

CORROSIÓN DEL ZINC PURO EN PRESENCIA DE SOLUCIONES SIMULADAS DE
SUELO CON CONTENIDOS DE IONES CLORURO Y ÁCIDOS HÚMICOS

SILVIA PAOLA VALENZUELA GUERRERO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2017

CORROSIÓN DEL ZINC PURO EN PRESENCIA DE SOLUCIONES SIMULADAS DE
SUELO CON CONTENIDOS DE IONES CLORURO Y ÁCIDOS HÚMICOS

SILVIA PAOLA VALENZUELA GUERRERO

Trabajo de grado - proyecto de investigación para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico

Directores

LUIS FREDERICO PINHEIRO DICK
Doctor en corrosión

MAURICIO RINCÓN ORTIZ
Doctor en corrosión

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2017

DEDICATORIA

A Dios, por darme la vida; a mis padres Martico y Rene que dedicaron su vida entera para nosotros; a mis hermanas Popito, Dino, Paulito por su eterno amor y apoyo; a mi sobrino Matías que nació durante mi ausencia, y a mis amigos que llenan mi vida de invaluables recuerdos.

AGRADECIMIENTOS

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 mis orientadores: Profesor Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick, Mauricio Rincón Ortiz, codirector: Jorge da Luz Matos y María 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.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	12
1. ANTECEDENTES	14
2. OBJETIVOS	19
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	20
3.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS	20
3.2 PÉRDIDA DE MASA	21
3.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	22
3.4 ANÁLISIS DE SUPERFICIES	23
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	24
4.1 PÉRDIDA DE MASA	24
4.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	28
4.3 ANÁLISIS DE SUPERFICIES	33
5. CONCLUSIONES	36
6. RECOMENDACIONES	37
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICA	38
BIBLIOGRAFÍA	40

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
<u>Figura 1 Estructura bidimensional propuesta para los ácidos húmicos</u>	<u>16</u>
<u>Figura 2 Flujograma de la metodología utilizada para realizar los experimentos</u>	<u>20</u>
<u>Figura 3 Pérdida de Masa PM obtenida con diferentes concentraciones de ácido húmico</u>	<u>24</u>
<u>Figura 4 Eficiencia de inhibición obtenida del ensayo de pérdida de masa con diferentes concentraciones de Ácido Húmico</u>	<u>24</u>
<u>Figura 5 Pérdida de masa PM obtenida en soluciones de NaCl [0.1M] y NaCl [0.1M] + Ácido Húmico [2000 ppm] no purificado y purificado</u>	<u>26</u>
<u>Figura 6 Variación de pH obtenido del ensayo de pérdida de masa en soluciones de [NaCl 0.1M] y [NaCl 0.1M + Acido Húmico [2000 ppm] no purificado</u>	<u>27</u>
<u>Figura 7 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)₄²⁻ (aq) en un rango de pH a 25°C</u>	<u>27</u>
<u>Figura 8 Diagrama de Nyquist en la respuesta de impedancia del zinc después de 1 hora de ensayo a diferentes concentraciones de [NaCl + HA] y [NaCl 0.1M]</u>	<u>29</u>
<u>Figura 9 Diagrama de Bode y ángulo de fase en la respuesta de impedancia del zinc después de 1 hora de ensayo a diferentes concentraciones de [NaCl + HA] y [NaCl 0.1M]</u>	<u>29</u>
<u>Figura 10 Diagrama de Nyquist en la respuesta de impedancia del zinc después de 20 horas de ensayo a diferentes concentraciones de [NaCl + HA] y [NaCl 0.1M]</u>	<u>30</u>
<u>Figura 11 Diagrama de Bode y ángulo de fase en la respuesta de impedancia del zinc después de 20 horas de ensayo a diferentes concentraciones de [NaCl + HA] y [NaCl 0.1M]</u>	<u>30</u>

Figura 12 Superficie limpia de Zn a 100X antes de ensayo 33

Figura 13 Superficie de Zn inmersa en NaCl [0.1M] a 10X en ensayo de pérdida de masa después de 49 horas de exposición 34

Figura 14 Superficie de Zn inmersa en [NaCl [0.1M] + AH [2000 ppm]] a 50X en ensayo de EIS después de 20 horas de exposición 34

LISTA DE FIGURAS

TÍTULO: CORROSIÓN DEL ZINC PURO EN PRESENCIA DE SOLUCIONES SIMULADAS DE SUELO CON CONTENIDOS DE IONES CLORURO Y ÁCIDOS HÚMICOS*

AUTOR: Valenzuela Guerrero, Silvia Paola **

PALABRAS CLAVES: Zinc Puro, Sustancias Húmicas, Tuberías de Acero, Corrosión en suelos.

