

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Departamento de Metalurgia

INFLUENCIA DE ÁCIDOS HÚMICOS EN LA CORROSIÓN DE ZINC PURO PARA
SIMULAR LA CORROSIÓN DE REVESTIMIENTOS HD-ZN EN EL SUELO.

Silvia Paola Valenzuela Guerrero

Proyecto de Grado

Orientador: Professor Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Porto Alegre
2016

Dedico este logro a Dios por darme la vida, a mis padres Martico y Rene que dedicaron su vida entera para nosotros, a mis hermanos Popito, Dino, Paulito por su eterno amor y apoyo, a mi sobrino mathias que nació durante mi ausencia, y a mis amigos que llenan mi vida de invaluable recuerdos.

AGRADECMIENTOS

Inmensos agradecimientos a la Universidad Industrial de Santander por formarme como profesional, y a mis profesores de pregrado, que semestre a semestre dedicaron lo mejor de sí para mi aprendizaje.

Al departamento de relaciones exteriores (UIS) por haberme brindado la oportunidad de hacer intercambio académico en BRASIL, experiencia que llevaré en los mejores recuerdos de mi vida...donde crecí personal, académica y espiritualmente...

A la Universidade Federal Rio Grande do Sul (UFRGS) / BRASIL que me acepto para cursar un semestre de la carrera en su campus...

A mi orientador: Profesor Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick, Jorge da Luz Matos y Maria Denisse por su dedicación y apoyo desde el inicio hasta el final del proyecto y a todos los miembros del laboratorio de ELETROCORR que me brindaron su ayuda en todo momento durante mi estadía en Brasil.

Y a todas las personas que con cariño me acompañaron durante esta gran etapa de universidad.

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE ABREVIATURAS Y SIMBOLOS.....	VI
LISTA DE FIGURAS.....	VII
RESUMEN.....	IX
RESUMO.....	X
ABSTRACT.....	XI
1.0 INTRODUCCION.....	1
2.0 REVISION BIBLIOGRAFICA.....	3
2.1 Corrosión.....	3
2.1.1. Tipos de corrosión.....	4
2.1.2. Mecanismos básicos de corrosión.....	5
2.2 Corrosión en estructuras enterradas y/o sumergidas.....	7
2.3 Características del suelo y su influencia en la corrosión de estructuras enterradas.....	9
2.3.1. Sustancias húmicas.....	12
2.3.2 Interacción con cationes metálicos.....	14
2.4 Corrosión por pite.....	16
2.4.1 Mecanismo de progreso de la picadura.....	19
2.4.2 Potencial de picadura.....	20
2.5 Zinc y revestimientos de zinc.....	21
2.5.1. Productos de corrosión del zinc.....	24
2.5.2. Revestimientos de zinc.....	25

2.6 Ensayos electroquímicos.....	27
3.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	28
3.1 Preparación de muestras.....	28
3.2 Métodos.....	28
3.2.1. Pérdida de masa.....	28
3.2.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	29
3.2.3 Voltometria cíclica y OCP.....	30
3.2.4 Análisis de superficies.....	30
4.0 RESULTADOS Y DISCUSION.....	31
4.1 Pérdida de peso.....	31
4.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	34
4.3 Voltometria y OCP.....	38
4.4 Análisis de superficies.....	40
5.0 CONCLUSIONES.....	42
6.0 TRABAJOS FUTUROS.....	43
7.0 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS

SH	Sustancias Húmicas
AH	Acido Húmico
OCP	Potencial de Circuito Abierto
EIE	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

LISTA DE FIGURAS

Figura. 2.1	Tipos de Corrosión (GENTIL, 1982).....	4
Figura. 2.2	Superficie metálica ampliada que muestra la disposición esquemática de células de acción local. (WINSTON, R. et al. 1987).....	8
Figura. 2.3	Tubería encerrada, la zona con tendencia anódica cede electrones y la zona de tendencia catódica los recibe. (NAVARRETE, 2008).....	8
Figura.2.4	Estructura bidimensional propuesta para los ácidos húmicos (SCHULTEN Y SCHNITZEN, 1993).....	13
Figura.2.5	Variaciones en la formas de sección transversal de Pite, según norma ASTM G46-94 (2013).....	17
Figura.2.6.	Gráfica de la fracción f de Zn (II) existente como $Zn^{++}(aq)$, $Zn(OH^+)(aq)$, $Zn(OH)_2(aq)$, $Zn(OH)_3^-$, y $Zn(OH)_4^{2-}(aq)$ en un rango de pH a 25°C. (REICHLE et al.1975).....	24
Figura 3.1	Microscópio Olympus BX51/DP20.....	30
Figura.4.1	Pérdida de peso WL obtenidos del ensayo de pérdida de peso con diferentes concentraciones de Ácido Húmico.....	31
Figura.4.2	Eficiencia de inhibición obtenida del ensayo de pérdida de peso con diferentes concentraciones de Ácido Húmico.....	31
Figura.4.3	Pérdida de peso WL obtenida del ensayo de pérdida de peso en soluciones de NaCl [0.1M] y NaCl [0.1M] + Acido Húmico [2g/L] no purificado y purificado.....	32
Figura.4.4	Variación de pH obtenido del ensayo de pérdida de peso en soluciones de NaCl [0.1M] y NaCl [0.1M] + Acido Húmico [2g/L] no purificado y purificado.....	33
Figura.4.5	Diagrama de Nyquist en la respuesta de impedancia del zinc después de 1 hora de ensayo a diferentes concentraciones.....	34
Figura.4.6	Diagrama de Bode y ángulo de fase en la respuesta de impedancia del zinc después de 1 hora de ensayo a diferentes concentraciones.....	35
Figura 4.7	Diagrama de Nyquist en la respuesta de impedancia del zinc después de 20 horas de ensayo a diferentes concentraciones.....	35

Figura 4.8	Diagrama de Bode y ángulo de fase en la respuesta de impedancia del zinc después de 20 horas de ensayo a diferentes concentraciones.....	36
Figura 4.9	Voltometría cíclica de Zn puro en soluciones con NaCl [0.1M] y NaCl [0.1M] + AH de [1g/L] y [2g/L].....	38
Figura 4.10	Potencial de circuito abierto de Zn puro en soluciones con NaCl [0.1M] y NaCl [0.1M] + AH de [1g/L] y [2g/L].....	39
Figura 4.11	Superficie limpia de Zn a 100X antes de ensayo.....	40
Figura 4.12	Superficie de Zn inmersa en NaCl [0.1M] a 10X en ensayo de pérdida de peso después de 49 horas de ensayo.....	40
Figura 4.13	Superficie de Zn en NaCl [0.1M] + AH [2g/L] a 50X en ensayo de EIE después de 20 horas de estudio.....	41

RESUMEN

El zinc es ampliamente utilizado en la industria metálica como revestimiento protector y decorativo, debido a su buena resistencia ante la corrosión (producto de la capa protectora y uniforme), apariencia física, bajo costo, facilidad de aplicación, durabilidad, y adherencia. Entre sus aplicaciones se encuentran los recubrimientos protectores, aleación de metales, equipos electrónicos, torres para transmisión de energía eléctrica, el sector de la construcción, la industria automotriz y de pinturas, entre otras, lo que lo convierte en un metal altamente atractivo en el ámbito industrial.

La obtención de recubrimientos de zinc involucra técnicas de electrodeposición, inmersión en caliente, y aspersión térmica, citando como ejemplos: el Galvanized (GI), Galvannealed (GA), Zn-55Al, Alussim y recientemente Magnelis. Estos procesos son aplicados en estructuras o tuberías de acero enterradas y/o sumergidas bajo suelo, siendo éste un medio altamente corrosivo que promueve la destrucción de piezas metálicas en servicio debido a las sustancias y propiedades que lo componen, en especial cuando entran en contacto con la materia orgánica natural compuesta fundamentalmente de ácidos húmicos y ácidos fúlvicos.

Considerando esto, y con el objetivo de simular la corrosión de aceros galvanizados por inmersión en caliente, Hot-dip galvanized steels (HD-Zn) en suelos que contienen altas cantidades de materia orgánica (suelos turbosos), el presente estudio está basado en evaluar el comportamiento electroquímico y la morfología de la corrosión del zinc puro en contacto con cloruro de sodio (0.1M) y adiciones de ácido húmico en diferentes concentraciones, envolviendo estudios de pérdida de masa, espectroscopia de impedancia electroquímica, voltometría cíclica, potencial de circuito abierto (OCP) y análisis de superficies.

Los ensayos de corrosión mostraron que pequeñas adiciones de ácido húmico inhiben la corrosión del zinc. La nucleación de pites puede ser atribuida a la presencia del cloruro de sodio en el electrolito promoviendo la eminente ruptura de la capa pasiva de óxido de zinc.

RESUMO

O zinco é amplamente utilizado na indústria metálica como um revestimento protetor e decorativo, devido à sua boa resistência à corrosão (produto da camada protetora e uniforme), aparência física, baixo custo, facilidade de aplicação, durabilidade e aderência. As aplicações incluem revestimentos de proteção, metais de liga leve, equipamentos eletrônicos, torres de transmissão de energia, a construção civil, a indústria automotiva e pinturas, entre outros, tornando-se um metal altamente atraente no campo industrial.

Obtenção de revestimentos de zinco envolve técnicas de eletrodeposição, imersão a quente, e aspersão térmica, citando como exemplos: galvanizado (GI), galvanized (GA), Zn-55Al, Alusim e, recentemente, Magnelis. Estes processos são aplicados em estruturas ou pipelines de aço enterrado e / ou submersa no solo, sendo este um ambiente altamente corrosivo que promove a destruição de peças metálicas em serviço devido às substâncias e propriedades que o compõem, especialmente quando entram em contato com matéria orgânica natural, constituída fundamentalmente por ácidos fúlvicos e ácidos húmicos.

Considerando este, e com objetivo de simular a corrosão dos aços galvanizados por imersão a quente, Hot-dip galvanized steels (HD-Zn) em solos que contêm quantidades elevadas de matéria orgânica (solos de turfa), o presente estudo baseia-se avaliar o comportamento eletroquímico e morfologia da corrosão de zinco puro em contato com cloreto de sódio (0,1M) e adições de ácidos húmicos em diferentes concentrações, envolvendo estudos de perda de massa, espectroscopia de impedância eletroquímica, voltametria cíclica, potencial de circuito aberto (OCP) e análise de superfície.

Os ensaios de corrosão mostraram que pequenas quantidades de ácido húmico inibem a corrosão de zinco. A nucleação de pites pode ser atribuída à presença de cloreto de sódio no eletrólito promovendo a ruptura eminente da camada passiva de óxido.

ABSTRACT

Zinc is widely used in the metal industry as a protective and decorative coating, due to its good resistance to corrosion (product of the protective layer and uniform), physical appearance, low cost, easy application, durability, and adhesion. Applications include protective coatings, alloy metals, electronic equipment, towers for power transmission, the construction industry, the automotive industry and paintings etc. It makes it a highly attractive metal in industrial field.

Obtaining zinc coatings involves electrodeposition techniques, hot dip, and thermal spraying, some examples are: Galvanized (GI), Galvannealed (GA), Zn-55Al, Alussim and more recently Magnelis. These processes are applied in structures or steel pipes buried and or submerged underground, this is a highly corrosive environment that promotes the destruction of metal parts in service, because of the substances and properties that compose it, especially when in contact with natural organic matter consists predominantly of fulvic acid and humic acids .

Aiming to simulate corrosion of Hot-dip galvanized steels (HD-Zn) in soils containing high amounts of organic matter (peat soils), the present study is based on evaluate the electrochemical behavior and corrosion morphology of the pure zinc in contact with sodium chloride (0.1 M) and additions of humic acid in different concentrations, involving studies of mass loss, electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry, open circuit potential (OCP) and surface analysis.

The corrosion tests showed that small additions of humic acid inhibit the corrosion of zinc. The nucleation of pits may be associated to the presence of sodium chloride in the electrolyte promoting eminent passivity breakdown of zinc oxide.

Key words: Zinc puro, humic substances, pipeline steels, underground corrosion.

1.0 INTRODUCCIÓN

Las estructuras metálicas son usualmente enterradas bajo suelo, con el fin de cubrir necesidades mecánicas, económicas y de seguridad, sin embargo el contacto con este medio agresivo expone al material ante un escenario, por lo general altamente corrosivo.

Diferentes factores afectan sustancialmente el tipo y velocidad de corrosión de una estructura metálica en contacto con el suelo, siendo éste un ambiente heterogéneo de difícil caracterización y simulación, debido a su variación de pH, humedad, temperatura, concentración de sales, presencia de oxígeno, microorganismos, sustancias húmicas, entre otros, convirtiéndose en uno de los electrolitos más complejos que se pueden encontrar, La corrosión de los metales por el suelo es de naturaleza electroquímica, donde se forman células de corrosión, con el apareamiento en la superficie del metal de áreas anódicas y catódicas. (PANOSSIAN, 1993).

Los componentes metálicos de aceros galvanizados por inmersión en caliente (HD-Zn) están expuestos a las aguas naturales y a la interacción con la materia orgánica del suelo compuesta principalmente de ácidos húmicos y ácidos fúlvicos, y constituyentes inorgánicos agresivos como los cloruros que promueven corrosión uniforme. El zinc en presencia de halogenuros sufre corrosión por pite.

Las sustancias húmicas (SH) están entre las especies orgánicas más distribuidas en la tierra. Son encontradas no solamente en el suelo sino en aguas naturales, sedimentos de mares y lagos, turbas, argilas, carbones y otros depósitos, consideradas una mezcla orgánica heterogénea, de ocurrencia natural con elevado peso molecular. (STEVENSON, 1994). El estudio de la estructura molecular de las SH se ha considerado de alta dificultad debido a su estructura compleja e irregular, lo cual no ha permitido el diseño de una fórmula precisa a partir de los resultados obtenidos por métodos espectroscópicos, pirolíticos y técnicas de ionización suave que pretenden entender la naturaleza de los ácidos húmicos. (SANMIGUEL *apud* VICOVA, 2009).

