse desprendidos al separarla del cilindro y que cayeron sobre el vidrio) se transfirieron a un vaso de precipitado con una solución de Na_2CO_3 caliente para disolver el $PbSO_4$ y convertirlo en Na_2SO_4 soluble. Seguido a ello, la solución de Na_2SO_4 se separó de los restos de PbO_2 por filtración.

Luego, se determinó por gravimetría la cantidad de sulfato precipitándolo con $BaCl_2$ a $BaSO_4$.

De la misma manera que se analizó el testigo expuesto, en paralelo, se analizó un testigo que no fue expuesto y se requiere adoptarlo como blanco para corregir el resultado del testigo expuesto.

Expresión de los resultados.

Una vez obtenido el peso de sulfato de bario, se calculó la actividad total de sulfatación, expresada en mgr/m^2 día utilizando la ecuación 1:

$$M = (W \times 274,5) / (A \times T) \quad \text{ec.1}$$

Siendo:

- M: actividad total de sulfatación en mgr/m²día.
- W: masa de BaSO₄ en gramos, corregida con el blanco.
- A: área de la superficie de la gasa analizada.
- T: tiempo de exposición en días.

Caracterización de la atmósfera en relación con su corrosividad.

Para evaluar la certeza de los resultados obtenidos, se adoptó la norma ISO 9223 – 12, la cual establece clasificaciones de corrosividad de las atmósferas en función de la tasa de deposición de SO₂. Para las atmósferas urbanas establece que el valor de la tasa de deposición de SO₂ (denominada “Pd”) expresadas en mgr/m²día se encuentra entre: 4 < Pd =< 24, mientras que para las zonas industriales se encuentran 24 < Pd =< 80.

Resultados

Durante los dos primeros años del proyecto, se extrajo una primera muestra a los tres meses de colocada la misma. A raíz de que los resultados de laboratorio presentaron dificultades para cuantificar la masa de Na₂SO₄ respecto del blanco, se decidió extraer una segunda muestra al año de su colocación.

En esta oportunidad, sí se pudo realizar con éxito la cuantificación de la masa de Na₂SO₄ y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1. En función de ello, se decidió extraer la próxima muestra al año de esta, cumpliéndose para este testigo, dos años de exposición. Los resultados obtenidos también se muestran en la tabla 1. En esta ocasión se debe destacar que los testigos presentaron un deterioro importante al haber estado dos años expuestos.

Respecto a las variables meteorológicas, durante el primer año de muestreo, se registró en promedio: temperatura ambiente de 18°C, una presión de 1009 hPa, 52,85 mm de precipitaciones y 73% de humedad y durante el periodo de dos años, las condiciones fueron muy similares: temperatura ambiente de 18°C, presión de 1010 hPa, 42,21 mm de precipitaciones y 70% de humedad (Meteored, 2022; Wunderground, 2022).

También, durante el primer año de monitoreo, observamos que las correspondientes a la Estación San Lorenzo, ubicada en una zona industrial, resultan 12,4 veces superiores a las de la Estación U.T.N., situada en una zona urbana. Para los dos años, los valores correspondientes a la Estación San Lorenzo, ubicada en una zona industrial, resultan 11,9 veces superiores a las de la Estación U.T.N.

El menor valor obtenido en la segunda muestra puede deberse a pérdida de material por el deterioro del testigo de acuerdo con lo observado al retirarlo al transcurso de los dos años. Sin embargo, los primeros resultados obtenidos ya muestran indicios de la diferencia en la concentración de agentes sulfatantes en la atmósfera entre las zonas urbana e industrial analizadas.

Tasa de deposición de SO ₂ (en mgr/m ² día)		
Período	Zona	
	Urbana	Industrial
Septiembre de 2018 a septiembre de 2019	6	77
Septiembre de 2018 a septiembre de 2020	5	58

Tabla 1: Tasa de deposición de SO₂ obtenidas.

Conclusiones

Comparando las tasas de deposiciones anuales de SO₂ obtenidas en ambos sitios respecto de las establecidas como referencia en la norma ISO 9223 – 12, podemos afirmar que concuerdan con las características de las actividades antrópicas de las atmósferas estudiadas.

Las tasas de deposiciones anuales de SO₂ obtenidas para la zona industrial resultaron aproximadamente 12 veces respecto de las de la zona urbana, observándose que existen diferencias en las concentraciones de agentes sulfatantes en ambos sitios.

Referencias

GIGLIO, C., MAJORANO, P., DONADELLO, V., POLITO, L., FERRARI, L. C., & DUPUY, M. A. (2020). Empleo de la Norma ASTM G50-10 y la Norma ISO 9223 para la Medición de la Corrosión Atmosférica en dos Zonas con Diferentes Características de Contaminación. AJEA, (1).

ASTM D2010/D2010M – 98, "Standard Test Methods for Evaluation of Total Sulfation Activity in the Atmosphere by Lead Dioxide Technique".

ISO 9223 - 12, "Corrosion of materials and alloys – Corrosivity of atmospheres – classification, determination and estimation".

ASTM G50 – 10, "Standard Practice for Conducting Atmospheric Corrosion Tests on Metals".

<https://www.meteored.com.ar> y www.wunderground.com.

Agradecimientos

Sobre la base del aporte al trabajo final presentado, se desea reconocer la colaboración del Ing. L. C. Ferrari, a la Ing. M. A. Dupuy, al Mg. E.J. Ferrero y al Ing. C. E. Mackler.