DESCRIPCIÓN: El zinc es ampliamente utilizado en la industria metálica como revestimiento protector y decorativo, debido a su buena resistencia ante la corrosión, 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, Galvannealed, Galvalume, 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 revestidos con 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 gravimétrico y electroquímico y la morfología de la corrosión del zinc puro en contacto con cloruro de sodio (0.1M) con adiciones de ácido húmico en diferentes concentraciones, envolviendo estudios de pérdida de masa, espectroscopia de impedancia electroquímica y análisis de superficies. Los ensayos de corrosión mostraron que pequeñas adiciones de ácido húmico inhiben la corrosión del zinc, presentándose como un inhibidor catódico orgánico.

*Proyecto de grado (proyecto de investigación)

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director: PhD. Luis Frederico Pinheiro Dick. Codirector: PhD. Mauricio Rincón Ortiz

ABSTRACT

TITLE: CORROSION OF PURE ZINC IN THE PRESENCE OF SIMULATED SOIL SOLUTIONS WITH CONTENTS OF CHLORIDE IONS AND HUMIC ACIDS *

AUTHORS: Valenzuela Guerrero, Silvia Paola **

KEYWORDS: Zinc Pure, Humic Substances, Pipeline Steels, Corrosion in soils.

DESCRIPTION: Zinc is widely used in the metal industry as a protective and decorative coating, due to its good resistance to corrosion, 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. Therefore, it is a highly attractive metal in industrial field. Obtaining zinc coatings involves electrodeposition techniques, hot dip and thermal spraying, some examples are: Galvanized, Galvannealed, Alusim and more recently Magnelis. These processes are applied to structures or steel pipes buried in the soil or submerged in natural waters. These represent corrosive environments that may promote the destruction of metal parts in service, more or less intensively depending on soil and water compositions. Among the present substances, the influence of natural organic matter, consisting predominantly of fulvic acid and humic acids, has been less studied. Aiming to simulate corrosion of hot-dip galvanized steels (HD-Zn) in "organic" soils (peat soils), the present study evaluates the corrosion behavior of pure zinc in 0.1 M NaCl with additions of humic acid in different concentrations. Studies of mass loss, electrochemical impedance spectroscopy, and surface analysis were performed. The corrosion tests showed that small additions of humic acid inhibit the corrosion of zinc presenting as an organic cathodic inhibitor.

*Degree project (research project)

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Adviser: PhD. Luis Frederico Pinheiro Dick. Coadviser: PhD. Mauricio Rincón Ortiz

INTRODUCCIÓN

Con formato: Interlineado: sencillo

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

El Zinc es ampliamente utilizado en la industria metálica como revestimiento protector y decorativo, debido a su buena resistencia frente a la corrosión, apariencia física, bajo costo, facilidad de aplicación, durabilidad y adherencia. Entre sus aplicaciones se encuentran los revestimientos protectores, aleación de metales, torres para transmisión de energía eléctrica, entre otras, lo que lo convierte en un metal altamente atractivo en el ámbito industrial.

Los componentes metálicos de acero galvanizado 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, promotores de eminente corrosión.

Las sustancias húmicas 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, arcillas, carbones y otros depósitos, consideradas una mezcla orgánica heterogénea, de ocurrencia natural con elevado peso molecular [1].

Estudios anteriores permitieron demostrar que las sustancias húmicas solubles en suelos afectan la resistencia a la corrosión de tuberías de acero expuestas a corrosión bajo suelo [2]. En base a esto, y a la importancia que tiene el zinc como revestimiento protector de estructuras metálicas de acero, el presente trabajo tiene como fin evaluar el comportamiento frente a la corrosión del Zinc puro en medios simulados de suelo turboso con contenido de

ácido húmico y cloruro de sodio, mediante ensayos de pérdida de masa, espectroscopia de impedancia electroquímica, y análisis de superficies.

Los resultados obtenidos constituirán una base para simular la corrosión de revestimientos comerciales de HD -Zn utilizados en estructuras o tuberías de acero enterradas y/o sumergidas bajo suelo.

3.

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. [3]

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). [4] La corrosión causada por el suelo es mucho más compleja que la corrosión causada por las condiciones atmosféricas y por las aguas. [5]

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.

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. [6]

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. [6]. El humus es el producto final estabilizado, amorfo, coloidal de color pardo oscuro que resulta de la desintegración de materia orgánica. [7]

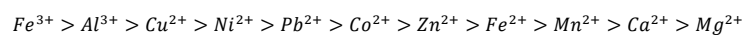
Las SH pueden ser químicamente fraccionadas en tres fracciones. Cada fracción es constituida de una mezcla de moléculas de tamaños diferentes, siendo que la mayoría de ellas, no poseen la misma configuración estructural o grupos reactivos en la misma posición. Estas fracciones son obtenidas de acuerdo con la solubilidad en diferentes valores de pH. Se clasifican en: [6]

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

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 acción complejante.