Las SH pueden ser químicamente fraccionadas en tres fracciones. Cada fracción es constituida de una mezcla de moléculas de tamaños diferentes, siendo que la mayoría de ellas, no poseen la misma configuración estructural o grupos reactivos en la misma posición. Estas fracciones son obtenidas de acuerdo con la solubilidad en diferentes valores de pH. Se clasifican en: (STEVENSON, 1994).

- Humina: fracción insoluble en medios alcalinos y ácido
- Ácidos húmicos: fracción oscura soluble en medio alcalino e insoluble en medio ácido diluido.
- Ácidos fulvicos: fracción amarillenta y alcalino-soluble, la cual se mantiene en solución después de la remoción de los ácidos húmicos por acidificación.

Las características químicas de los ácidos húmicos y fulvicos son influenciadas por su origen y por el ambiente de formación. Tales características condicionan el comportamiento de estas macromoléculas en el ambiente, sus reacciones e interacciones, su habilidad de formar complejos estables con iones metálicos es debida al alto nivel de grupos funcionales que contienen Oxígeno, tales como COOH y OH fenólico. (STEVENSON, 1994). Los efectos de las sustancias húmicas en la corrosión de metales, dependen de la calidad del agua, de la concentración de carbono orgánico disuelto, de la complejidad de las sustancias húmicas y del tipo de metal. (MACHADO, 2000).

Resultados anteriores mostraron que las sustancias húmicas solubles en suelos afectan la resistencia a la corrosión de tuberías de acero expuestas a corrosión bajo suelo. (DICK, 2006)

Considerando esto, y en función de simular la corrosión de aceros galvanizados por inmersión en caliente (Hot-dip galvanized steels)- (HD-Zn) en suelos que contienen altas cantidades de materia orgánica (suelos turbosos), el presente estudio está basado en evaluar el comportamiento frente a la corrosión del zinc puro en contacto con cloruro de sodio (0.1 M) y adiciones de Acido húmico en diferentes concentraciones, envolviendo estudios de pérdida de masa, espectroscopia de impedancia electroquímica, voltmetría cíclica, potencial de circuito abierto (OCP) y análisis de superficies.

2.0 REVISION BIBLIOGRÁFICA

2.1 Corrosión

La corrosión puede definirse como la reacción química o electroquímica de un metal o aleación con su medio circundante, con el consiguiente deterioro de sus propiedades. (OTERO, 2015).

La reacción básica de corrosión consiste en el tránsito del metal o aleación de su forma elemental a la formación iónica o combinada, de acuerdo con la reacción:



Para que el proceso se complete, los electrones deben ser fijados por alguna sustancia presente en el medio en contacto con el metal en afinidad por ellos (un oxidante), como el oxígeno o los protones, por ejemplo. En definitiva, el metal elemental, a través del mecanismo de la corrosión, retorna a la forma combinada formando óxidos, sulfuros, etc., que es como los metales se encuentran en la naturaleza, por tratarse de formas termodinámicamente más estables. (OTERO, 2015).

Desde el primer momento después de su extracción a partir del producto combinado, el metal muestra una tendencia natural a reaccionar con el medio que lo rodea (atmosfera, agua, suelo, etc.) retornando a la forma combinada. El proceso de corrosión es natural y espontáneo, y cuanto mayor es la energía gastada en la obtención del metal a partir de la mena mineral, tanto más fácilmente el metal revierte al estado combinado, es decir, tanto más favorecida termodinámicamente esta la reacción de oxidación. (OTERO, 2015).

La corrosión es una forma de deterioro de los materiales y ligas. Cuando se consideran las reacciones envolviendo los procesos de corrosión como reacciones de oxidación-reducción, se puede abordar la corrosión como una oxidación del metal en

cuestión, el cual actúa como agente reductor cediendo electrones a un oxidante, presente en el medio corrosivo. (SOUZA, 2015).

2.1.1 Tipos de corrosión

Los procesos de corrosión se pueden clasificar según: morfología del ataque (ataque uniforme, ataque localizado, ataque intergranular, etc.); por el medio que lo produce (corrosión por ácidos, corrosión por sales fundidas, corrosión atmosférica, corrosión de estructuras enterradas, etc.); por las condiciones físicas que lo motivan (corrosión por cavitación, por corriente vagabundas, etc.).

La figura 2.1 muestra esquemáticamente los tipos más comunes en que se puede dividir el fenómeno de corrosión.

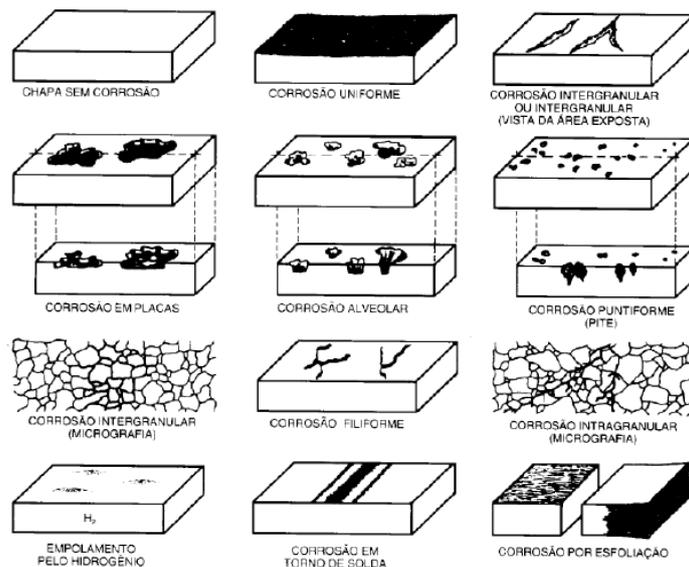


Figura 2.1 Tipos de Corrosión (GENTIL, 1982).

Corrosión uniforme

El ataque se extiende de forma homogénea, sobre toda la superficie metálica, y, por tanto, la penetración media es aproximadamente la misma en todos los puntos. Existe una relación directa entre pérdida del material, reducción de espesor, y magnitud o gravedad

del fenómeno y, por consiguiente, es relativamente fácil, estimar la vida útil en servicio de los materiales metálicos que la sufren, una vez conocida la evolución en las primeras etapas.

Corrosión por pites

El ataque se localiza en zonas aisladas de la superficie, afectando a un porcentaje pequeño de esta, y su tamaño no suele superar más de 1 o 2 mm² por cada picadura, se propaga al final del metal formando pequeños túneles que avanzan habitualmente con bastante rapidez, debido a que en las zonas afectadas la velocidad de corrosión suele ser alta. Este fenómeno se da preferentemente en materiales metálicos pasivables, pues suele iniciarse como consecuencia de la rotura de la película pasiva.

2.1.2 Mecanismos básicos de corrosión

Cualquier proceso de corrosión transcurre a través de uno u otro de los dos mecanismos que se citan a continuación, sin embargo este puede cambiar de acuerdo al material, al medio corrosivo y de las condiciones operacionales.

Las variables del material envuelven microestructura, presencia de impurezas e inclusiones, tratamientos térmicos, productos de obtención, composición química, estado de la superficie, entre otras.

En cuanto al medio corrosivo se considera la composición química, concentración, pH, temperatura, sólidos suspensos, entre otros factores.

En las condiciones operacionales se tiene en cuenta el movimiento del material en el medio, o del medio en el material, si el material está total o parcialmente inmerso en el medio, y la presencia o no de sollicitud mecánica.

Mecanismo electroquímico

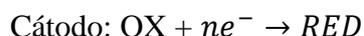
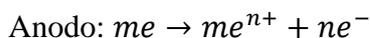
Se presenta cuando los materiales metálicos se hallan en contacto con medios de conductividad electrolítica, en particular con el agua, soluciones salinas, humedad de la atmósfera y de los suelos. De acuerdo a esto, la presencia de moléculas de agua sobre la

superficie es la condición necesaria para que la corrosión transcurra por mecanismo electroquímico. (OTERO, 2015).

En este caso ocurren reacciones químicas de transferencia de carga o electrones a través de una interfase o electrolito, en este tipo de mecanismo se genera una corriente eléctrica debido a la diferencia de potencial electroquímico de los dos metales que forman la pila de corrosión, la circulación de la corriente tiene lugar porque los metales están dotados de electrones de valencia móviles, y con un relativamente elevado grado de libertad, lo que favorece su transferencia a otras sustancias que llegan a la superficie metálica con capacidad para fijarlos. (OTERO, 2015).

En el contacto entre metales o regiones metálicas de actividad diversa, las áreas más activas tienden a ser los ánodos de las pilas de corrosión y sobre ellas se localiza el ataque electroquímico, el cual está acompañado por un proceso de reducción en el cátodo. (OTERO, 2015).

Así las reacciones electroquímicas básicas son:



Mecanismo de Corrosión seca o químico

Se presenta cuando generalmente cuando el material metálico está expuesto a altas temperaturas y por tanto no hay posibilidad de que aparezca una película de humedad sobre la superficie metálica.

Este proceso no necesita de movimiento de electrones a través de un electrolito y este mecanismo es característico de materiales metálicos expuestos a gases y vapores calientes y consiste en la reacción química heterogénea entre la superficie metálica y un gas agresivo que generalmente es el O₂ con formación de películas de óxido capaces de impedir el contacto entre el metal y el medio de ataque.

2.2 Corrosión en estructuras enterradas y/o sumergidas

Una estructura o tubería enterrada y/o sumergida es aquella que está alojada bajo la superficie del terreno o en lecho de un cuerpo de agua (lago, laguna, río, etc.) para cumplir un fin determinado. (NAVARRETE, 2008).

Todo material metálico sin la debida protección y en un medio que propicie el intercambio de electrones es susceptible a corroerse. Diferentes factores afectan sustancialmente el tipo y velocidad de corrosión de una estructura metálica en contacto con el suelo y el ambiente que la rodea, sin embargo, existen numerosos métodos de prevención y control que mitigan la gradual destrucción de los componentes metálicos expuestos en distintos escenarios, como ejemplo están los inhibidores de corrosión, los sistemas de protección catódica, las pinturas, los recubrimientos protectores, selección de materiales, entre otros. Cuando una tubería falla ocasiona grandes impactos en términos de pérdidas de producción, contaminación, daños a la propiedad, y riesgo a vidas humanas. (NAVARRETE, 2008).

El material comúnmente utilizado en la construcción de estructuras enterradas es el acero de bajo carbono, con o sin protección. (FONTANA, 1986). Los aceros de bajo nivel de carbono no son homogéneos y las diferentes áreas a lo largo de la superficie serán anódicas o catódicas, sufriendo una corrosión generalizada o localizada, con serios daños sobre las piezas. (SILVA, 1981).

Una tubería de acero vista al microscopio presenta una configuración similar a la que se muestra en la figura 2.3, es decir, granulada. Cada uno de estos granos, de acuerdo al proceso de fabricación y la calidad del material, se comportan como un electrodo con una tendencia anódica o catódica específica. (NAVARRETE 2008).

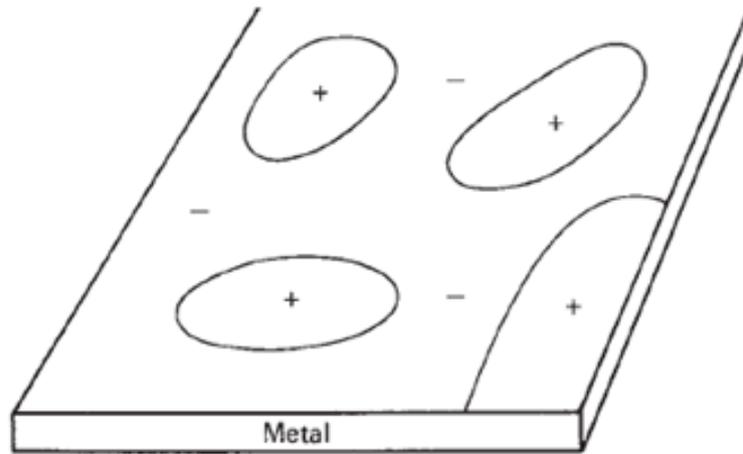


Figura 2.2. Superficie metálica ampliada que muestra la disposición esquemática de célula de acción local. (WINSTON, R. et al. 1987).

La causa de la corrosión en tuberías enterradas y/o sumergidas es de naturaleza electroquímica y se presenta generalmente corrosión galvánica, que es un tipo de corrosión húmeda, donde dos metales unidos eléctricamente están expuestos a un electrolito (medio corrosivo) que puede ser el suelo o el agua, de tal modo que se produce un flujo de electrones donde el metal menos noble (ánodo) protege al metal más noble (cátodo). (SAAVEDRA, 1988).

En el caso de una tubería enterrada, el medio de transporte de electrones (electrolito) lo conforma el suelo y la tubería misma. (NAVARRETE, 2008)



Figura 2.3 Tubería encerrada, la zona con tendencia anódica cede electrones y la zona de tendencia catódica los recibe. (NAVARRETE, 2008).

Los electrones que salen del ánodo son consecuencia de las reacciones de oxidación que ocurren en éste, la llegada de estos electrones al cátodo origina reacciones de reducción en las moléculas o iones del electrolito. (NAVARRETE, 2008).

Es importante puntualizar lo siguiente:

- Habrá un consumo y por tanto pérdida de metal, en aquellos lugares del ánodo en que la corriente abandone el electrodo (metal) para pasar al electrolito.(AVILA, 1989).
- El metal que recibe corriente desde el electrolito circundante no es corroído, excepto ciertos materiales como el Aluminio y el Plomo, los cuales pueden corroerse si reciben excesiva cantidad de corriente.(AVILA, 1989).

