

9



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL COBRE EN
ÁCIDOS ORGANICOS”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA
P R E S E N T A :
LUZ MARÍA SILVA SEVILLA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



MÉXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2002



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado

Presidente: Prof. JUAN GENESCÁ LLONGUERAS
Vocal: Prof. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ
Secretario: Prof. CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA
1er. Suplente: Prof. JOSÉ LUIS GARCÍA VILLALOBOS
2do. Suplente: Prof. MARCO ANTONIO TALAVERA ROSALES

Sitio donde se desarrolló el tema:

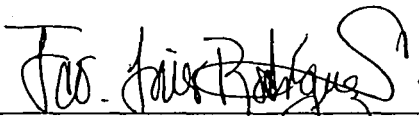
UNAM

Facultad de Química

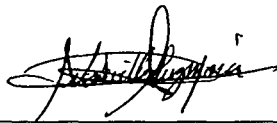
Edificio "D"

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Laboratorio de Corrosión



Asesor: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez



Sustentante: Luz María Silva Sevilla

Dedicatorias

En memoria de mi Abuelito

Román Sevilla Alarcón

A mis Padres:

Nicolás Silva Ibarra

Ma. De Lourdes Sevilla Olgún

A quienes debo lo que soy ahora.

Por los años de cariño, amor y sacrificios.

Y por haber hecho posible alcanzar una de mis mayores ilusiones.

Todo mi amor y admiración les pertenecen,

y dedico a ustedes más que a nadie este triunfo.

A mis hermanos:

Sylvia Silva Sevilla

Francisco Silva Sevilla

Por haber estado siempre conmigo.

Pero en especial a: Jonathan Silva Sevilla

Espero que sigas adelante, y que esto te sirva de ejemplo.

A mi abuelita:

Luz Olgún Martínez

Por sus consejos, apoyo y regaños que me sirvieron mucho.

A toda mi familia que siempre ha estado conmigo.

En especial a mis tíos:

Teresa Sevilla Olgún

Arturo Sevilla Olgún

Ma. Luisa Sevilla Olgún

Edmundo Montes Robles

Por que gracias a su cariño, apoyo y sobre todo el ejemplo que me dieron,

Me motivaron para seguir adelante y lograr este triunfo.

A todos mis primos, por los recuerdos de la maravillosa infancia

Que vivimos y compartimos juntos.

En especial a los más pequeños que comienzan su vida:

Erick, Karen, Oscar

Y muy en especial a Evelyn a quien quiero mucho.

Sin olvidar a Paola que de alguna forma participó en este trabajo.

A mi novio
Alejandro Moreno Valdés
Por haber llegado a mi vida y ser mi gran amor, por sus atenciones y
Su gran apoyo incondicional.
Te Amo.

A todos mis amigos de la Prepa.
En especial a **Beatriz, Norma y Rufino**

A todos mis amigos de la Facultad
En especial a **Jeaninne y Agustín**

A mis amigos de la carrera
Muy en especial a:
Fausto Rodríguez Acuña
Sandra Alvarado Palacios
Edgar Omosre
José Hernández

A todos mis Profesores
Por su valiosa enseñanza.

Por último a todas las personas que han estado conmigo
A lo largo de mi vida.
A Don Manuel Silva Ochoa

A todos los quiero mucho
Y los llevo presentes en mis pensamientos y en mi
corazón.

Agradecimientos

A Dios por todas sus Bendiciones

*A la UNAM, la máxima casa de estudios, que me
Abrió sus puertas desde el bachillerato.*

A la Facultad de Química

*En la que pasé los mejores años de mi vida,
Compartiendo con ella los sueños que ahora son realidad.*

A mi Asesor

Dr. Francisco J. Rodríguez Gómez

*Por haberme brindado la oportunidad de trabajar con él.
Por su gran apoyo en la realización de este trabajo.
Pero sobre todo por ser una persona muy agradable y sencilla
A la que respeto y admiro.*

A mi Profesor:

Dr. Juan Genescá Llongueras

*Por su forma de transmitir el conocimiento y el gran
Ejemplo que da como persona, hicieron despertar en mí
El interés por el área de la Corrosión.*

Al Laboratorio de Corrosión y Protección

En especial a Carlitos Rodríguez

*Por todo el apoyo y las facilidades que me brindó para la realización
De este trabajo.
Sin olvidar a Trini, Marco Talavera, Carlos(KW) y Miguel Ángel.*

A mis Padres y Hermanos por su apoyo y comprensión.