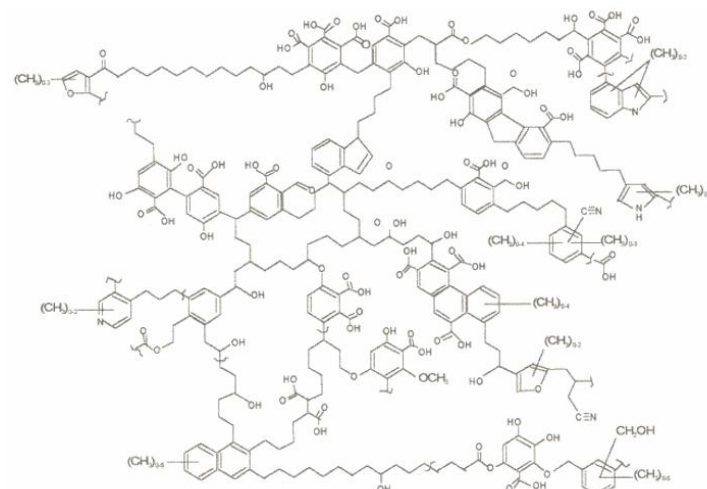
El orden de afinidad de los cationes por los sitios negativos de la materia orgánica se establece en función de los parámetros: grado de polarización del catión, número de coordinación y

electronegatividad. [7]. Generalmente, la afinidad complejante de cationes sigue el siguiente orden:



A continuación, se presenta la estructura bidimensional propuesta para los ácidos húmicos.

Figura 1. Estructura bidimensional propuesta para los ácidos húmicos. [8]



Las características químicas de los ácidos húmicos y fúlvicos son influenciadas por su origen y 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 [6].

Estudios anteriores permitieron demostrar que las sustancias húmicas solubles en suelos afectan la resistencia a la corrosión de tuberías de acero expuestas a corrosión bajo suelo, estudiándose el comportamiento electroquímico y la morfología de la corrosión en el acero API 5LX65 en soluciones de sulfato de sodio 0.01M con adiciones de ácido húmico y fúlvico. Los ensayos de corrosión permitieron mostrar que las adiciones ácido fúlvico mejoraban la pasividad del acero, mientras que las de ácido Húmico presentaban el efecto contrario. La nucleación de picaduras fue asociada a la presencia de inclusiones complejas redondeadas, con contenido de sulfuros y óxidos. Los espectros Raman de los productos de corrosión que cubren [las pites-picaduras](#) e inclusiones sugirió la formación de compuestos orgánicos de Fe. La influencia de las sustancias húmicas (SH) en la nucleación de [pites-picaduras](#) fue atribuida a una ruptura de pasividad en la interfaz entre Fe y las inclusiones, a través de la formación de compuestos parcialmente solubles de Fe y SH. [2].

El material comúnmente utilizado en la construcción de estructuras enterradas es el acero de bajo carbono, con o sin protección. [10]. 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. [11].

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, Alusim y recientemente Magnelis

2. **OBJETIVOS**

4.

2.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la influencia de ácidos húmicos en la corrosión de Zinc puro, para simular la corrosión en revestimientos HD-Zn en suelos con presencia de cloruro de sodio.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

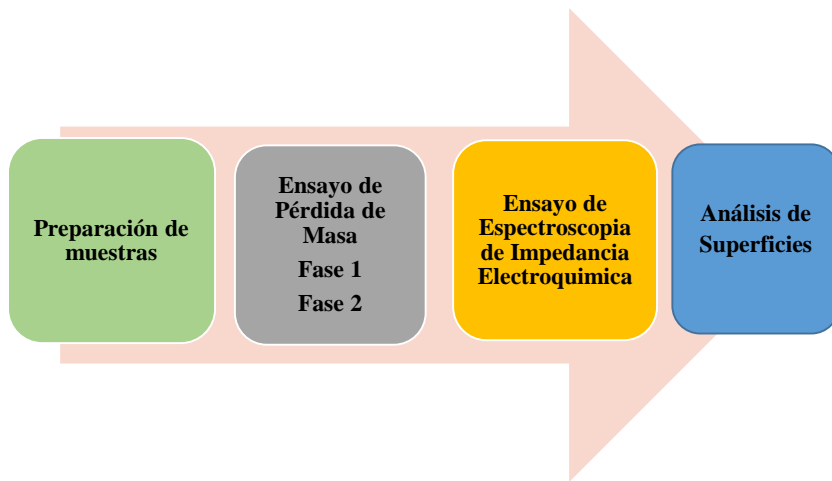
- ✓ Analizar por vía electroquímica y gravimétrica la acción del ~~á~~Acido húmico en la corrosión del Zinc puro.
- ✓ Comparar morfológicamente la superficie de las muestras utilizadas en los ensayos electroquímicos.
- ✓ Determinar la influencia del pH en la hidrólisis del Zinc.

~~12.~~

A continuación, se presenta la respectiva metodología que se llevó a cabo para realizar los ensayos en el laboratorio.

Con formato: Espacio Después: 0 pto

Figura 2. Flujograma de la metodología utilizada para realizar los experimentos.