2.3 Características del suelo y su influencia en la corrosión de estructuras enterradas

El suelo es considerado una mezcla compleja de organismos vivos, materia orgánica, minerales, agua y aire, siendo considerado un ambiente heterogéneo de difícil caracterización, debido a su variación de pH, humedad, temperatura, concentración de sales, presencia de oxígeno, microorganismos, ácidos, cloruros, entre otros, que lo convierten en uno de los electrolitos más complejos que se puedan encontrar.

Se considera materia orgánica a todo material producto de los desechos de organismos vivos y muertos, y representa todo los constituyentes orgánicos del suelo incluyendo plantas sin degradar, tejidos animales, la biomasa, moléculas orgánicas como polisacáridos y proteínas, sustancias más simples como azúcares, aminoácidos y sustancia húmicas. (BOWEN, 1980). Se encuentra en el horizonte A del suelo.

Se distinguen tres tipos de materia orgánica citadas a continuación:

- Materia orgánica fresca: consiste en los restos vegetales y animales, hacen parte de ella la hojarasca fresca y seca y el estiércol.
- Materia orgánica lábil: en ella están las proteínas, los azúcares, y aminoácidos.
- Materia orgánica estable: corresponde a las fracciones húmicas. (UNAD).

Para determinar la acción corrosiva del suelo es usual la verificación inicial de la naturaleza del suelo, esto es, las características fisicoquímicas del mismo (presencia de agua, presencia de sales solubles, presencia de gases, acidez, pH, resistividad eléctrica, potencial redox.), las condiciones microbiológicas, y las condiciones operacionales, que pueden influenciar en la acción corrosiva sobre turbulaciones enterradas. La acción corrosiva puede ser influenciada por una de estas variables, pero normalmente ocurre por la combinación de las mismas. (GENTIL, 1983).

La influencia de agua y sales solubles va a ejercer influencia sobre la resistividad eléctrica, que será más baja con el aumento del nivel de agua y sales solubles, como la corrosión del suelo es un proceso electroquímico, las resistividades bajas, favorecen el mismo. (GENTIL, 1983).

La presencia de gases, provenientes de la atmósfera como oxígeno, dióxido de carbono, gas sulfhídrico, óxidos de azufre y nitrógeno, pueden acelerar el proceso corrosivo; el oxígeno sufriendo reducción en la zona catódica tiene una acción aceleradora. Valores ácidos de pH, esto es, menores que siete y acidez total elevada pueden acelerar el proceso corrosivo en turbulaciones de acero enterradas.

Un suelo natural contiene elementos como arcilla, cal, arena y humus, estos componentes pueden estar mezclados en el suelo en diferentes proporciones que darán lugar a distintos grados de agresividad y variación en la velocidad de corrosión de los metales. Por lo general los suelos arenosos, margo-arenosos, margo-calcáreos, y calcáreos no son agresivos; no obstante, los suelos arcillosos en algunas condiciones suelen ser agresivos. Los que son agresivos por naturaleza son las turbas, los humus libres de cal, y también los suelos cenagosos y de aluvión. (NAVARRETE, 2008).

Como el mecanismo de corrosión en suelos es electroquímico, hay la necesidad de la existencia de : áreas anódicas y catódicas, ligación entre las diferentes áreas, y electrolito; para que se tengan áreas anódicas y catódicas, hay necesidad de condiciones de heterogeneidad que puedan crear una diferencia de potencial responsable del proceso electroquímico, las condiciones de heterogeneidad pueden aparecer en el propio material metálico o en el medio corrosivo, como por ejemplo pueden ser citados:

- En el material metálico: áreas deformadas o tensionadas
- En el medio corrosivo: áreas diferentemente aireadas.

En cuanto a las condiciones microbiológicas, los microorganismos pueden concurrir para que la acción corrosiva del suelo sea más acentuada: influencia directa en la velocidad de las reacciones anódicas y catódicas, modificación en la resistencia de películas existentes en las superficies metálicas, y por los productos del metabolismo microbiano que origina medios corrosivos.

Entre las condiciones operacionales que pueden influir en la acción corrosiva de los suelos pueden ser destacadas: condiciones climáticas, empleo de fertilizantes, desechos industriales, profundidad, aireación diferencial, contacto bimetálico con formación de pila galvánica: electrolisis del material metálico por acción de corrientes de fuga. (GENTIL, 1983).

La corrosión causada por el suelo es mucho más compleja que la corrosión causada por las condiciones atmosféricas y por las aguas. (SPELLER, 1951).

Los compuestos solubles son los principales responsables por la corrosividad de los suelos. Estas determinan el potencial de corrosión del metal enterrado, la resistividad del suelo y el valor del pH, siendo que este último también depende de la fracción insoluble. (PANOSSIAN, 1993).

El valor de pH puede variar mucho de un tipo de suelo a otro, valores más ácidos son encontrados en suelos húmedos y valores básicos, en suelos bien drenados. Los suelos de turba son generalmente muy corrosivos debido a su alto nivel de acidez, generado por los compuestos orgánicos. Ácidos húmicos pueden promover valores de pH cerca de 4,5 y aguas de pantanos turbosos usualmente presentan valores de pH entre 5 y 6. (SPELLER, 1951). Condiciones alcalinas pueden ocurrir en suelos secos. Las sales solubles pueden aumentar la corrosión por el aumento de la conductividad del suelo, permitiendo el pasaje libre de corriente eléctrica. (SWANDBY, 1965).

Muchos compuestos orgánicos no son activos corrosivos. Solventes hidrocarbonados, alcoholes, cetonas, parafinas y ésteres son típicos grupos orgánicos, los cuales usualmente no tienen efecto en metales, bajo muchas condiciones. (SWANDBY, 1965). Compuestos orgánicos son típicamente no corrosivos, desde que ellos no ionicen en soluciones acuosas, produciendo ácidos o álcalis, no son oxidantes y son electrolitos libres, entre tanto, es posible imaginar que pinturas protectoras pueden ser atacadas por sustancias orgánicas del suelo, con o sin asociación de actividad microbiana. Existe entre tanto, una

pequeña clase de compuestos orgánicos que pueden ser corrosivos: ácidos orgánicos, anhídridos, aldehídos, compuestos halogenados y compuestos con contenido de azufre. (SWANDBY, 1965).

2.3.1 Sustancias húmicas

Las sustancias húmicas (SH) están entre las especies orgánicas más distribuidas en la tierra. Son encontradas no solamente en el suelo sino en aguas naturales, sedimentos de mares y lagos, turbas, argilas, carbones y otros depósitos, consideradas una mezcla orgánica heterogénea, de ocurrencia natural con elevado peso molecular. (STEVENSON, 1994). Las SH están presentes en la materia orgánica estable del suelo, contienen grupos funcionales ácidos, por lo que intervienen en las reacciones de intercambio catiónico; así pues, la presencia de humus aumenta la capacidad de intercambio catiónico de un suelo o de un sustrato. (UNAD).

El humus es el producto final estabilizado, amorfo, coloidal de color pardo oscuro que resulta de la desintegración de materia orgánica. (SCHULDT, 2006).

Las SH están conformadas por una mezcla compleja de cadenas alifáticas o anillos aromáticos con contenido específico de grupos funcionales tales como carboxilos (COOH), hidroxilos (OH) fenólicos, enólicos y alcohólicos, carbonilos (C=O), quinonas, hidroxiquinonas, cetonas, auxinas, lactonas y éter, pero la concentración de dichas sustancias en las SH difiere de acuerdo a los recursos de donde se originen. (SANMIGUEL *apud* BRIGHENTI, 2010).

El porcentaje de SH depende del grado de humificación y de la composición de los materiales orgánicos originales, pues aquellos ricos en Lignina generan mayor cantidad de SH. El estudio de la estructura molecular de las SH se ha considerado de alta dificultad debido a su estructura compleja e irregular, lo cual no ha permitido el diseño de una fórmula precisa a partir de los resultados obtenidos por métodos espectroscópicos, pirolíticos y técnicas de ionización suave que pretenden entender la naturaleza de los ácidos húmicos. (SANMIGUEL *apud* VICOVA, 2009).

Las SH pueden ser químicamente fraccionadas en tres fracciones. Cada fracción es constituida de una mezcla de moléculas de tamaños diferentes, siendo que la mayoría de ellas, no poseen la misma configuración estructural o grupos reactivos en la misma posición. Estas fracciones son obtenidas de acuerdo con la solubilidad en diferentes valores de pH. Se clasifican en: (STEVENSON, 1994).

- Húmina: fracción insoluble en medios alcalinos y ácido
- Ácidos húmicos: fracción oscura soluble en medio alcalino e insoluble en medio ácido diluido.
- Ácidos fulvicos: fracción amarillenta y alcalino-soluble, la cual se mantiene en solución después de la remoción de los ácidos húmicos por acidificación.

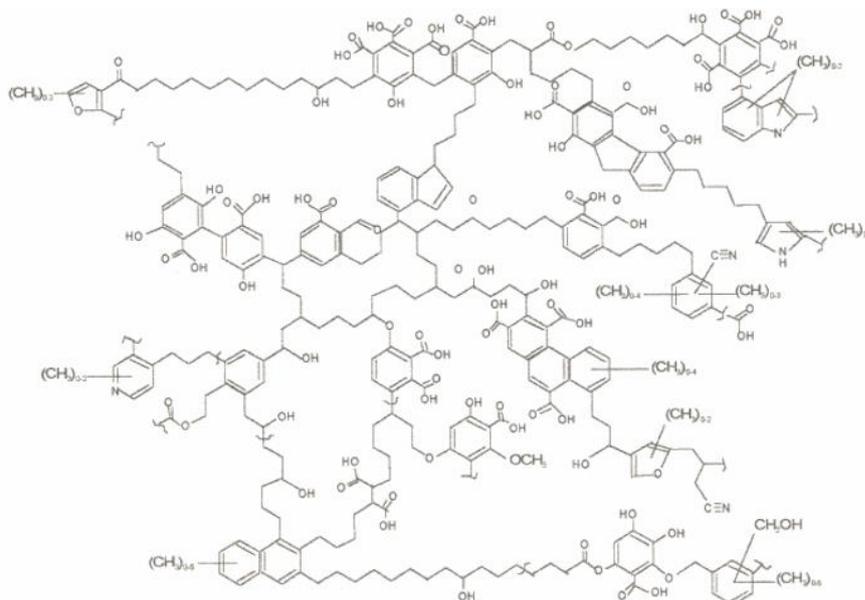


Figura 2.4 Estructura bidimensional propuesta para los ácidos húmicos (SCHULTEN Y SCHNITZEN, 1993).

Ácidos Fulvicos: representan la fracción de humus extraíble por álcali, no precipita por ácidos, con color amarillento rojo. Generalmente, son compuestos fenólicos de peso molecular bajo. Son la fracción más soluble de la materia orgánica, causantes de la degradación del suelo, son muy móviles y facilitan la translocación de elementos como Fe y Al que dan estabilidad a la estructura del suelo mediante la formación de silicatos. (UNAD).

Húminas: Son la fracción más estable e insoluble. Constituyen un grupo de sustancias relativamente diferentes entre sí. Es mayoritaria en aquellos suelos que tienen una vegetación de difícil biodegradación. (UNAD).

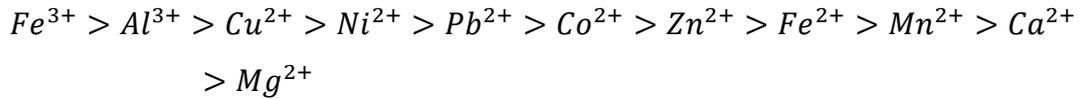
Ácidos húmicos: fracción oscura soluble en medio alcalino, se precipita en forma de producto oscuro y amorfo en medio ácido; químicamente son muy complejos, formados por polímeros, compuestos aromáticos y alifáticos con elevado peso molecular y gran capacidad de cambio catiónico. Dentro de los ácidos húmicos, se pueden distinguir el ácido himatomelánico, que es la parte del ácido húmico soluble en alcohol (también llamado ácido úlmico), los ácidos húmicos pardos, que no precipitan en presencia de sales como el cloruro sódico y los ácidos húmicos grises, que precipitan en presencia de sales.(UNAD).

Las características químicas de los ácidos húmicos y fulvicos son influenciadas por su origen y por el ambiente de formación. Tales características condicionan el comportamiento de estas macromoléculas en el ambiente, sus reacciones e interacciones, su habilidad de formar complejos estables con iones metálicos es debida al alto nivel de grupos funcionales que contienen Oxígeno, tales como COOH y OH fenólico. (STEVENSON, 1994). Los efectos de las sustancias húmicas en la corrosión de metales, dependen de la calidad del agua, de la concentración de carbono orgánico disuelto, de la complejidad de las sustancias húmicas y del tipo de metal. (MACHADO, 2000).

2.3.2 Interacción con cationes metálicos

La capacidad de troca de cationes debida a la materia orgánica depende del valor de pH. (CANELLAS, et.al.1999). Ya que la disociación de protones presentes en los diversos grupos funcionales ocurre en valores de pH ácidos. Los ácidos húmicos, en virtud de su estado coloidal y su estructura macromolecular, retienen iones metálicos de varios modos, tales como: adsorción, atracción electrostática o complexacion.

El orden de afinidad de los cationes por los sitios negativos de la materia orgánica se establece en función de los parámetros: grado de polarización del catión, numero de coordinación y electronegatividad. (CANELLAS, et al., 1999). Generalmente, la afinidad de la complexacion de cationes sigue el siguiente orden:



Como varios factores interfieren en el establecimiento de las constantes de estabilidad de las reacciones entre los cationes y la materia orgánica, esta secuencia no siempre es observada.