A toda mi Familia.

A mi Novio por darme todo su amor.

A mis amigos por su valiosa amistad.

¡Muchas Gracias!



ÍNDICE

RESUMEN	1
OBJETIVOS	2
1.- INTRODUCCIÓN	3
2.- BASES TEÓRICAS	5
2.1. PROPIEDADES DEL COBRE	5
2.1.1. Propiedades Generales	6
2.1.2. Propiedades Térmicas	6
2.1.3. Propiedades Eléctricas	6
2.1.4. Propiedades Mecánicas	7
2.2. USOS DEL COBRE	7
2.3. LOS MÚLTIPLES BENEFICIOS DEL USO DEL COBRE	8
2.4. EXTRACCIÓN	9
2.5. MINERALES MÁS COMUNES	10
2.6. MÉTODOS PRINCIPALES DE OBTENCIÓN	11
2.6.1. Concentración del Mineral	12
2.6.2. Tostación	12
2.6.3. Fundición de Matas	12
2.6.4. Conversión	13
2.6.5. Separación por Electrólisis	13
2.7. ALEACIONES DE COBRE	14
2.7.1. Latones	14
2.7.2. Bronces	15
2.8. CORROSIÓN DEL COBRE	16
2.8.1. Factores Climáticos	18
2.8.2. Factores Químicos	19
2.9. PÁTINAS	21
2.9.1. Características de las pátinas	22
2.9.2. Análisis Electroquímico de las Pátinas	26
2.10. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	27
2.10.1. Gravimetría	28
2.10.2. Extrapolación de Tafel	29
2.10.3. Resistencia de Polarización	34
2.10.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	37
3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	40
3.1. Gravimetría	40
3.2. Extrapolación de Tafel	42
3.3. Resistencia de Polarización	43
3.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	44



4.- Discusión General de Resultados	45
4.- Resultados y Discusión	46
4.1. Gravimetría	47
4.2. Curvas de Polarización	51
4.3. Resistencia de Polarización	57
4.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	63
5.- Conclusiones	69
6.- Bibliografía	70
7.- Apéndice	71

RESUMEN

Y

OBJETIVOS

*Nada en el mundo puede sustituir a la perseverancia. No lo puede el talento; nada hay más común que los fracasados con talento. No lo puede el genio; el genio no retribuido es casi proverbial. La cultura no lo puede. El mundo está lleno de cultos derrotados. La persistencia y la determinación lo pueden todo. El lema "sigue adelante" siempre ha resuelto y siempre resolverá los problemas de la raza humana.
Calvin Coolidge.*



RESUMEN

El cobre así como sus aleaciones fueron utilizadas desde hace muchos años por el hombre para la elaboración de instrumentos de caza y de uso doméstico, que marcó una etapa muy importante para el desarrollo de la humanidad.

Muchos de los utensilios antiguos que fueron fabricados por los antepasados, son ahora una riqueza arqueológica. En nuestro país hay muchos de estos trabajos por lo que debido al uso que se le dio al cobre y al que sigue teniendo, se considera que este material es de gran valor económico y estético.

Las aleaciones de cobre estuvieron y están sometidas a la corrosión por medio de agentes agresivos que se encuentran en la atmósfera y en el suelo.

La naturaleza química y electroquímica del cobre le permiten la mayoría de las veces formar una capa protectora y con ella protegerse del ataque. Estas capas protectoras se llaman pátinas y se forman naturalmente en algunos casos. Cuando éstas no se forman en el metal debido a los agentes contaminantes o a los elementos de aleación, el metal sufre corrosión que va avanzando de manera dramática. En el caso de los cloruros por ejemplo, la corrosión es tal que es también llamada "cáncer del cobre", ya que este ataque es progresivo y no se detiene.

En el presente trabajo se busca estudiar y conocer el comportamiento del cobre en medios orgánicos (específicamente ácidos), evaluar velocidades de corrosión y la tendencia del metal a formar capas protectoras en estos medios.