3.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Con formato: Espacio Después: 0 pto

~~12.1.~~

Para los estudios de corrosión se utilizaron 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.-% en peso~~] y se cortaron con dimensiones de [2.5 x 1.0 x 0.15] cm para los ensayos de pérdida de masa, y [1.67 cm] de diámetro para los ensayos de espectroscopia de impedancia ~~electroquímica,~~ ~~Las electroquímica, las~~ respectivas muestras ~~fueron~~ lijadas con papel de SiC iniciando con la lija #800, #1200, #2400 y terminando con #4000, variando la dirección de trabajo en cada una de las lijas de manera que las rayas anteriores desaparecieran, posteriormente se realizó pulimento 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 ENSAYO DE PÉRDIDA DE MASA

Las dimensiones de las muestras fueron medidas con un calibrador, pesadas en balanza MARK M214A, y posteriormente 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 ácido húmico (AH) se prepararon con NaCl [0.1M] y Humic Acid Sodium Salt – technical grade 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.

FASE 1: Inicialmente se realizaron los experimentos variando las concentraciones de la solución NaCl [0.1M] + AH (no purificado¹ con pH=7.0) desde [2,0 ppm] hasta [2000 ppm] y solamente NaCl [0.1M]. Las muestras permanecieron inmersas por 456 horas y posteriormente se realizó el proceso de desmontaje y toma de masa final. El porcentaje de eficiencia de la inhibición (IE%) se calculó usando la ecuación (1):

$$IE\% = \frac{W_o - W_i}{W_o} \times 100\% \quad (1)$$

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

FASE2: Posteriormente se realizaron los experimentos con solución de [NaCl [0.1M]+AH] (purificado y no purificado² con pH inicial = 7) con concentración solo de [2000 ppm] y fueron evaluadas en 49,72, 121, 192, 314, y 362 horas respectivamente.

*AH no purificado: Acido Húmico obtenido de la empresa Sigma Aldrich.

*AH purificado: Acido Húmico con proceso de eliminación de carbonatos e impurezas.

Procedimiento para remover productos de corrosión

El procedimiento para remover los productos de corrosión fue elaborado según norma ASTM G1-03. [13]. 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.

3.3 ENSAYO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

El procedimiento fue monitoreado usando Autolab PGSTAT 30 localizado en el laboratorio ELETROCORR, con una celda 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 platino 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 [2.0 ppm] a [2000 ppm] con volumen de 8 mL y realizadas en tiempos de 1 hora (**FASE 1**) y 20 horas (**FASE 2**).

¹AH no purificado: Acido Húmico obtenido de la empresa Sigma Aldrich.

²AH purificado: Acido Húmico con proceso de eliminación de carbonatos e impurezas.

3.4 ANÁLISIS DE SUPERFICIES

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

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

13.

4.1 PÉRDIDA DE MASA (FASE 1)

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 + [AH] a diferentes concentraciones con una duración de 456 horas se presentan en la figura 3.y 4. Respectivamente

Figura 3. Pérdida de Masa PM obtenida con diferentes concentraciones de Ácido Húmico

Con formato: Espacio Después: 0 pto

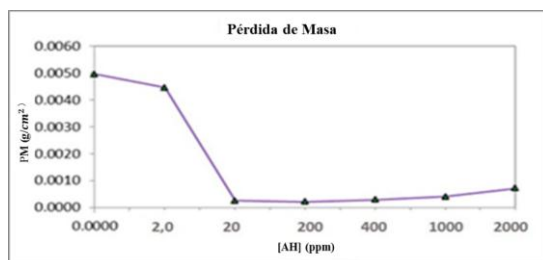
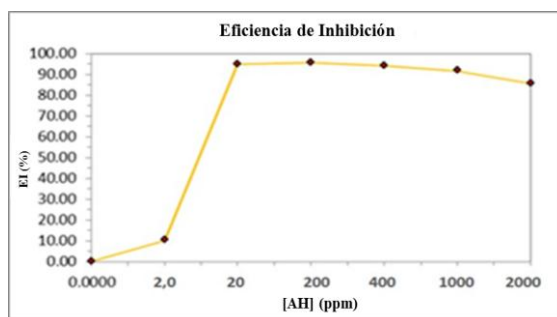


Figura 4. Eficiencia de inhibición obtenida del ensayo de pérdida de masa con diferentes concentraciones de Ácido Húmico.



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 [2.0 ppm]. A partir de la concentración [20 ppm] 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 [2.0 ppm]. Cuando la concentración de ácido húmico alcanzó los [200 ppm], se registró el mayor valor en la

eficiencia de inhibición (95.49%), la cual comienza a disminuir ligeramente hasta la concentración de [2000 ppm]. Lo anterior permite indicar que pequeñas adiciones de ácido húmico actúan como un buen inhibidor de la corrosión para el metal en estudio a 456 horas de exposición.