Muchos iones metálicos forman complejos con sustancias húmicas. Los cationes Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} fueron complejados por ácidos húmicos extraídos del suelo a través principalmente de grupos carboxílicos. Generalmente, tales complejos dependen de la concentración del ligante, del valor de pH y del tipo de interacción. Se estableció el siguiente orden de afinidad: Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} . (BARROS, et al., 1994).

A valores más elevados de pH el ácido húmico tiene su habilidad complejante aumentada, protegiendo al metal de la reducción. Lo que también fue evidenciado por el desarrollo de radicales orgánicos y de grupos fenólicos del ácido húmico a valores de pH elevados. (MACHADO, 2000).

En suma, la importancia de las reacciones de complejación de la materia orgánica con iones metálicos es expresada por el aumento en la solubilidad y en el transporte de cationes con la formación de complejos solubles, principalmente con los ácidos fulvicos, posiblemente aumentando la corrosividad en estos medios para los metales. (MACHADO, 2000).

La dinámica en el suelo y los mecanismos de las interacciones de sustancias húmicas y moléculas orgánicas dependen de las propiedades físicas y químicas, con presencia de grupos funcionales, carácter ácido, básico o neutro, solubilidad, polaridad, dimensión, forma y configuración molecular. Más allá de estas, las características de las interacciones son también influenciadas por las condiciones del sistema, como pH, temperatura, potencial redox, humedad y fuerza iónica de la solución. (MACHADO, 2000).

Pocos estudios fueron conducidos sobre el comportamiento electroquímico de las sustancias húmicas. Algunos estudios indican propiedades reductoras de los ácidos

húmicos y potenciales redox en la franja de +0,38 a +0,32V para ácidos húmicos extraídos de una turba. (STEVENSON, 1994). Un sistema ácido húmico, extraído de una turba, y agua fue considerado como un par redox reversible y su potencial redox, E_o , fue determinado +0,7V. (SZILÁGYI, 1973).

Informaciones sobre la naturaleza de cualquier par redox de ácidos húmicos son escasas, pero, se sugiere que bajo condiciones alcalinas, componente como quinonas y fenoles produzcan, en estado estacionario, un potencial redox mixto. (HELBURN, 1994). Las relativas escasas investigaciones sobre reacciones redox envolviendo sustancias húmicas indican que ácidos fúlvicos pueden reducir una variedad de iones metálicos. (WITTBRODT, 1995).

Reacciones de reducción han sido observadas en la presencia de ácidos fúlvicos para los pares redox: Fe^{3+}/Fe^{2+} , I^0/I^{1-} , Hg^{2+}/Hg^0 , V^{5+}/V^{4+} , Cr^{6+}/Cr^{3+} . Fueron registrados los potenciales redox patrón de +0,7V para ácido húmico y +0.5 V para ácido fúlvico, sugiriendo que el ácido fúlvico es mejor agente reductor que el ácido húmico. (WITTBRODT, 1995).

2.4 Corrosión por picadura “Pites”.

Este tipo de corrosión se procesa en puntos o pequeñas áreas localizadas en la superficie metálica produciendo pites, que son cavidades que presentan fondo de forma angular y profundidad generalmente mayor que su diámetro. Para verificar la extensión del proceso corrosivo es necesario determinar las dimensiones de estas cavidades, considerando:

- Numero de pites por unidad de área
- Diámetro
- Profundidad

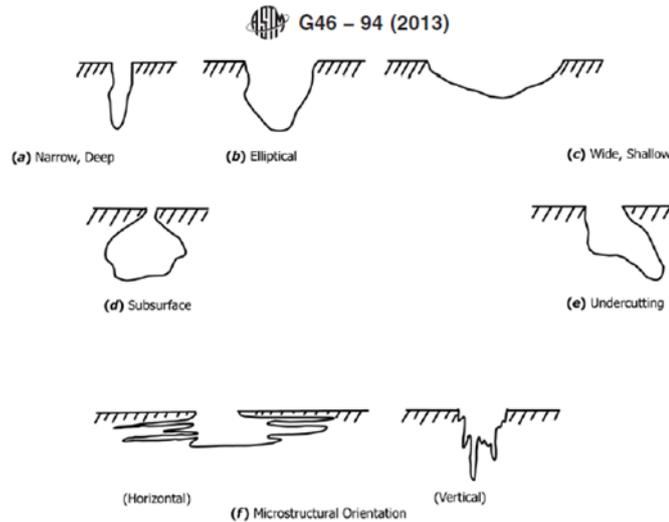


Figura 2.5 Variaciones en la formas de sección transversal de Pite, según norma ASTM G46-94 (2013).

Usualmente se procura medir el pite de mayor profundidad y tomar el valor medio entre, por ejemplo, cinco pites con mayores profundidades. La relación entre el valor de pite de mayor profundidad (P_{mp}) y el valor medio (P_m) de los cinco pites más profundos se conoce como factor de pite (F_{pite}) así:

$$F_{\text{pite}} = \frac{P_{mp}}{P_m}$$

Y se puede verificar que cuanto más ese factor se aproxime a 1 (um) habrá más incidencia de pites con profundidades próximas. (GENTIL, 1982).

El fenómeno de corrosión por picadura o pite constituye el caso límite en cuanto a localización del fenómeno de corrosión. El ataque se centra en un área muy reducida respecto a la superficie total expuesta, de manera, que la zona afectada no suele constituir más allá del 1% de esa superficie; sin embargo, de nada sirve que el 98% de la superficie de una tubería que conduce gas permanezca inalterada, si alguna de las picaduras que se localiza en el 2% restante avanza lo suficiente como para atravesar la pared y provocar un escape de gas con riesgo de explosión.

El fenómeno de ataque localizado aparece como consecuencia de una heterogeneidad, bien en la superficie del metal, o bien en el electrolito de contacto, que origina diferencias de potencial en la superficie, pero con la particularidad de que la región de bajo potencial de reducción, que actuara como sumidero de electrones, presenta una superficie muy reducida respecto a la correspondiente zona que constituye el cátodo de la pila de corrosión. Estas heterogeneidades pueden ser de tipo macroscópico o microscópico, y facilitan el inicio o incubación de la picadura.

Factores macroscópicos: formación de pilas de aireación diferencial, con zona pobre en oxígeno de área muy reducida respecto a la zona aireada. La región mal aireada se constituye en ánodo de la pila de corrosión, si la relación de áreas es muy favorable al cátodo, las densidades de corriente anódicas son elevadas y en consecuencia, la velocidad de disolución del metal, en estas zonas, también lo será. (OTERO, 2012).

Factores microscópicos: determinados materiales, curiosamente, casi siempre aleaciones caracterizadas por su, en general, elevada resistencia a la corrosión (aleaciones pasivables), sufren a menudo, ataque por picadura, a pesar de que su superficie no presenta, aparentemente, ningún tipo de heterogeneidad, ni tampoco se detecta heterogeneidad en el medio que la rodea. Se observa, también que el riesgo de que esto ocurra es mayor en soluciones a pH cercano a la neutralidad, y, en general, en condiciones electroquímicas que sitúan al material en la zona de estabilidad de películas pasivas, de acuerdo con el correspondiente diagrama de Pourbaix. (OTERO, 2012).

La segunda circunstancia que tiene en común estos fenómenos de ataque localizado en superficies generalmente homogéneas es la presencia de determinados aniones en el electrolito, fundamentalmente halogenuros (Cl^- , F^- , I^- , Br^-), aniones conocidos como agresivos y, de ellos, el más importante respecto a la circunstancia que nos ocupa, por su abundancia en la naturaleza, es Cl^- .

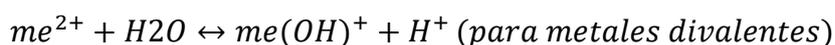
En estas condiciones, el mecanismo consiste en la rotura local de la película pasiva por efecto del ion agresivo. Parece que estos aniones son fácilmente deformables, y son capaces de penetrar a través de la estructura reticular de los productos oxidados que constituyen la capa pasiva, especialmente en regiones donde esta capa presenta defectos,

por crecer en zonas donde aparece alguna discontinuidad superficial (presencia de una inclusión no metálica), distorsionando la red, y creando pequeños canales de comunicación entre la superficie de la aleación y el medio agresivo.

2.4.1 Mecanismo de progreso de la picadura

Una vez iniciada la cavidad, en el interior de la misma se dan condiciones electroquímicas que difieren de las correspondientes en la superficie libre del metal, y que facilitan el progreso del ataque hacia el interior, de manera que el proceso se convierte en auto catalítico. Cuanto más se produce, más se facilitan las condiciones para que se siga produciendo.

La capa desprovista de capa pasiva se constituye en ánodo de la pila de corrosión, produciéndose la disolución selectiva y muy localizada de la aleación, lo que genera la cavidad. Los cationes que salen de la red metálica en el interior de la cavidad, incorporándose al electrolito, lo hacen a través de la reacción anódica de corrosión. Estos cationes son, generalmente hidrolizables, de manera que, tras una etapa inicial de hidratación, en el cual el catión se rodea de moléculas polares de agua que orientan sus polos negativos hacia el catión, se produce la hidrólisis a través de reacciones del tipo:



El resultado de la hidrólisis del catión es la acidificación local en la cavidad, lo que sitúa a esta región fuera de la zona de pasividad del diagrama de Pourbaix de la aleación, concretamente en la zona de corrosión ácida. Como consecuencia de ello, aunque las condiciones electroquímicas en la superficie del material permitieran la regeneración de la capa pasiva (repasivación), en el interior de la cavidad, iniciada por rotura local de la capa pasiva por el anión agresivo, no es posible la reposición de la zona pasiva y, por tanto, el proceso de corrosión una vez iniciado prosigue hacia el interior.

Además, en el interior de la cavidad, crece la concentración de cloruros, que se desplazan hasta esa región por migración, como consecuencia de la elevada concentración de iones con carga positiva (cationes y protones).

La presencia simultánea en el electrolito de otros aniones diferentes al agresivo puede inhibir o favorecer el proceso. Así ocurre, en general, con los aniones provenientes de ácidos débiles, de esta manera se reduciría el nivel de acidez y podría regenerarse la capa pasiva, actuando como inhibidores de corrosión por picadura; citando como ejemplo: iones cromato, dicromato, carbonato o borato. Los aniones provenientes de ácidos fuertes, ejercen el efecto contrario, es decir, no inhiben e, incluso pueden aumentar el riesgo de ataque por picadura.

2.4.2 Potencial de picadura

Para que la picadura se mantenga activa, es decir, para que siga profundizando, se requiere además que el material metálico opere a un potencial (potencial de corrosión) superior a un cierto valor crítico, que se conoce como potencial de picadura ($E^{\circ}p$), si el material trabaja por debajo de este potencial, la picadura pierde su actividad y deja de progresar.

Factores que afectan el potencial de picadura

- Tipo de anión agresivo
- La concentración del ion agresivo
- La composición del material metálico
- Presencia de más de una fase
- pH (condiciona el nivel de acidificación local en la cavidad), temperatura (influye en la estabilidad de la capa pasiva y en los potenciales a través de la ley de Nernst) y geometría de la superficie (pueden propiciar la concentración local del anión agresivo). (OTERO, 2012).

En estudios anteriores fue encontrado que el potencial de rompimiento de la capa pasiva de Zinc es igual al potencial de corrosión del Zinc en solución acida formando en el interior pites, concluyendo que el potencial de picadura es el potencial mínimo en el que una solución acidificada puede ser producido y mantenido en contacto con el metal en disolución. (ALVAREZ Y GALVELE, 1976).

Tabla 1. Potenciales de ruptura de la capa pasiva de zinc. (ALVAREZ Y GALVELE, 1976).

Solution	Technique	Anodic Polarization Curves	Current-Time Curves	Repassivation Time Measurement
1.0M NaCl, pH = 9.0		-0.79 V	-0.81 V	-0.83 V to -0.84 V
0.1M NaCl, pH = 9.0		-0.78 V to -0.64 V	-0.78 V	-0.80 V to -0.82 V
0.01M NaCl, pH = 9.0		-0.72 V to -0.66 V		-0.79 V
0.5M Na ₂ SO ₄ , pH = 9.0		-0.79 V to -0.74 V		-0.84 V to -0.85 V
1.0M KI, pH = 9.0		-0.78 V to -0.74 V	-0.81 V	-0.83 V to -0.84 V
1.0M NaCl, pH = 7.0		-0.83 V	-0.84 V	No repassivation
0.1M NaCl, pH = 7.0		-0.74 V to -0.81 V	-0.81 V (?)	No repassivation
1.0M NaCl + 0.01M Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O pH = 9.2	}	-0.76 V		-0.80 V
0.1M NaCl + 0.05M Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O pH = 9.2				-0.70 V to -0.66 V
1.0M NaNO ₃ , pH = 9.0		-0.52 V		-0.66 V

2.5. Zinc y revestimientos de zinc

El zinc es uno de los metales más utilizados en estructuras y partes expuestas a la atmosfera, generalmente como recubrimiento. En la mayoría de los casos, se emplea en aplicaciones en la que su buena resistencia a la corrosión atmosférica y su relativo bajo costo son factores determinantes. (CASTAÑO, et. al., 2006). La industria automotriz es el mayor mercado para los aceros recubiertos con zinc, con la dura competencia del Aluminio y el plástico (COLE, 1995). También, se emplea ampliamente en componentes electrónicos.

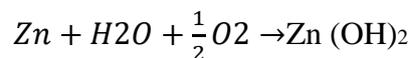
El zinc a pesar de ser más electronegativo que el acero, presenta, en la mayoría de medios naturales, tasas de corrosión inferiores, así, su adecuación como revestimiento protector es debida a dos factores: protección catódica ofrecida al acero en las discontinuidades del revestimiento y las tasas de corrosión relativamente bajas. Su utilización en la protección de acero es amplia (cerca de la mitad del consumo anual de zinc), tanto en recubrimientos como en ánodos de sacrificio. (KUCERA, 1987), (SLUNDER, 1983).