De acuerdo a estos estudios se puede encontrar la forma de proteger a las estructuras con pátinas con una mayor efectividad y además darle un acabado estético mejor.

OBJETIVOS

- Evaluar el comportamiento electroquímico del cobre en tres diferentes ácidos orgánicos (acético, cítrico y oxálico)
- Determinar si existe la formación de productos de corrosión estables en los medios empleados.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Los máximos logros al principio y por un tiempo son un sueño. El roble duerme en la simiente; el ave aguarda en el huevo; y en la visión más elevada del alma, un ángel empieza a despertar. Los sueños son las semillas de las realidades.

James Allen.



1.- Introducción

Historia del cobre

Las excavaciones arqueológicas que se han llevado a cabo en los últimos años, muestran que aunque las culturas precolombinas de México, América Central y Perú, se encontraban en la edad de piedra, los Aztecas, Toltecas, Zapotecas, Mayas y los Incas, poseían conocimientos bastante avanzados sobre el trabajo de metales.

En México cuando los Aztecas dominaban a los comienzos del siglo XVI d.C. éstos trabajaban el cobre, el estaño y el oro, así como una aleación de cobre y oro, conocida como "tumbaga". Ellos conocían las técnicas de vaciado, fundido y soldadura. La mayor parte de la producción de los metalistas, que estaban organizados en gremios independientes, aparentemente se dedicaba a ornamentación. Algunos utensilios tales como, anzuelos, agujas, pinzas, marcos de espejo, pequeñas ganzúas, cinceles y hachas eran de cobre y aún existen. Los habitantes de Centroamérica eran diestros canteros, y es probable que ellos usaran tubos de cobre y abrasivos para perforar bloques de piedra.



Figura 1 Cobre Nativo



Investigaciones durante la década de los setenta revelaron que los albañiles Incas del Perú, usaban herramientas de piedra, cobre y bronce. Las herramientas de bronce las utilizaban para trabajos más difíciles, los análisis más modernos indican que el bronce que usaban contenía un 94% de cobre y un 6% de estaño. No es de sorprender que ellos conocieran estas aleaciones, considerando la abundancia que hay de ambos metales en esta parte del mundo. Se ha encontrado un grupo de objetos ornamentales en México y América Central que incluyen campanas que no emiten sonido, las cuales tenían la forma de una concha ahuecada la cual tiene una ranura donde va un guijarro que producía el ruido, y estaban decoradas con diseños geométricos y medían hasta cinco centímetros de largo.

Los Indios de Norteamérica, más primitivos, también usaban el cobre para fabricar herramientas, armas, adornos y amuletos, seguramente lo obtenían de las playas del Lago Superior, donde existía en abundancia. Debido al aumento por el interés en las excavaciones arqueológicas en los últimos años, se han descubierto muchos objetos valiosos enterrados principalmente en las tumbas, algunos de estos se suponen que datan de hace 5000 años, y se atribuyen a la "Antigua Cultura del Cobre", que existía en ese entonces en la región de los Grandes Lagos^[4,8].

CAPÍTULO 2

BASES TEÓRICAS

*"Nada es importante para
quien dice que nada
importa."
Lin Yutang.*



2.-Bases Teóricas

2.1. Propiedades del cobre

El cobre es el tercer metal más ampliamente utilizado en términos del tonelaje que se consume cada año, a nivel, mundial, después del hierro y el aluminio. Se le conoce también como "metal rojo" por ser el único que presenta esa tonalidad en estado natural. A este color cálido, sin equivalente entre los demás metales, excepto el oro, se deben sus aplicaciones artísticas y decorativas. Es un excelente conductor de la electricidad y el calor, solo superado ligeramente por la plata. Su conductividad eléctrica explica el gran aumento en el consumo de este metal al llegar la era de la electricidad; en la actualidad, casi las tres cuartas partes del consumo del cobre se debe a este tipo de usos, otra de las propiedades del cobre es su gran maleabilidad, lo que facilita su trabajo o maquinabilidad. El cobre cristaliza en la red cúbica centrada en las caras.