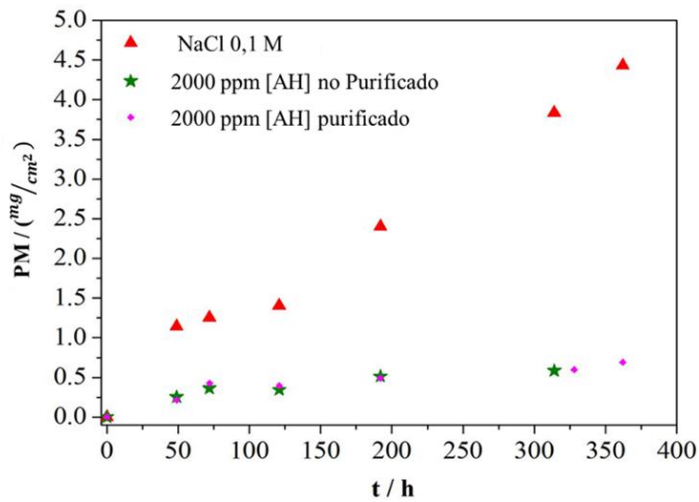
FASE 2

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 [2000 ppm], se presentan a continuación:

Los datos permiten observar un comportamiento ascendente en la 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 [2000 ppm] a través del tiempo. No se evidencia diferencia marcada de pérdida de masa entre las muestras sumergidas en ácido húmico purificado y no purificado.

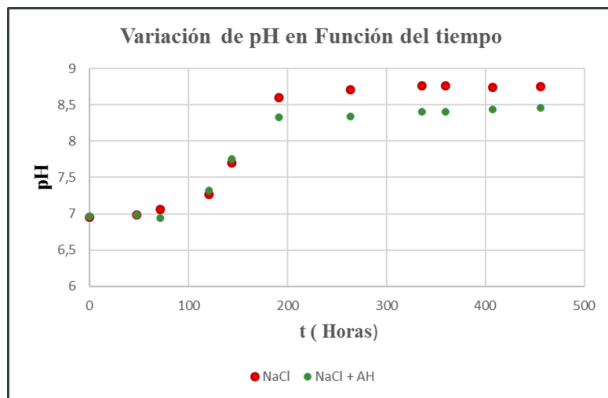
Figura 5. Pérdida de masa PM obtenida en soluciones de NaCl [0.1M] y NaCl [0.1M] + Acido Húmico [2000 ppm] no purificado y purificado.

·



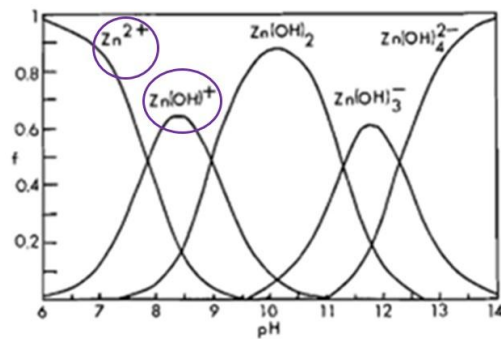
El pH del electrolito fue monitoreado durante las exposiciones y los respectivos transitorios de tiempo se muestran en la Figura 6. El valor de pH inicial alrededor de 7 permanece constante en las primeras 100 horas de ensayo en ambos electrolitos, horas más tarde se evidencia un aumento significativo alrededor de un valor de pH próximo a 8.7 en 400 horas de ensayo, hasta un valor final de pH = 8.75 en [NaCl 0.1 M], en comparación con las adiciones de HA donde el pH se limita a un valor de 8.45.

Figura 6. Variación de pH obtenido del ensayo de pérdida de masa en soluciones de [NaCl 0.1M] y [NaCl 0.1M + Acido Húmico [2000 ppm] no purificado].

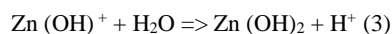


Los productos de la solubilidad en equilibrio constante de la asociación de $Zn^{++}(aq)$ con OH^- , en términos de $Zn(OH)_2$ se presentan a continuación.

Figura 7. 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 $25^\circ C$. [14].



La hidrólisis del Zinc sigue las siguientes reacciones:



En el intervalo de pH que se obtuvo del monitoreo en la fase 2 del ensayo de pérdida de masa se evidenció la formación y existencia de ciertos compuestos producto de la interacción del zinc con el medio que lo rodea citando los siguientes: $\text{Zn}^{++}(\text{aq})$, y $\text{Zn}(\text{OH}^+)(\text{aq})$.

El pH del electrolito es un factor determinante en el proceso, porque si esta baja hasta valores muy ácidos se puede producir la disolución de las capas protectoras que eventualmente se forman; 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. [12].

4.2 ESPECTROCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA (FASE 1 Y FASE 2)

Las figuras 8, 9, 10 y 11 colocan de manifiesto la concentración de ácido húmico en la respuesta de impedancia electroquímica a diferentes concentraciones de $[\text{NaCl } 0.1\text{M} + \text{AH}]$ con respecto a la concentración de $\text{NaCl } [0.1\text{M}]$ usadas como electrolito con tiempos de ensayo de 1 hora (fase 1) y 20 horas (fase 2) respectivamente.