La protección del zinc se produce por tres razones:

- el efecto “barrera”: al recubrirse el acero con zinc, se evita el contacto directo de este con las especies agresivas del medio.
- Su acción galvánica: cuando hay discontinuidades, poros o roturas en el recubrimiento, el zinc ejerce una protección galvánica o catódica en estos sitios, formando una película de productos de corrosión densa y adherente que rellena las discontinuidades. El grado de protección depende de las dimensiones de las discontinuidades y el espesor del recubrimiento.
- El pH de sus productos de corrosión: los productos de corrosión del zinc son alcalinos y tienden a proporcionar una protección adicional porque neutraliza la acidez de la humedad condensada en la superficie. (PORTER, 1994).

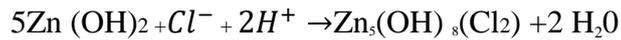
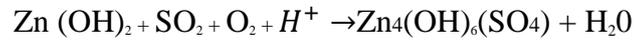
Cuando el zinc es expuesto a cualquier ambiente se forma, inmediatamente, una película invisible de óxido (ZnO) por reacción directa con el oxígeno del aire (OSORIO, 1996). Sobre esta película se produce la adsorción de radicales OH^- , que conllevan a la consolidación de una capa de humedad de suficiente espesor para que ocurran las reacciones electroquímicas posteriores.

En ambientes limpios, las primeras reacciones de naturaleza electroquímica dan lugar a la formación de una película de hidróxido de Zinc (ZHANG, 1996).



Esta reacción, implica una reducción catódica del oxígeno y una oxidación anódica del Zinc. El pH del electrolito es un factor determinante en el proceso, porque si este baja hasta valores muy ácidos se puede producir la disolución de las capas protectoras que eventualmente se forman (GRAEDEL, 1989). A valores de pH entre 6 y 12 la velocidad de corrosión es baja, debido, principalmente, a la formación de productos de corrosión pasivos, mientras que a valores de pH menores que 6 la velocidad de corrosión se incrementa sustancialmente.

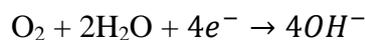
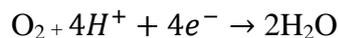
En atmósferas contaminadas (SO_x , Cl^-), el hidróxido de Zinc formado inicialmente reacciona con los contaminantes presentes para formar la correspondiente sal (de carácter básico) en el límite hidróxido/aire, siempre y cuando el pH en la capa de humedad superficial se suficientemente elevado. (KUCERA, 1987).



Las sales básicas del Zinc se forman discontinuamente en la superficie, con apariencia de islas. Estas islas crecen progresivamente hasta unirse y formar una capa que cubre completamente el metal y lo protege de ataques posteriores (ODNEVALL, 1994), (CASTAÑO, 2002). Sin embargo, si la humedad superficial alcanza un bajo pH, ya sea en forma permanente u ocasional (por ejemplo, por una gran contaminación de SO_x , lluvias ácidas o atmósferas contaminadas por HCl), no se formarían hidróxidos de Zinc ni sales básicas del Zinc (MORCILLO, 1998), (KUCERA, 1987). Se facilita entonces la formación de sulfatos y cloruros solubles en agua, que pueden ser lavados por la lluvia y no ejercerán protección alguna. En consecuencia, se elevará la tasa de corrosión.

Las tasas de corrosión típicas del Zinc son: 0.13 a 3 $\mu\text{m}/\text{año}$, en atmósfera rural, 0.43 a 6 $\mu\text{m}/\text{año}$, y atmósfera urbana e industrial, 0.23 a 8 $\mu\text{m}/\text{año}$, en atmósfera marina y 0.38 a 8.58 $\mu\text{m}/\text{año}$, en atmósfera marino-industrial (MORCILLO, 1998), (MATTSON, 1982).

Las principales reacciones electroquímicas responsables de la corrosión del Zinc son:



Se puede decir que el aumento en la concentración de oxígeno disuelto en el agua causa un aumento de la tasa de corrosión de revestimientos de zinc, pues eleva la difusión del oxígeno, a través de la capa protectora favoreciendo la reacción catódica, entre tanto la disminución del nivel de oxígeno disuelto acarrea un proporcionamiento diferencial de oxígeno, que puede determinar corrosión localizada, con formación de pite.

Los productos de la solubilidad en equilibrio constante de la asociación de $Zn^{++}(aq)$ con OH^- , en términos de $Zn(OH)_2$ se presentan en el siguiente gráfico:

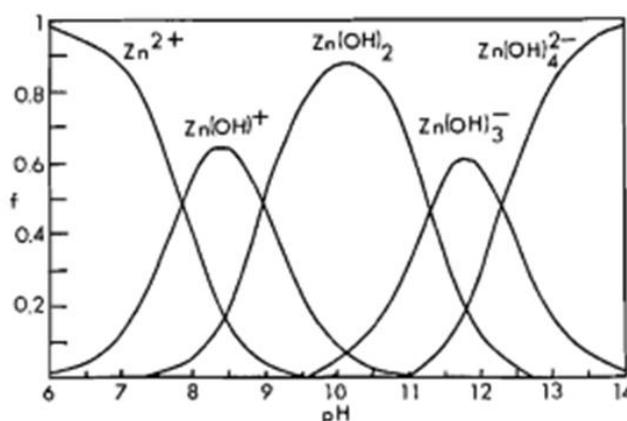


Figura 2.6 Gráfica de la fracción f de Zn (II) existente como $Zn^{++}(aq)$, $Zn(OH)^+(aq)$, $Zn(OH)_2(aq)$, $Zn(OH)_3^-$, y $Zn(OH)_4^{2-}(aq)$ en un rango de pH a 25°C. (REICHLE et al., 1975).

La presencia de iones cloruro en solución, acelera la corrosión del zinc, pues estos modifican la composición y la naturaleza de la capa protectora con formación de cloruros de zinc que son más solubles y menos protectores, el ion cloruro dependiendo de su concentración y del pH de la solución, es un elemento capaz de quebrar localmente la capa protectora, promoviendo la corrosión por pite. (PANOSSIAN, 1993).

2.5.1 Productos de corrosión del Zinc

El grado de protección que proporcionan los productos de corrosión, una vez formados, depende de propiedades como: composición química, conductividad, adherencia, compacidad, solubilidad, higroscopicidad y morfología. Estas propiedades

dependen, ante todo, de la composición y la historia metalúrgica del metal. (STRATMANN, 1983), (OSORIO, 2005).

Los compuestos de zinc habituales en los productos de corrosión son óxidos, hidróxidos y carbonatos (FRIEL 1986). También son muy comunes los sulfatos de zinc, $ZnSO_4 \cdot nH_2O$ e hidroxisulfatos, $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot NH_2O$. En ambientes marinos, se encuentran, comúnmente, el hidroxiclورو de zinc, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, y el hidroxiclorosulfato de zinc y sodio, $NaZn_4Cl(OH)_6SO_4 \cdot 6H_2O$. (GRAEDEL, 1977), (ANDERSON, 1963).

El óxido de Zinc (ZnO) es un semiconductor tipo n y se considera que su conductividad eléctrica favorece la reacción catódica, además, se ha sugerido, que las propiedades electrónicas de los productos de corrosión de zinc varían de aislantes a semiconductores, dependiendo del ambiente y de los elementos de aleación (VILCHE, 1989). Los productos de corrosión semiconductores, tipo p, que se forman en recubrimientos Zn55Al dificultan la reacción catódica, lo cual se relaciona con su mejor comportamiento frente a la corrosión si se compara con otros recubrimientos de zinc (TSURO, 2005).

Estudios recientes buscan la comprensión de la naturaleza protectora de las películas pasivas que se forman sobre el zinc y su influencia en la corrosión atmosférica del mismo. Para esto, se sintetizaron diferentes especies (óxidos, hidroxiclورو, hidroxisulfato e hidroxicarbonato de zinc) y se depositaron sobre sustratos de zinc, para analizar mediante diferentes técnicas las propiedades de carga superficial. Se halló que estos productos poseen una carga superficial negativa, que decrece en el siguiente orden: carbonato, hidroxisulfato, hidróxido, hidroxiclورو, óxido. Además, se sugiere que las superficies más cargadas negativamente (con presencia de carbonatos e hidroxisulfatos) puedan favorecer la repulsión de los iones clورو, por lo que la película pasiva sería más estable (MUSTER 2004).

2.5.2 Revestimientos de zinc

La aplicación de revestimientos y aleaciones de zinc sobre aceros es uno de los procesos más usados para proteger el acero expuesto a la corrosión; la galvanización por

inmersión en caliente es un sistema con buena resistencia a la corrosión, siendo esa la principal razón de su empleo, representando más de la mitad del consumo mundial de zinc.

Los procesos típicos de aplicación de revestimientos de zinc son por inmersión en caliente, electrodeposición y aspersion térmica. Citando como ejemplos: el Galvanized (GI), Galvannealed (GA), Zn-55Al, Alussim y recientemente Magnelis

Revestimientos obtenidos por inmersión en caliente: los revestimientos de zinc, obtenidos por inmersión en caliente tiene una estructura típica de difusión, constituida de capas intermedias (delta, gama, zeta, y eta) de aleación Fe/Zn y una capa externa de zinc puro. Las capas son obtenidas por la difusión de hierro en el zinc líquido. (DE ABREU 1999)

El metal más utilizado como elemento de aleación en los baños de zinc fundido es el aluminio, que en pequeñas cantidades, normalmente hasta 0,05% abrillanta la superficie de la aleación. El zinc funde alrededor de 419°C, sin embargo, en la práctica, los baños de zinc utilizados en los procesos de inmersión son obtenidos a temperaturas superiores que varían entre 445°C y 465°C.

Revestimiento Galvannealed

Los revestimientos de Galvannealed son esencialmente revestimientos obtenidos por difusión que exponen al zinc del acero galvanizado a una temperatura de recocido en torno a los 500°C para producir un revestimiento que contiene fases intermetálicas de Fe/Zn específicas con el objetivo de obtener propiedades deseables.

Revestimientos de Zinc – Aluminio (Zn55-Al)

El revestimiento Zn55-Al es proveniente de un baño de metales líquidos compuesto de 55% de Aluminio, 43.5% de Zinc, y 1.5% de Silicio; esta aleación es vendida con otros nombres comerciales y exhibe una resistencia a la corrosión superior a los revestimientos galvanizados comunes. Sin embargo, esta aleación tiene limitada protección catódica y menor resistencia a la corrosión en medios alcalinos. La adición de cromato sobre el revestimiento mejora la resistencia a la corrosión atmosférica. Las chapas de acero revestidas con aleación Zn55-Al pueden ser producidas en diferentes niveles de

resistencia mecánica, desde los grados de alta resistencia hasta los grados de estampado. (MARDER, 2000).

Revestimiento Magnelis

El recubrimiento está compuesto por una aleación de zinc-aluminio-magnesio (93.5% de zinc, 3.5% de aluminio y 3% de magnesio) aplicada mediante un proceso continuo de inmersión en caliente. Resulta ideal para aplicaciones destinadas a la construcción y la ingeniería civil en las que se requiere una buena resistencia a la corrosión en entornos muy agresivos como: atmosferas en presencia de cloruros o altamente alcalinas.

2.6 Ensayos electroquímicos

Los ensayos electroquímicos son empleados para evaluar las reacciones de corrosión en sistemas acuosos, simulando condiciones reales. En este trabajo se utilizaron las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica, voltometría cíclica, potencial de circuito abierto, y pérdida de peso, para la obtención de datos que permitieran evaluar el comportamiento frente a la corrosión del zinc puro en suelos simulados con ácido húmico y cloruro de sodio.

Espectroscopia de impedancia electroquímica: permite deducir el comportamiento de la interfaz metal/solución, ofreciendo una visión completa de los fenómenos corrosivos que tienen lugar.

Voltometría cíclica: técnica electroanalítica que se basa en los fenómenos que tienen lugar en la interfase entre la superficie del electrodo de trabajo y la fina capa de solución adyacente a esta superficie. Se inicia con la aplicación de un potencial en el cual no se presenta reducción, ocurre entonces una variación del potencial para valores más negativos donde ocurre reducción del material, después de un punto el potencial es barrido en el sentido opuesto. (PACHECO, 2013). A través de las curvas de voltometría cíclica de densidad de corriente i (razón entre la corriente y el área) e función de E , se puede obtener el potencial de pite y potencial de repasivación del material en cuestión con una determinada velocidad de barradura.

3.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de muestras

Para los estudios de corrosión fueron utilizadas barras de zinc con la siguiente composición química (99.95 Zn, 0.005 Pb, 0.003 Cd, 0.003 Fe, 0.002 Cu, 0.001 Sn, wt. %) y cortadas con dimensiones de 2.5 x 1.0 x 0.15 cm para los ensayos de pérdida de masa y voltometría cíclica, 1.67 cm de diámetro para los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica, y 1.0 x 0.7 cm para ensayos de circuito de potencial abierto.

Las respectivas muestras fueron lijadas con papel de SiC iniciando con la lija #800, #1200, #2400 y terminando con #4000 mallas, variando la dirección de lijamiento en cada una de las lijas de manera que las rayas anteriores desaparecieran y posteriormente pulimiento en una politriz Panambra Industrial e Técnica SA, modelo DP-10 con paño de pulimento y pasta de diamante de 1 micra JF/ VERM 5g y agua desionizada, las muestras se limpiaron ultrasónicamente con agua desionizada, etanol y finalmente acetona.