Es bastante resistente a la corrosión en condiciones atmosféricas normales, solo que cuando en la atmósfera hay humedad se recubre naturalmente con una capa verde a base de carbonato básico de cobre llamada pátina, que se adhiere fuertemente al cobre protegiéndolo de ataques posteriores. No tiene resistencia a la corrosión por azufre y sus compuestos; los ácidos como clorhídrico y sulfúrico lo atacan muy lentamente y es soluble en este último en altas concentraciones o caliente, los ácidos orgánicos (como el acético) lo atacan^[5,4,8].



2.1.1. Propiedades Generales

Estructura Cristalina	Cúbica centrada en las caras
Densidad	
Sólido (20°C)	8.89 g/cm ³
Sólido (1083°C)	8.32 g/cm ³
Líquido (1083°C)	8.93 g/cm ³
Constante de celda (20°C)	3.6153x10 ⁻¹⁰ m

2.1.2. Propiedades Térmicas

Temperatura de líquidos	1083°C
Temperatura de sólidos	1065°C
Calor latente de fusión	48.9 kcal/kg
Temperatura de ebullición	2595°C
Calor latente de vaporización	1150 kcal/kg °C
Calor específico (20°C)	0.092 kcal/kg °C
Cp (sólido)	8.51x10 ⁻² + 2.36x10 ⁻⁵ T (kcal/kg °C)
Cp (líquido)	0.118 kcal/kg °C
Entre 20 y 100°C	16.8x10 ⁻⁶ 1/°C
Entre 20 y 300°C	17.5x10 ⁻⁶ 1/°C
Conductividad Térmica	
Sólido (20°C)	9.34x10 ⁻² kcal/m seg. °C
Líquido (1200°C)	3.2x10 ⁻² kcal/m seg. °C

2.1.3. Propiedades Eléctricas

Resistividad eléctrica (a 20°C y recocido)	1.71x10 ⁻⁶ ohm*cm
Conductividad eléctrica (a 20°C, recocido)	5.8x10 ⁵ 1/ohm*cm
Coefficiente de temperatura para la resistividad eléctrica	0.0392x10 ⁻⁶ ohm*cm/°C
Conductividad eléctrica (refinado electrolíticamente)	5.85x10 ⁵ 1/ohm*cm



2.1.4. Propiedades Mecánicas del Cobre Recocido

Módulo Elástico	1.2×10^{11} Newton/m ²
Resistencia a la tensión	2.3×10^8 Newton/m ²
Límite elástico	7.6×10^7 Newton/m ²
Alargamiento	50% (a la falla)
Dureza Rockwell (F)	45
Temperatura de trabajo en caliente	750 – 950°C

2.2. Usos del cobre

El uso primitivo del cobre fue extendido debido a sus características de ductilidad, flexibilidad, resistencia a la corrosión y atractivo color y textura. En la era moderna se han agregado otras propiedades como la alta conductividad eléctrica y térmica y su variada gama de aleaciones útiles, producto de la adición de uno o más elementos. Cada uno de éstos se incorpora con el propósito de mejorar la resistencia a la corrosión al aire y agua, la dureza, la maquinabilidad, obtener un color determinado, obtener un agradable sonido al ser golpeado, etc. A partir de cobre propiamente existen más de 200 posibles aleaciones que se utilizan en el campo de la ingeniería química, mecánica, eléctrica, entre otras, así como en la construcción, decoración, o en industrias de gas, petroquímicas y otras.

El cobre no se utiliza solo en estado metálico, los compuestos de este metal (óxidos y sales) encuentran numerosos usos en la industria



Alrededor de las tres cuartas partes de la producción mundial de cobre refinado se utiliza en la elaboración de productos en los cuales el cobre no está aleado con otros metales, tales como alambres conductores de la electricidad y tuberías. Otro 20% del cobre se consume en la elaboración de aleaciones con otros metales, principalmente bronce, y el resto se utiliza en el vaciado de piezas de fundición y en la producción de sales y sustancias químicas^[3].