Figura 8. Diagrama de Nyquist en la respuesta de impedancia del zinc después de 1 hora de ensayo a diferentes concentraciones de $[\text{NaCl} + \text{HA}]$ y $[\text{NaCl } 0.1\text{M}]$.

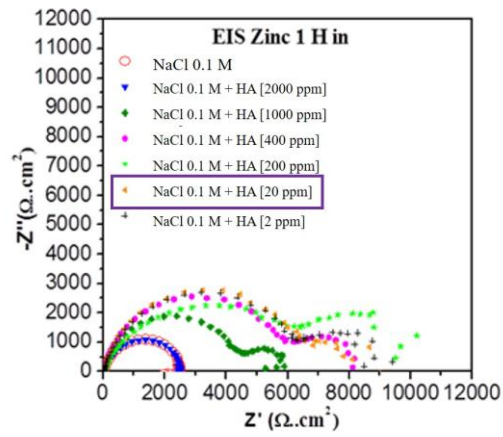


Figura 9. Diagrama de Bode y ángulo de fase en la respuesta de impedancia del zinc después de 1 hora de ensayo a diferentes concentraciones de [NaCl + HA] y [NaCl 0.1M].

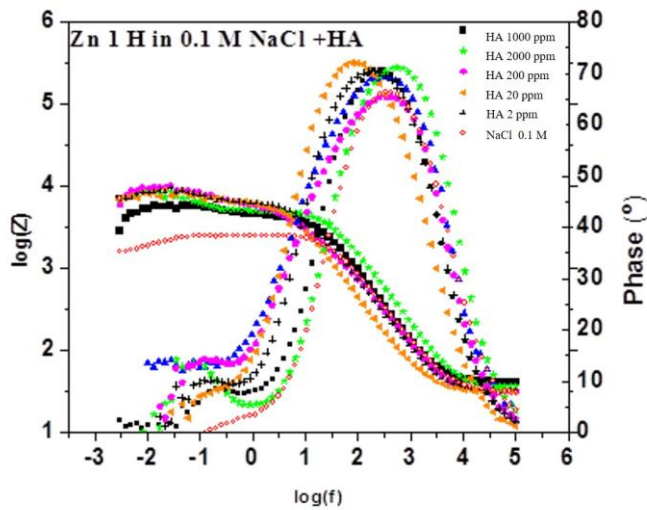


Figura 10. Diagrama de Nyquist en la respuesta de impedancia del zinc después de 20 horas de ensayo a diferentes concentraciones de [NaCl + HA] y [NaCl 0.1M].

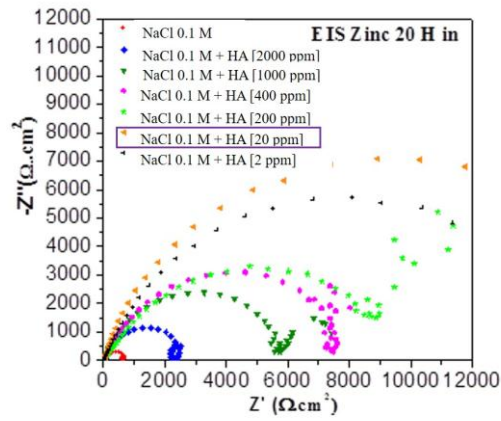


Figura 11. Diagrama de Bode y ángulo de fase en la respuesta de impedancia del zinc después de 20 horas de ensayo a diferentes concentraciones de [NaCl + HA] y [NaCl 0.1M].

En la figura 8. Se puede observar que en la respuesta de impedancia se presenta un primer semicírculo que corresponde al fenómeno de transferencia de carga eléctrica en la interface electrodo/solución asociada a la presencia de la doble capa eléctrica; la aparición de un segundo semicírculo puede ser asociado a la formación de una película pasiva protectora a través de la cual la transferencia de carga electroquímica es mínima. Adicionalmente se evidencia que después de la primera hora de ensayo la concentración de NaCl [0.1M] y [NaCl 0.1M + AH [2000 ppm]] 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 la concentración de [NaCl [0.1M] + AH [20 ppm]] con 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.

En la figura 9. 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 inmersión del electrodo de zinc puro. Adicionalmente, se evidencia la presencia del ángulo de fase, que permite inferir una acción capacitiva mayor en las concentraciones de [NaCl 0.1 M + HA], que puede estar asociada con la aparición de una capa protectora.

En la figura 10. Se observa un bucle capacitivo grande a frecuencias altas 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 $6000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para la concentración de [20 ppm].

La figura 11. Permite observar un comportamiento similar a la figura 9. 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 peso permiten indicar que el ácido húmico presenta un carácter inhibitor en la corrosión de zinc respaldada por el aumento en la respuesta de impedancia después de los tiempos de ensayo y bajos valores de pérdida de masa, presentados anteriormente, comparado con los resultados obtenidos en soluciones de solo cloruro de sodio.