3.2 Métodos

3.2.1 Pérdida de masa

Las dimensiones de las muestras fueron medidas con un calibrador, pesadas en balanza MARK M214A localizada en ELETROCORR, después desengrasadas con acetona y secas con aire caliente. La solución de NaCl fue preparada con NaCl 0.1M P.A.-ACS 99.0% de pureza y agua desionizada, las soluciones de AH fueron preparadas con NaCl [0.1M] y Humic Acid Sodium Salt – technical grade da sigma Aldrich. Después de preparadas las muestras y las soluciones, éstas fueron inmersas en 30 ml de solución de NaCl [0.1M] y 30 ml de solución de NaCl + AH en recipientes individuales para cada una.

Inicialmente se realizaron los experimentos variando las concentraciones de la solución NaCl [0.1M] + AH (no purificado con pH=7.0) desde [0.002g/L] hasta [2 g/L] y solamente NaCl [0.1M]. Las muestras fueron dejadas inmersas por 456 horas y posteriormente fue realizado el proceso de desmontaje y toma de peso final. El porcentaje de eficiencia de la inhibición (IE%) se calculó usando la siguiente ecuación:

$$IE\% = \frac{W_o - W_i}{W_o} \times 100\%$$

Donde W_i y W_o son la pérdida de peso con y sin inhibidor, respectivamente.

Posteriormente se realizaron experimentos con solución de NaCl [0.1M] + AH (purificado y no purificado con pH inicial = 7) con concentración de [2 g/L] y evaluadas en 49,72, 121, 192, 314, y 362 horas.

Procedimiento para remover productos de corrosión

El procedimiento para remover los productos de corrosión fue elaborado según norma ASTM G1-03 así: Se realizó el lavado de cada muestra con agua desionizada, seguido de un lavado con acetona en ultrasonido por 3 minutos, limpieza mecánica seguida de ultrasonido por 3 minutos y finalmente remoción de óxidos con trióxido de cromo (CrO_3) con concentración de [200 g/L] a 80°C durante 1 minuto de inmersión.

3.2.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica

El procedimiento fue monitoreado usando Autolab PGSTAT 30 localizado en ELETROCORR, con una célula de tres electrodos a temperatura ambiente de 25°C, electrodo de referencia de Ag/AgCl ($E_{Ag/AgCl\ 0.1M} = 281\text{ mV vs. SHE}$), contraelectrodo de platina y electrodo de trabajo de zinc puro con área expuesta de 2.19 cm^2 . Las medidas de impedancia fueron ejecutadas con frecuencias variando de 1×10^{-2} Hz a 1×10^5 Hz con amplitud de 7 mV y 9 puntos por década. Los electrolitos usados fueron NaCl [0.1 M] y NaCl [0.1M] + AH no purificado variando las concentraciones de [0.002 g/L] a [2 g/L] con volumen de 8 mL y realizadas en tiempos de 1 y 20 horas.

3.2.3 Voltometría cíclica

Las curvas de volumetría cíclica fueron realizadas con una velocidad de barradura de 1.0 mV/s usando una célula convencional de 3 electrodos: electrodo de trabajo (zinc puro), contraelectrodo de platina y electrodo de referencia de Ag/AgCl en soluciones de NaCl [0.1M] + AH no purificado con concentraciones de [2 g/L], y [1 g/L] y NaCl [0.1M] y monitoreada con Autolab PGSTAT 30.

3.2.4 Potencial de circuito abierto

La medición de potencial de corrosión fue monitoreada con Autolab PGSTAT 30 usando electrodo de referencia de Ag/AgCl y electrodo de trabajo de zinc puro con dimensiones de 1.0 x 0.7 cm, en solución de NaCl [0.1M] + AH no purificado con concentración de [1 g/L], y [2 g/L], y NaCl [0.1M].

3.2.5 Análisis de superficies

El análisis de superficie fue elaborado en el microscopio óptico Olympus BX51/DP20, localizado en ELETROCORR. Las imágenes obtenidas tenían como objetivo observar la morfología de la superficie corroída.



Figura 3.1 Microscópio Olympus BX51/DP20.

4.0 RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Pérdida de masa

Los datos de pérdida de masa y eficiencia de inhibición de las muestras de zinc puro inmersas en electrolito de NaCl [0.1M] y NaCl [0.1M] + AH a diferentes concentraciones con una duración de 456 horas se presentan en la figura 4.1.y 4.2. Respectivamente.

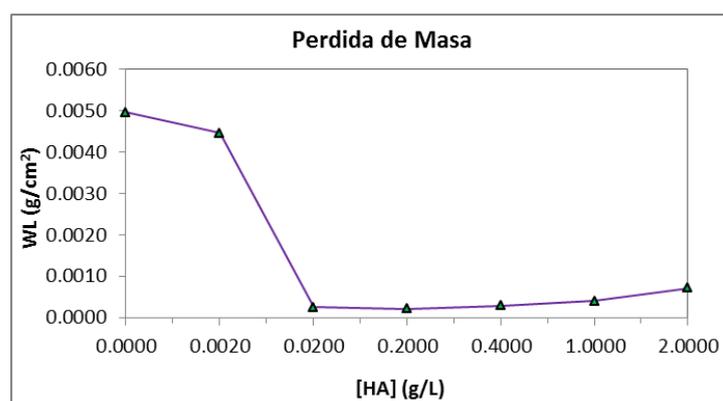


Figura 4.1 Pérdida de masa WL obtenidos del ensayo de pérdida de peso con diferentes concentraciones de Ácido Húmico.

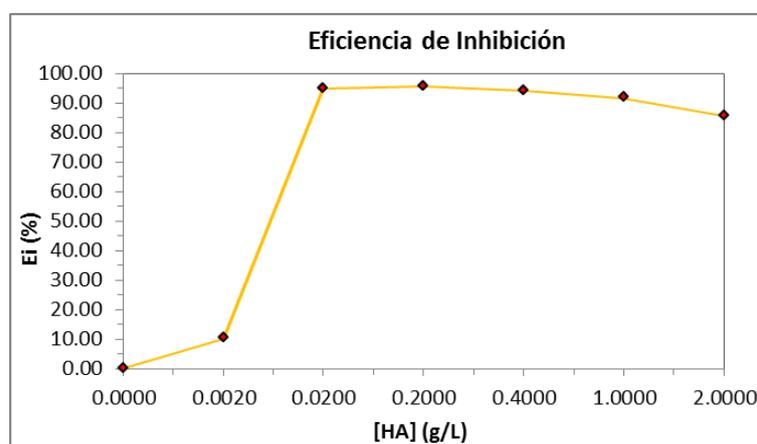


Figura 4.2 Eficiencia de inhibición obtenida del ensayo de pérdida de peso con diferentes concentraciones de Ácido Húmico.

Los resultados permiten observar que la muestra de NaCl [0.1M] presenta la mayor pérdida de masa en comparación con los especímenes que fueron inmersos en solución de NaCl [0.1M] + AH, apreciando una caída considerable de masa a partir de la concentración de [0.002g/L] hasta la concentración de [0.02g/L], a partir de la cual se observa una caída leve de peso para las concentraciones mayores de ácido húmico.

A medida que fue aumentando la concentración del ácido húmico se evidencia que la eficiencia de la inhibición se incrementa, lo que permite inferir que la velocidad de corrosión del zinc puro fue obstaculizada incluso con la concentración de [0.002g/L]. Cuando la concentración de ácido húmico alcanzó los [0.2g/L], se registró el mayor valor en la eficiencia de inhibición (95.49%), la cual comienza a disminuir ligeramente hasta la concentración de [2g/L].

Lo anterior permite indicar que pequeñas adiciones de ácido húmico actúan como un buen inhibidor de la corrosión para el metal en estudio en las 456 horas de experimento.

Los resultados de los experimentos posteriores de pérdida de masa realizados con ácido húmico purificado y no purificado con pH inicial =7, en soluciones de NaCl [0.1M] y NaCl [0.1M]+ Acido Húmico [2g/L], se presentan a continuación:

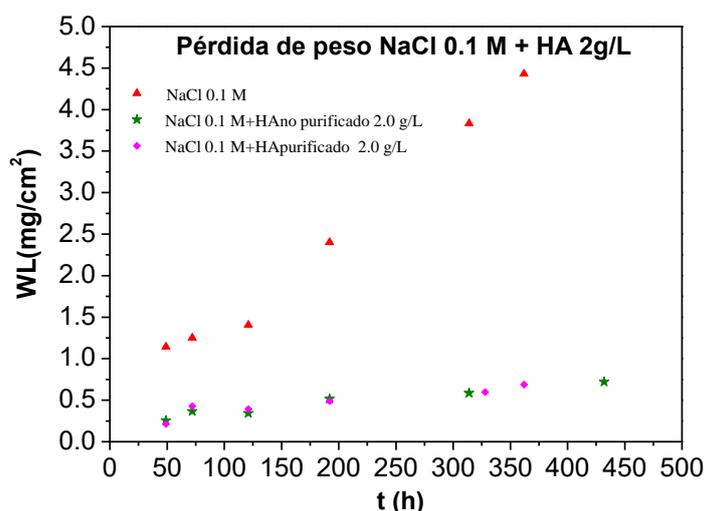


Figura 4.3 Pérdida de masa WL obtenida del ensayo de pérdida de peso en soluciones de NaCl [0.1M] y NaCl [0.1M] + Acido Húmico [2g/L] no purificado y purificado.

Los datos obtenidos permiten observar un comportamiento lineal ascendente con velocidad constante de pérdida de masa de la muestra inmersa en solución de NaCl [0.1M] en comparación con los especímenes inmersos en solución de NaCl [0.1M] + AH con concentración de [2g/L] a través del tiempo, los cuales muestran un comportamiento parabólico que está relacionado con el crecimiento de un filme protector.

Es posible observar que no se evidencia diferencia marcada de pérdida de masa entre las muestras sumergidas en ácido húmico purificado y no purificado.

El valor de pH de las soluciones en este experimento fue monitoreado con el paso del tiempo, inicialmente las respectivas soluciones de NaCl [0.1M] + AH [2g/L] purificado y no purificado, y solución de NaCl [0.1M] tenían pH próximo a 7.0, este valor fue aumentando hasta un valor próximo a 9.0 al final del experimento; lo anterior se puede constatar en la figura 4.4.

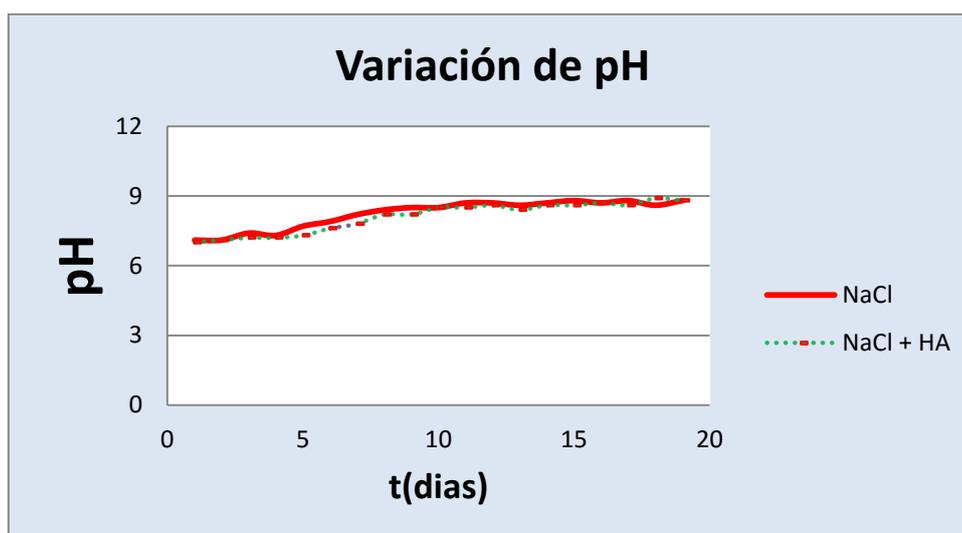


Figura 4.4 Variación de pH obtenido del ensayo de pérdida de peso en soluciones de NaCl 0.1M y NaCl 0.1M + Acido Húmico [2g/L] no purificado y purificado.

El aumento de pH en este experimento está relacionado con la hidrólisis del zinc, debido a la formación de los siguientes productos: $Zn^{++}(aq)$, $Zn(OH^+)(aq)$, $Zn(OH)_2(aq)$. (Figura 2.6). (REICHLER et al., 1975).

El ensayo de pérdida de masa permite colocar de manifiesto la acción inhibitoria del ácido húmico en diferentes concentraciones en la corrosión del zinc y la presencia del

cloruro de sodio como promotor de la misma, siendo este un agente agresivo que facilita la destrucción de componentes metálicos.

4.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica

La evaluación de la influencia de los ácidos húmicos en la corrosión del zinc puro también se puede realizar a través de experimentos electroquímicos como la espectroscopia de impedancia electroquímica con la cual se obtuvieron los siguientes resultados.

Las figuras 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8 colocan de manifiesto la influencia del ácido húmico en la respuesta de impedancia a diferentes concentraciones de NaCl [0.1M] + AH con respecto a la concentración de NaCl [0.1M] usadas como electrolito con tiempos de ensayo de 1 y 20 horas respectivamente.