2.3. Los múltiples beneficios del uso del cobre

Los usos de este metal en la vida diaria son innumerables. Se encuentra en la industria de la construcción, en el transporte y distribución de agua gas y electricidad, en acabados en decoración, en telecomunicaciones, etc. Casi en cualquier área del conocimiento humano se emplea cobre, latón y bronce gracias a sus diferentes características y propiedades. Se puede decir que el cobre es el más barato y más común de los metales, situándose inmediatamente detrás del platino, el oro y la plata, lo cual basta para explicar que es irremplazable en muchas aplicaciones para las que la resistencia a la corrosión es un factor esencial. La segunda característica importante es su conductividad eléctrica únicamente superado por la plata, así se explica el formidable aumento de consumo de cobre coincidente con la era de la electricidad. Actualmente, casi el 50% del consumo de cobre se debe a la industria eléctrica. Un tercer factor influye a través de los siglos, el color cálido del cobre, sin equivalente entre los demás metales, exceptuando al oro, a él se deben todas las aplicaciones artísticas y decorativas, además presenta una gran maleabilidad que facilita su trabajo^[4].



2.4. Extracción

El aspecto económico determina la diferencia entre una mena y una roca sin valor. Dependiendo del precio del metal en cuestión, una mena de cobre para ser aceptada como tal debe tener por lo menos 5% de cobre.

Casi el 90% del cobre que se produce en el mundo proviene de los minerales de sulfuro, estos no se tratan fácilmente con los métodos hidrometalúrgicos de manera que la mayor parte de la extracción es mediante técnicas pirometalúrgicas. Las menas de cobre se dividen en tres tipos:

1. Menas nativas
2. Menas oxidadas
3. Menas sulfuradas

Las menas sulfuradas son las más importantes. Son mezclas complejas de sulfuros de hierro y cobre asociados con otros compuestos de zinc, arsénico, antimonio, bismuto, selenio, telurio, plata, oro y platino. Para su extracción se llevan a cabo cuatro etapas:

- Concentración por flotación
- Tostación
- Fundición de matas
- Conversión de cobre "blister".



2.5. Minerales más comunes de cobre

Los principales minerales de los cuales se extrae cobre se encuentran en concentraciones pequeñas en las menas actuales, siendo difícil encontrar menas con más de 3% de cobre. Las menas que contienen hasta 75% de cobre provienen de minas subterráneas y menas con 0.5% se explotan a cielo abierto.

El grado de extracción en el que se obtiene el cobre no es redituable ya que depende de su precio de venta, el volumen de depósito y de los costos de explotación y extracción.

Los minerales de cobre se presentan en la naturaleza en combinación con varios materiales:

- Los óxidos de la ganga que no tienen valor comercial.
- Sulfuros de hierro que tampoco tienen valor comercial significativo.
- Otros sulfuros metálicos básicos como zinc, níquel y plomo, que sí tienen valor comercial.
- Metales preciosos que vale la pena recuperar.

Los objetivos del tratamiento de las menas de cobre son:

- Extraer la mayor cantidad de cobre con el menor costo posible.
- Aislar los otros sulfuros de valor con el fin de extraer sus metales
- Recuperar los metales preciosos.



Tabla de los minerales de cobre más importantes

SULFUROS

Mineral	Fórmula	% en Metal
Calcopirita	CuFeS_2	34.6
Calcocita	Cu_2S	79.8
Bornita	Cu_3FeS_4	63.3
Covelita	CuS	66.5

ÓXIDOS

Mineral	Fórmula	% en Metal
Malaquita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	57.5
Azurita	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	55
Cuprita	Cu_2O	88.8
Crisocola	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36.2

2.6. Métodos principales de obtención

Principalmente existen dos métodos de obtención del cobre vía húmeda y vía seca. La extracción del cobre por vía seca es muy utilizada en la transformación de los minerales a base de sulfuros, en cuanto a la extracción por vía húmeda se usa para los minerales en forma de óxidos de cobre.

La obtención de cobre por vía seca se divide en cuatro pasos:

- Concentración del mineral
- Tostación
- Fundición de matas
- Conversión



2.6.1. Concentración del mineral

El método más efectivo de concentración es la flotación en espuma mediante la cual los minerales de cobre son obligados a adherirse a las burbujas de aire elevándose a través de la pulpa espumosa de la mena previamente pulverizada. Los minerales flotados se mantienen en una espuma estable por encima de la celda de flotación donde son retirados mecánicamente para formar el concentrado que tiene entre 20 y 30% de Cu.