La acción inhibitora del ácido húmico puede estar asociada a su estado coloidal y estructura molecular permitiendo la retención de iones metálicos de acuerdo a los fenómenos de atracción electrostática, adsorción de la materia orgánica y acción complejante con los metales, formando complejos relativamente estables e insolubles con los grupos funcionales de su estructura molecular; citando el grupo carboxílico, quinonas, aminas como sitios de unión para los cationes metálicos. Lo anterior también puede promover una disminución de la conductividad del suelo, dando lugar a que el pasaje libre de corriente eléctrica (originada por la reacción anódica) sea obstaculizado, y por tanto se origine una protección ante fenómenos corrosivos. Sumado a esto, es importante citar la destacada capacidad del ácido húmico en la retención de iones como el cloruro por contener aminas en su configuración molecular, dando paso a disminuir la acción agresiva de este halogenuro. [15].

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

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 una posible ruptura de la capa pasiva y la aparición de corrosión por picado en el electrodo de trabajo. Entre tanto, si se presenta formación de carbonatos e hidroxisulfatos como productos de corrosión del zinc, estos pueden favorecer la repulsión de los iones cloruro, debido a su carga superficial negativa dando paso a una estabilidad de la película pasiva de zinc. [17].

4.3 ANÁLISIS DE SUPERFICIES

Figura 12. Superficie limpia de Zn a 100X antes de ensayo.



Figura 13. Superficie de Zn inmersa en NaCl [0.1M] a 10X en ensayo de pérdida de masa después de 49 horas de exposición.

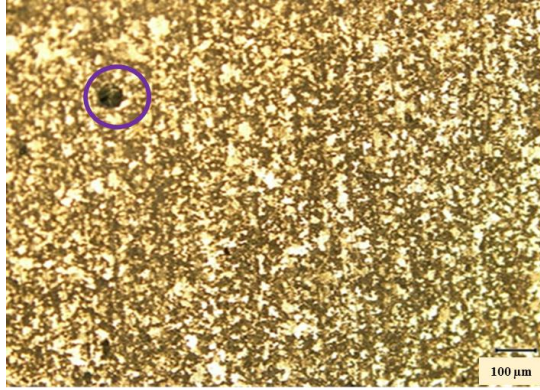
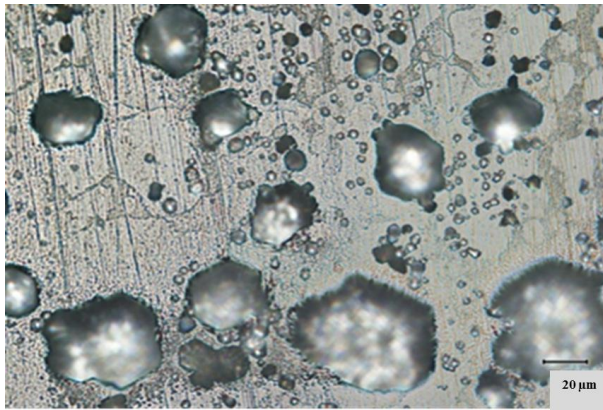


Figura 14. Superficie de Zn inmersa en [NaCl [0.1M] + AH [2000 ppm]] a 50X en ensayo de EIS después de 20 horas de exposición.



La figura 12. Permite observar la superficie limpia del Zn antes de iniciar los respectivos estudios de pérdida de masa y espectroscopia de impedancia electroquímica.

La figura 13. Presenta la morfología del ataque del [NaCl [0.1M]] después de 49 horas de inmersión en la prueba de pérdida de masa, donde se puede evidenciar una situación de corrosión uniforme, con un leve inicio de picado producido posiblemente por la adsorción de aniones Cl⁻ en la película pasiva.

La figura 14. Presenta la morfología de ataque del [NaCl [0.1M] + AH [2000 ppm]] después del ensayo de 20 horas de espectroscopia de impedancia electroquímica observándose una evolución en morfología de corrosión, pasando de uniforme a localizada con picado raso, crecimiento lateral y forma hexagonal propia de la microestructura de Zinc; la adición de ácido húmico posiblemente tiene el efecto principal de bloquear el crecimiento lateral de los mismos disminuyendo la acción agresiva del Cl⁻.

Según la literatura, el Zn en soluciones con presencia de haluros sufre corrosión localizada, lo que permite inferir, que la electrodeposición de Zinc en el sustrato de acero ofrece protección producto de la corrosión localizada. [18].

14.5. CONCLUSIONES

- Los resultados de los ensayos electroquímicos y gravimétricos permitieron evaluar la influencia del ácido húmico en la corrosión del Zinc puro, mostrando que pequeñas adiciones de éste presenta un carácter inhibidor, lo que puede favorecer la vida en servicio de las estructuras con revestimientos HD-Zn en suelos.
- La influencia del ácido Húmico es a largo plazo, pues necesita cierto tiempo de adsorción en la superficie para formación de compuestos adicionales que favorezcan la pasivación del Zinc puro.
- El análisis de superficies permitió mostrar las diferentes morfologías encontradas después de cada ensayo, observándose diferencias en el tipo de ataque corrosivo.
- El pH del electrolito usado mostr^óe su clara influencia en la Hidr^óe lisis del Zinc y sus productos de formación en el aumento de la basicidad.