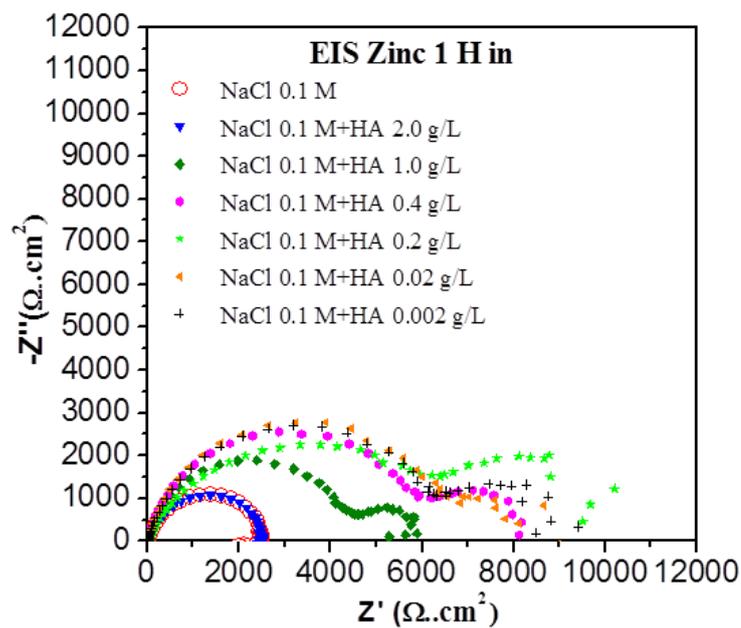


Figura 4.5 Diagrama de Nyquist en la respuesta de impedancia del zinc después de 1 hora de ensayo a diferentes concentraciones.

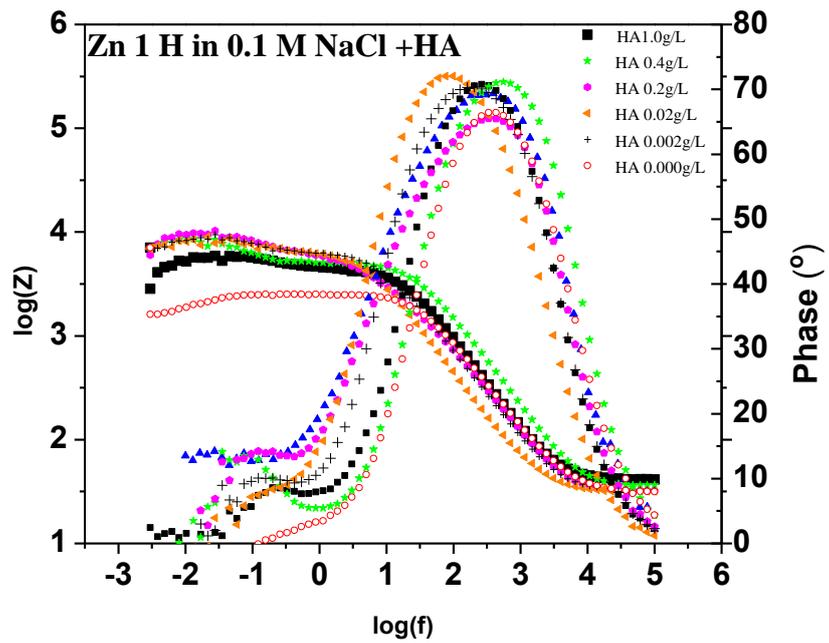


Figura 4.6 Diagrama de Bode y ángulo de fase en la respuesta de impedancia del zinc después de 1 hora de ensayo a diferentes concentraciones.

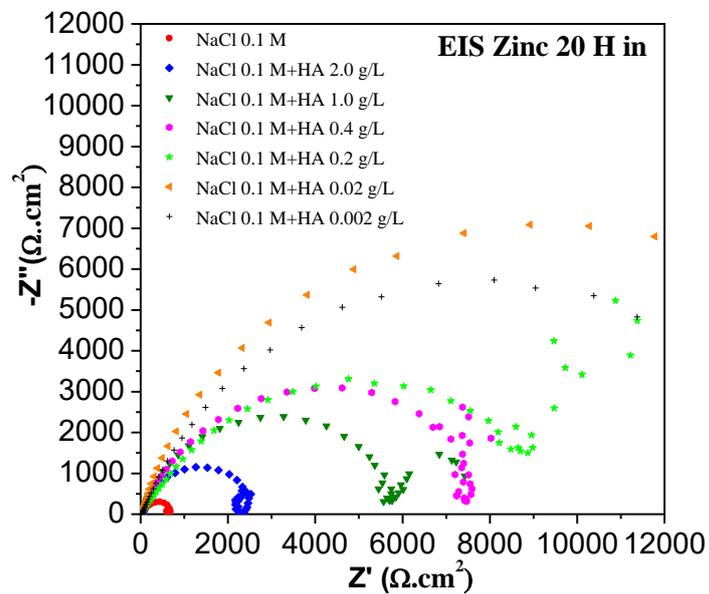


Figura 4.7 Diagrama de Nyquist en la respuesta de impedancia del zinc después de 20 horas de ensayo a diferentes concentraciones.

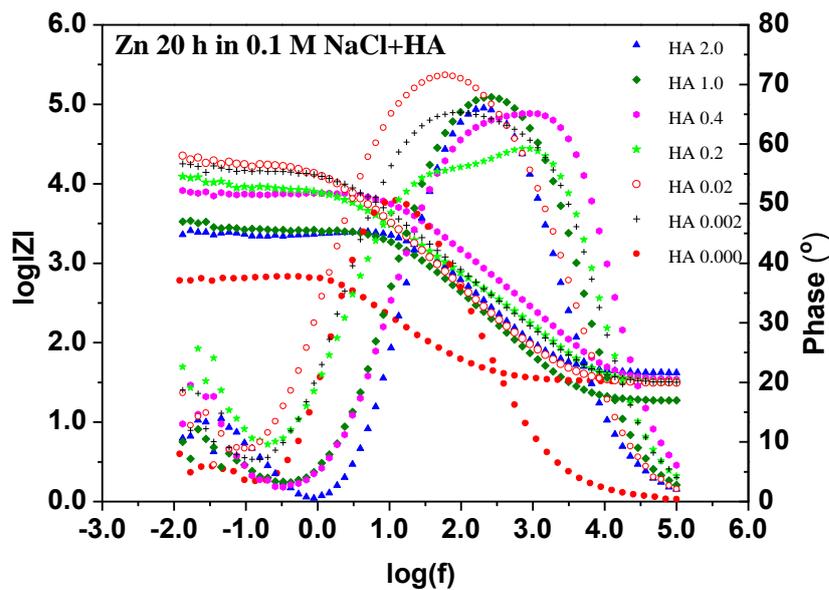


Figura 4.8 Diagrama de Bode y ángulo de fase en la respuesta de impedancia del zinc después de 20 horas de ensayo a diferentes concentraciones.

En la figura 4.5 se puede observar que la respuesta de impedancia se incrementa a medida que se va adicionando ácido húmico en la solución de NaCl [0.1M], encontrándose que los valores más altos corresponden a la solución de NaCl [0.1M] + AH [0.02g/L].

Adicionalmente, se observa la presencia de dos semicírculos en la respuesta de impedancia, el primero de ellos corresponde al fenómeno de transferencia de carga eléctrica en la interface electrodo/solución, la cual es posible debido a la presencia de la dupla camada eléctrica; el segundo semicírculo está relacionado con la formación de una película pasiva protectora a través de la cual la transferencia de carga electroquímica es obstaculizada.

Se evidencia que después de la primera hora de ensayo la concentración de NaCl [0.1M] y NaCl 0.1M + AH [2g/L] presentan aproximadamente el mismo valor de reactancia capacitiva ($-Z''$) de $1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$, la cual sigue en aumento a medida que disminuye la concentración de AH, encontrándose que la concentración de NaCl [0.1M] + AH [0.02g/L] alcanza el mayor valor de reactancia capacitiva $3000 \Omega \cdot \text{cm}^2$, también es posible observar que la resistencia a la polarización (Z') incrementa con la variación de la concentración de ácido húmico en la solución hasta un valor aproximado de $10000 \Omega \cdot \text{cm}^2$, lo que permite inferir que el área de superficie activa decrece y las velocidades de corrosión se tornan lentas, por tanto el proceso corrosivo puede ser considerado inhibido.

En la figura 4.6 se observa que a medida que disminuye la concentración de ácido húmico en la solución la respuesta de impedancia es alta a bajas frecuencias en comparación con la solución de NaCl [0.1M], en la cual se evidencia una caída en la resistencia al paso de corriente eléctrica después de la primera hora de ensayo del electrodo de zinc puro.

En la figura 4.6 correspondiente al diagrama de fase en función del logaritmo de la frecuencia permite observar la presencia de una constante de tiempo, la cual corresponde a los fenómenos descritos en la figura 4.5.

En la figura 4.7 se observa un bucle capacitivo en aumento a frecuencias bajas indicando el aumento en la resistencia a la polarización (Z') que ofrece el electrodo de zinc, dando paso a que las velocidades de corrosión sean bajas con adiciones de ácido húmico en comparación con la resistencia alcanzada con la solución de NaCl [0.1M] lo que permite indicar que el proceso de corrosión ha sido obstaculizado. Se evidencia una caída en la reactancia capacitiva a un valor de $500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para la concentración de NaCl [0.1M] y un aumento de $3000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para la concentración de [0.02g/L].

La figura 4.8 permite observar un comportamiento similar a la figura 4.6 alcanzando valores mayores de impedancia con adiciones de ácido húmico a la solución después de 20 horas de ensayo del electrodo de zinc puro.

Los resultados de los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica y pérdida de masa permiten indicar que el ácido húmico tiene una eficiente acción inhibidora frente a la corrosión de zinc respaldada por el aumento en la respuesta de impedancia después de los tiempos de ensayo y los bajos valores de pérdida de masa, presentados anteriormente, comparado con los resultados obtenidos en soluciones de solo cloruro de sodio [0.1M].

Pocos estudios han sido realizados sobre el comportamiento electroquímico de las sustancias húmicas, sin embargo la acción inhibidora del ácido húmico puede estar asociada a su estado coloidal y al tipo y posición de los grupos funcionales en su estructura molecular que permiten la retención de iones metálicos de acuerdo al fenómeno de adsorción de la materia orgánica con ellos, dando lugar a la formación de complejos relativamente estables e insolubles que dificultan el proceso de corrosión del zinc puro .

A valores altos de pH, los ácidos húmicos tienen su acción complejante elevada, la cual protege al material de la reducción, (MACHADO, 2000) lo anterior permite deducir que es la reacción catódica es frenada, por tanto se puede inferir que el proceso de corrosión disminuye y el ácido húmico puede actuar como inhibidor catódico.

La acción corrosiva del ion cloruro (Cl^-), se evidencia en la respuesta baja de impedancia y alto valores de pérdida de masa comparado con los obtenidos con pequeñas adiciones de ácido húmico en la solución de NaCl [0.1M], originando la ruptura de la capa pasiva y la aparición de corrosión por pite en el electrodo de trabajo.

4.3 Voltometria cíclica y OCP

Los resultados obtenidos en las pruebas de voltometria cíclica y potencial de circuito abierto se presentan a continuación:

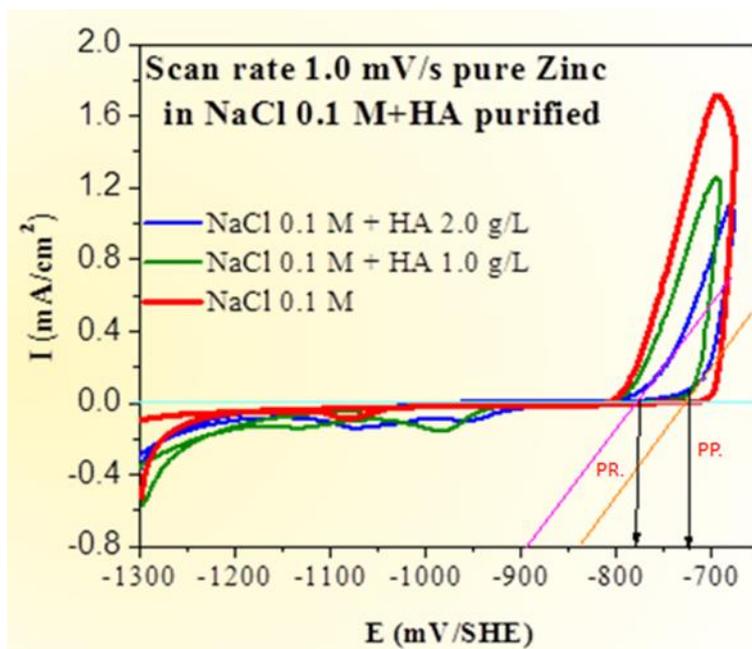


Figura 4.9 Voltometria cíclica de Zn puro en soluciones con NaCl [0.1M] y NaCl [0.1M] + AH de [1g/L] y [2g/L] purificado.

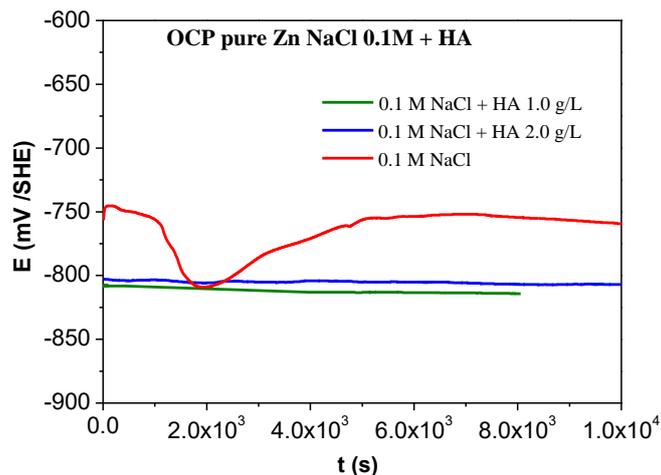


Figura 4.10 Potencial de circuito abierto de Zn puro en soluciones con NaCl [0.1M] y NaCl [0.1M] + AH de [1g/L] y [2g/L].