2.6.2. Tostación

Este paso consiste en la oxidación parcial de los sulfuros del concentrado por flotación y la eliminación parcial de los sulfuros en forma de SO_2 . La tostación se lleva a cabo cuando el concentrado reacciona con aire a temperaturas entre 500 y 700°C en tostadores tipo hogar o de lecho fluidizado bajo condiciones controladas.

2.6.3. Fundición de Matas

Este consiste en eliminar las impurezas del concentrado de mineral obteniendo como producto final al cobre metálico. En este proceso se emplea una mezcla de mineral sulfurado con un fundente a base de silicio introducidos en un horno secador para eliminar la humedad de la mezcla, luego se transporta hasta la parte superior de un horno "flash", insuflado con aire caliente.



2.6.4. Conversión

La mata fundida se envía a convertidores de tipo horizontal en los que se lleva a cabo la refinación del cobre por medio de un tratamiento oxidante altamente energético, ya que se insufla aire a presión mezclado con oxígeno a través de toda la mata agregando una cierta cantidad de sílice que funciona como descorificante del hierro, siguiendo varias etapas con sus respectivas reacciones, dando lugar al final de la oxidación del cobre y llegar hasta cobre metálico.

La extracción de cobre por vía húmeda se utiliza en minerales pobres en óxido. El mineral concentrado se trata con una solución diluida de ácido sulfúrico, la cual se filtra para obtener una solución pura. La separación del cobre de esta solución se realiza por electroless desplazándolo con hierro (chatarra).

2.6.5. Separación por Electrólisis

Se puede recuperar el cobre mediante la electrólisis de soluciones de lixiviación o de electrolitos producidos por técnicas de extracción con disolventes. La separación es similar a la electrorrefinación. El cobre se produce en el cátodo, el cual se forma sobre una base de cobre, desprendiéndose oxígeno en el ánodo^[5,8].



2.7. Aleaciones de cobre

El cobre se puede alear con varios metales debido a que las aleaciones resultantes tienen mejores propiedades en algunos casos que la del propio metal. En general, las aleaciones de cobre se maquinan mucho más fácilmente que el cobre comercial.

2.7.1. Latones

Las aleaciones de cobre y zinc llamadas latones constan normalmente de 0.5 a 45% de zinc. La variación en el contenido de zinc da a los latones distintas características físicas y cambia su aplicación. Se clasifican en dos grupos: el primero que son los que se pueden trabajar en frío ya que tienen una buena resistencia a la tensión y alta resistencia a la corrosión, son llamados latones alfa, conteniendo zinc hasta un 37%. El segundo grupo son los latones con menores propiedades y se pueden trabajar en caliente. Son llamados latones beta cuyo contenido de zinc es mayor a 37% hasta 44%. Los latones más utilizados son:

- Latón rojo 85% Cu y 15% Zn
- Latón fino 66% Cu y 34% Zn
- Latón amarillo 60% Cu y 40% Zn



2.7.2. Bronces

Los bronce son aleaciones de cobre y estaño, con contenidos de 1% en adelante de estaño, estas aleaciones son muy utilizadas en la industria para propósitos de fundición y vaciado de piezas múltiples. Los bronce industriales se encuentran en dos fases estructurales que son la alfa que es una solución sólida de cobre – estaño entre 1 y 9% de estaño y la fase delta con contenido de estaño entre 26 y 32%. La primera fase es plástica y maleable por lo que se utilizan en monedas, medallas, etc. Los bronce con fase delta son muy duros y frágiles y casi no tienen aplicaciones. De estos bronce existe una gran variedad. Por mencionar algunos se tienen^[7].

- Bronces fosforados
- Bronces al silicio
- Bronces al aluminio
- Bronces al manganeso



2.8. Corrosión del cobre

El cobre y sus aleaciones tienen muchas aplicaciones debido a su alta resistencia a la corrosión que se combina con sus otras propiedades. El cobre tiene una baja velocidad de corrosión si se encuentra en aire contaminado, agua y ácidos no oxidantes. Las aleaciones de cobre resisten a muchas soluciones salinas, alcalinas y compuestos orgánicos. La reacción del cobre con los compuestos de azufre da lugar a la formación de sulfuros de cobre.