15.6. RECOMENDACIONES

Para trabajos futuros se recomienda la continuación del estudio de la influencia del ácido húmico y fúlvico en el comportamiento frente a la corrosión en revestimientos de Zinc comerciales como galvanizado (GI), galvannealed (GA), Zn-55Al, Alusim e Magnelis, debido a que estos son muy utilizados en la industria.

REFERENCIAS

Con formato: Inglés (Estados Unidos)

- [1] STEVENSON, F.J. Humus chemistry-Genesis, composition, reactions. 2ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1994. 496p
- [2] DICK, L.F.P.; Rodriguez, L.M., Influence of humic substances on the corrosion of the API 5LX65 steel, *Corrosion NACE-Nace*. ~~62~~(2006, nro.62.p.)35-43.
- [3] NAVARRETE, Luís Guillermo. Estudio del desprendimiento catódico de recubrimientos orgánicos aplicados en superficies de acerola. Tesis. Universidad de Piura. 1982.
- [4] 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.
- [5] SPELLER, F. N. Corrosion – Causes and Prevention. 3ed. Nova York McGraw- Hill, 1951. 686p.
- [6] SCHULT, M. Lombricultura teoría y práctica. 2006. ISBN: 84-8476-296-3. Ediciones Mundi prensa. Madrid.
- [7] 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~~Subtropicais. Porto Alegre: G. A. Santos & F. A. O. Camargo, 1999. 1
- [8] SCHULTEN, H.R. & SCHNITZER, M. Chemical model structure for soil organic matter and soils. ~~Soil Science, Baltimore, J. 1997-162, nro.162,~~ p.115-130. ~~1997.~~
- [9] PANOSSIAN, Z. Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas. ~~1ed. São Paulo: IPT- Instituto de Pesquisas Tecnológicas.~~1993.-V.2.p.-356p.

- [10] FONTANA, M. G. Corrosion Engineering. 3ed. Nova York: McGraw- Hill, 1986. 555p.
- [11] DA SILVA, R. J. Estudo da corrosão de revestimentos de zinco-ligas obtidos por imersão a quente sobre aços baixo-carbono. Dissertação. UFRGS. 2011.
- [12] CASTAÑO, J.G. et al. "Corrosión atmosférica del zinc en ambientes exteriores e interiores", *Revista de Metalurgia*, 2007, vol. 43, ~~p. pp.~~-133-145, ~~2007~~.
- [13] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G1-03 Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens.2011.
- [14] Randy, A. et al. "Zinc Hydroxide: Solubility Product and Hydroxy-complex Stability Constants from 12.5-75°C", *Revista CAN. J. CHEM.*, ~~vol.~~CHEM.1975, vol. 53, ~~p.~~pp.-3841-
- [15] MACHADO, R. L. Estudo do comportamento eletroquímico de substâncias húmicas sobre a Platina. Dissertação. UFRGS. 2000.
- [16] ALVAREZ, M. G.; GALVELE, J. R. "Pitting of High Purity Zinc and Pitting Potential Significance", *Corrosion-Nace*, 1976, ~~v.~~Vol. 32, ~~nr~~No. 7, ~~pp.~~-285-293, ~~Julio~~ 1976.
- [17] MARDER, A.R.; The metallurgy of zinc-coated Steel, *Materials science*, 2000, ~~v~~ol. 45, ~~p.~~p.-191-271, ~~2000~~.
- [18] W. Miao, I.S. Cole, A.K. Neufeld, S. Furman, " Pitting corrosion of Zn and Zn–Al coated steels in pH 2 to 12 NaCl solutions", *J. Electrochem. Soc.*, 2007, ~~nr~~No.154, ~~p.~~pp.C7–

BIBLIOGRAFÍA

AVILA, Mendoza, Javier; Genesca Llongeras, Johan. “más allá de la herrumbre” ~~,-1986-~~
cultura económica, serie la ciencia desde México. ~~1986,- nr~~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~~~~sedimento. Química Nova~~. ~~1999~~, vol.14, nro.1,-p. 17-21,-~~1999~~.

BRIGHENTI, C., Reis E, Reis C. Características físicoquímicas de ácidos húmicos em diferentes etapas da vermicompostagem, ~~-Eclética Química. 2010~~2010, nro.3 35.p.-~~(3)~~.

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

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

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-

TORRES, M et al. “Resistencia a la corrosión de recubrimientos electroquímicos de Cromo y Zinc mediante EIE”, *Revista Científica Ingeniería y Desarrollo*.~~2011,-~~vol.29, nro.2.~~ISSN 0122-3461.PubMed [Base de datos en línea]. Recuperado de ,-2011.Disponible en:~~
<~~http://rcientificas.uninorte.edu.co/index.php/ingenieria/article/viewArticle/3618/4534~~ el 20 de Mayo de 2016.>