La figura 4.9 correspondiente a la técnica de voltometría cíclica mostro un valor de potencial de pite próximo a los -750mV para las tres concentraciones en estudio, el cual corresponde al potencial necesario para iniciar el rompimiento de la capa pasiva que lleva a la formación de pites como forma de corrosión. Sin embargo, es posible observar que la adición de ácido húmico permite la repasivación, la cual puede regenerar la capa deprovista de filme pasivo.

Los procesos de disolución de metal en medios corrosivos pueden ser reflejados con la variación de potencial de circuito abierto con el tiempo, la figura 4.10 presenta el valor de potencial de corrosión del zinc puro a diferentes concentraciones de AH + NaCl [0.1M] y solo NaCl [0.1M], el cual se estabilizo en un valor próximo a -0.81 mV y -750 mV respectivamente.

Los valores de potencial de pite encontrados se encuentran dentro del intervalo de potenciales de rompimiento de capa pasiva en solución de NaCl [0.1M] a pH =7.0 listada en la revisión bibliográfica.

Tabla 1. Potenciales de ruptura de la capa pasiva de zinc. (ALVAREZ Y GALVETE, 1976).

4.4 Análisis de Superficies

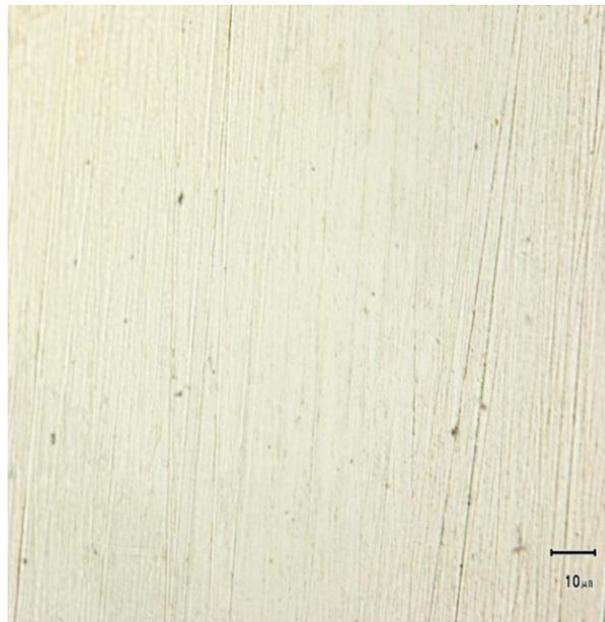


Figura 4.11 Superficie limpia de Zn a 100X antes de ensayo.

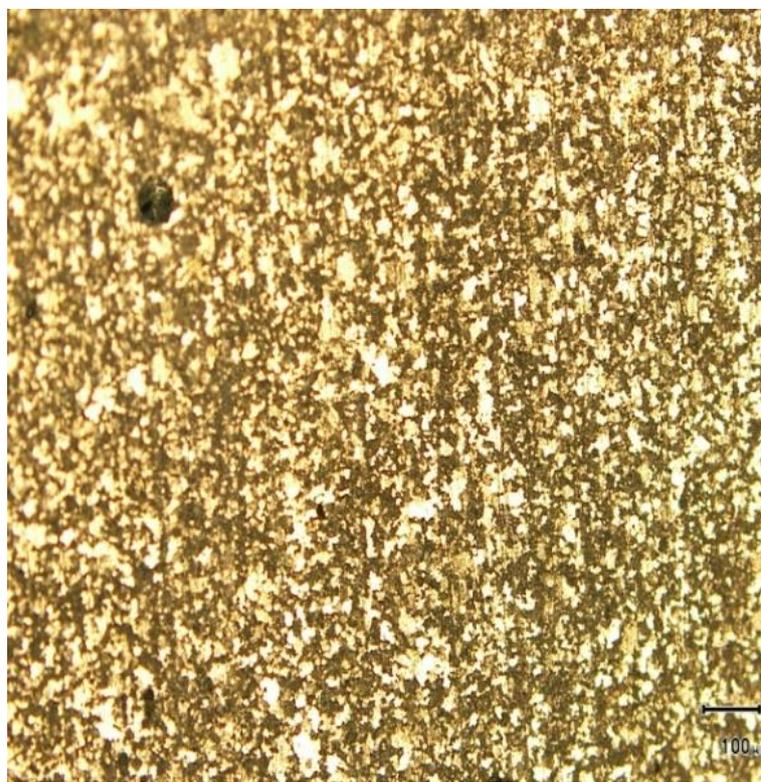


Figura 4.12 Superficie de Zn inmersa en NaCl [0.1M] a 10X en ensayo de pérdida de peso después de 49 horas de ensayo.

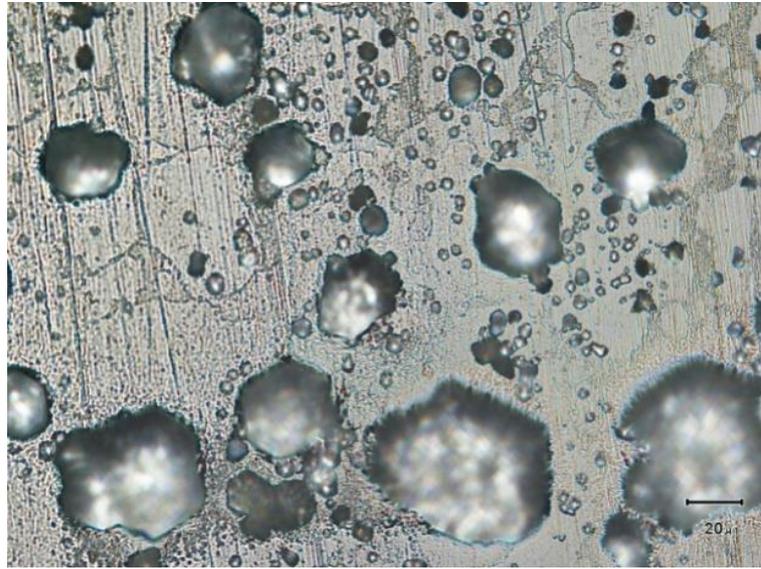


Figura 4.13 Superficie de Zn inmersa en NaCl [0.1M] + AH [2g/L] a 50X en ensayo de EIE después de 20 horas de estudio.

La figura 4.11 permite observar la superficie limpia del Zn antes de iniciar los respectivos estudios de pérdida de peso y EIE.

La figura 4.12 presenta la morfología del ataque del NaCl [0.1M] después de 49 horas de inmersión en la prueba de pérdida de peso, donde se puede evidenciar una apariencia de corrosión uniforme.

La figura 4.13 presenta la morfología de ataque del NaCl [0.1M] + AH [2g/L] después del ensayo de 20 horas de EIE, donde se evidencia la aparición de pites. Los cuales presentan una morfología de pite raso, con crecimiento lateral y forma hexagonal propia de la microestructura del zinc.

5.0 CONCLUSIONES

Los resultados de los ensayos de corrosión mostraron que pequeñas adiciones de ácido húmico inhiben la corrosión del zinc puro, favoreciendo su vida en servicio.

La presencia de cloruro de sodio en el electrolito simulado de suelos turfosos mostro su acción corrosiva sobre el zinc puro, promoviendo la ruptura de la capa pasiva y llevando a corrosión por pite.

El comportamiento parabólico en la gráfica en la pérdida de masa con adición de ácido húmico [2g/L] purificado y no purificado permite inferir el crecimiento de un filme protector generado en el electrodo de trabajo de zinc puro.

6.0 TRABAJOS FUTUROS

Para trabajos futuros se propone la continuación del estudio de la influencia de los ácidos húmicos y fúlvicos en el comportamiento frente a la corrosión en revestimientos comerciales de zinc como Galvanized (GI), Galvannealed (GA), Zn-55Al, Alussim y Magnelis, los cuales son altamente utilizados en la industria.

6.0 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G46-94 Standard guide of examination and evaluation of pitting corrosion.2013.

AVILA, Mendoza, Javier; Genesca Llongeras, Johan. “**más allá de la herrumbe**”. 1986. Fondo de cultura económica, serie la ciencia desde México, No.9. México.

BARROS, A. R.; BARROS, A. M. A.; KERFOURN, M. M. Lipídios, substancias húmicas, ligninas e metais – uma metodologia de extração a partir de uma mesma amostra de sedimento. **Química Nova** v.14, n.1, p. 17-21, 1999.

BOWEN, C. *Los suelos*. Bogotá: Grijalvo. 1980.

BRIGHENTI, C., Reis E, Reis C. **Características físicoquímicas de ácidos húmicos em diferentes etapas da vermicompostagem**. *Eclética Química*. 2010; 35 (3): 69.82.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; SOBRINHO, N. M. B. A. Reações de matéria orgânica. In: **Fundamentos da Matéria Orgânica de Solo- Ecossistemas Tropicais e Subtropicais**. 1ed. Porto Alegre: G. A. Santos & F. A. O. Camargo, 1999. P.69-89.

CASTAÑO, J.G. et al. "**Corrosión atmosférica del zinc en ambientes exteriores e interiores**", *Revista de Metalurgia*, vol. 43, pp. 133-145, 2007.

DA SILVA, R. J. **Estudo da corrosão de revestimentos de zinco-ligas obtidos por imersão a quente sobre aço baixo-carbono**. Dissertação. UFRGS. 2011.

DICK, L.F.P.;Rodríguez, L.M.,**Influence of humic substances on the corrosion of the API 5LX65 steel**, *Corrosion NACE* 62 (2006) 35-43.

FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. 3ed. Nova York: McGraw- Hill, 1986. 555p.
GENTIL V. **Corrosão**. 2º edição. Editora LTC. 1982.

HELBURN, R. S.; MACCARTHY, P. Determination of some redox properties of humic acid by alkaline ferricyanide titration. **Analytica Chimica Acta** v.295, p. 263-272, 1994.

MACHADO, R. L. **Estudo do comportamento eletroquímico de substâncias húmicas sobre a Platina**. Dissertação. UFRGS. 2000.

MARDER, A.R.; **The metallurgy of zinc-coated Steel, Materials science**, v. 45, p. 191-271, 2000.

NAVARRETE, Luís Guillermo. **Estudio Del desprendimiento catódico de recubrimientos orgánicos aplicados em superficies de acero.** Tesis. Universidad de Piura. 1982.

OTERO, Enrique. **Corrosión y degradación de materiales.** 2. Ed. Madrid: Editorial Síntesis S.A. 2012.

PACHECO, W. F. et al. **Voltamétrías: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos.** Ver. *Virtual Quim.*, 5(4), 516-537,2013.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas.** 1ed. São Paulo: IPT- Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993. V.2, 356p.

RODRÍGUEZ, T.M., et al.. **Extracción secuencial y caracterización fisicoquímica de ácidos húmicos en diferentes compost y el efecto sobre trigo.** Revista mexicana de ciencias agrícolas. 2010; 1(2):132-146.

SAAVEDRA, Cornejo, Walter Enrique. **“optimización del sistema de protección catódica en el oleoducto Nora Peruano.** Tesis. (Titulado de ingeniería industrial). PIURA: Universidad de Piura. 1988. 6pp.

SANMIGUEL PLAZAS, RA; et al.**Perspectivas sobre el uso de sustancias húmicas en la producción aviar. : Perspectives on the use of humic substances in poultry production.** *CES Medicina Veterinaria & Zootecnica.* 9, 1, 104-113, Jan. 2014. ISSN: 19009607.

SCHITZER, M. **HUMIC Substance: chemistry and reactions.** In: SCHNITZER, M.; KHAN, S.U. (Ed.) Soil organic matter. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 319p. 1-64p., 1978.

SCHULT, M. **Lombricultura teoría y práctica.** 2006. ISBN: 84-8476-296-3. Ediciones Mundi prensa. Madrid.

SCHULTEN, H.R. & SCHNITZER, M. **Chemical model structure for soil organic matter and soils.** Soil Science, Baltimore, J. 162, p.115-130. 1997.

SOUZA, Tarso. **Estudo do efeito sinérgico de inibidores de corrosão, de deformação plástica e de inclusões de sulfeto na corrosão de Aço para dutos.** Tese. UFRGS. 2015.

SPELLER, F. N. **Corrosion – Causes and Prevencion.** 3ed. Nova York McGraw- Hill, 1951. 686p.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry-Genesis, composition, reactions.** 2ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1994. 496p.

SWANDBY, R. K. **Corrosives in Corrosion Resistance of metals and Alloys**. 2ed. Nova York: Laque F. L.; Copson, H. R., 1965. 712p.

SZILAGYL, M. The Redox properties and the determination of the normal potential of the peat-water system. **Soil Science** v.115, n.6, p. 434-437, 1973.

TORRES, M et al. “**Resistencia a la corrosión de recubrimientos electroquímicos de Cromo y Zinc mediante EIE**”, Revista Científica Ingeniería y Desarrollo, vol.29, n.2, 2011. Disponible en:
<<http://rcientificas.uninorte.edu.co/index.php/ingenieria/article/viewArticle/3618/4534>>

UNAD. **Universidad Nacional Abierta y a Distancia**.

<http://datateca.unad.edu.co/contenidos/30160/leccin_7_materia_orgnica_el_suelo_mos_y_capacidad_de_resiliencia_del_suelo.html>.

VLCOVÁ, Z. **Chemical and physical transformations of humic acids**. Tesis doctoral. Faculty of chemistry, Institute of physical and applied chemistry. BRNO University of technology. 2009.

WITTBRODT, P. R.; C. D. **Reduction of Cr (IV) in the presence of excess soil fulvic acid**. Environ. Sci. Technol. V.232, p.209-223, 1990.

Y. DE ABREU, A. Da Silva a, A. Ruiz a, R. Réquiza, N. Ângulo b, R. Alanis; **Study of Zinc coatings on steel substrate attained by two different techniques; Surface and Coatings Technology** 120-121 (1999) p. 682-686.