En medios húmedos y a temperatura ambiente, el producto de corrosión predominante y responsable de la protección es el óxido cuproso (Cu_2O). Esta capa es muy adherente y sigue una cinética de crecimiento parabólico. El óxido cuproso es semiconductor y se forma mediante los siguientes procesos electroquímicos:



Y la reacción neta es:



En este proceso de corrosión el cobre y los electrones migran a través de la capa de Cu_2O y como consecuencia reducen la conductividad eléctrica de la capa por el incremento de cationes divalentes, que mejoran la resistencia a la corrosión. El cobre refinado es casi inmune a la corrosión por esfuerzos y por hendidura, pero con una pequeña cantidad de fósforo (0.004%) el cobre es más susceptible a la corrosión.

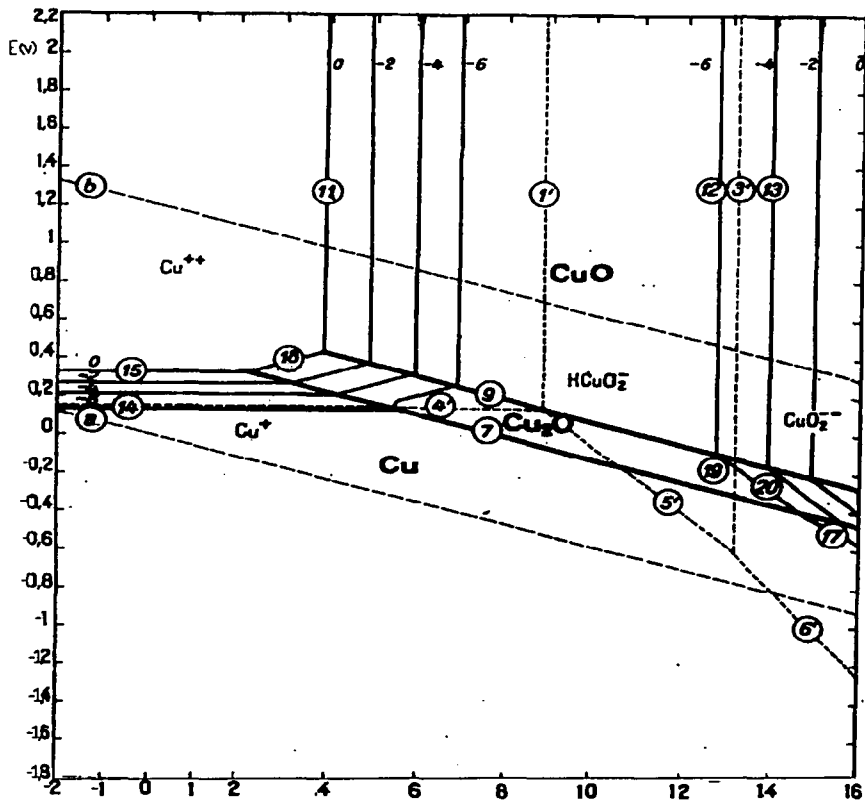


Figura 2.1. Diagrama de Pourbaix del Sistema Cu-H₂O



En general el cobre es resistente al agua de mar, al agua potable, agua caliente, agua fría, exposición atmosférica, ácidos diluidos como el sulfúrico, fosfórico, acético y otros ácidos no oxidantes. No es resistente a ácidos oxidantes, ácido nítrico, sulfúrico en caliente, sulfuros, azufre y otros.

Por otro lado hay que tomar en cuenta que la corrosión atmosférica como tal tiene gran importancia para el cobre y sus aleaciones. Este tipo de corrosión resulta de la interacción del metal y una atmósfera natural, pudiendo ser ésta la que existe en el interior y exterior de un lugar. Las características físicas de estas atmósferas son la temperatura y el grado de humedad relativa (-20 a 60°C y entre 20 y 100%). Los factores más importantes que afectan a los materiales al estar expuestos a una cierta atmósfera son los climáticos y químicos.

2.8.1. Factores Climáticos

La corrosión que experimenta un material en la atmósfera no se presenta en forma continua, más bien es discreta a lo largo del tiempo, es decir, es la suma del producto de las velocidades de corrosión por el tiempo que la superficie permanece húmeda o mojada, llamado tiempo de humectación, que está dado por el número de horas en que hay corrosión significativa y cuya humedad relativa es mayor a 80%. El tiempo de humectación es un parámetro que incluye factores como: la temperatura ambiente afectada por la insolación y nubosidad del lugar, precipitación pluvial, viento, humedad relativa, etc.

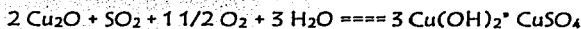
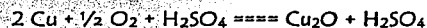


2.8.2. Factores Químicos

Los contaminantes producen efectos en el ser humano y su entorno, además atacan a los metales y materiales de construcción, superficies pintadas, obras de arte, etc. Los contaminantes atmosféricos más importantes son: las partículas suspendidas, el ozono, el monóxido de carbono, los óxidos de nitrógeno y el dióxido de azufre, siendo el factor que determina la agresividad en la corrosión atmosférica la composición química de la misma. La contaminación atmosférica depende de la presencia de industrias y grupos de población, por lo que el dióxido de azufre (SO_2) es el principal contaminante debido a su frecuente incidencia en el proceso de corrosión.

Otro de los contaminantes es el cloruro, que prevalece en ambientes marinos. El cobre se corroe muy rápido en este medio, sobretodo cuando hay una alta concentración de cloruros tal que puede formar capas de productos de corrosión.

Otro contaminante común es el SO_2 presente en atmósferas urbanas e industriales y que es responsable de los altos niveles de corrosión en sitios con una alta humedad relativa. El mecanismo básico de sulfatos es semejante al de la oxidación aireada. Los elementos de aleación proporcionan resistencia al ataque. El SO_2 reacciona con el cobre en medio húmedo en la siguiente forma^[9]:





La primera reacción tiene como característica que el ácido sulfúrico actúa como catalizador para la formación de la capa protectora de Cu_2O y la segunda la adsorción del SO_2 para producir la brocantita.

Otros contaminantes de los que se han hecho estudios y que pueden dañar al cobre son: el amoníaco, dióxido de carbono, monóxido de carbono, gases de combustión, cloruro de metilo, ozono y vapor de ácido acético^[17].

Un estudio realizado sobre el efecto del vapor de ácido acético en el cobre arrojó las siguientes conclusiones, este vapor produce altas velocidades de corrosión en el cobre en un intervalo de 1 a 23 mg/dm^2 y el efecto de la humedad relativa al 100% en el proceso de corrosión es muy bajo y se observa en zonas pequeñas. La baja concentración de vapor de acético induce la aceleración de la corrosión y como consecuencia la formación de cuprita casi uniforme en la superficie expuesta. Los principales componentes encontrados en la pátina fueron la cuprita, acetato de cobre y acetato de hidróxido de cobre. Los resultados experimentales muestran la influencia del vapor de acético en la cementación de la pátina formada a bajas concentraciones del mismo^[17].



2.9. Pátinas de cobre

Las pátinas son los productos de corrosión del cobre y sus aleaciones, cuando estos son expuestos a la atmósfera por un tiempo prolongado, formándose películas delgadas de productos de corrosión, que presentan diversos colores que van desde el verde parduzco hasta el azul verdoso.

La palabra pátina proviene del latín. Significa plato y se le da ese nombre por el barniz del que están revestidos los platos antiguos. La pátina sirve para dar un aspecto estético y agradable a las esculturas y obras arquitectónicas. Una vez que se forma ésta tiende a ser tan estable que forma parte de la edificación u objeto sobre el cual se haya formado.

El tiempo de formación de una pátina depende de los factores ambientales, de la localización geográfica y de la velocidad de corrosión del metal. Esta velocidad ha aumentado en los últimos cincuenta años. De hecho estudios realizados muestran que a medida que avanza el tiempo real, disminuye el tiempo para desarrollar una pátina.

En el caso del cobre, cuando es expuesto a la atmósfera tiende a formar una capa pasiva de un grosor de aproximadamente 30 Amstrongs compuesta en principio por la cuprita de la forma Cu_2O / CuO ($\text{Cu}(\text{OH})_2$ ó $\text{CuO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)^[9].

Existen investigaciones sobre la naturaleza química y estado físico de las pátinas. De estas se generan tres criterios para distinguir una pátina formada por procesos naturales y la que es inducida artificialmente, estos criterios son^[9]:



1. La presencia de un grosor de cuprita que se encuentra inmediatamente después del núcleo del metal residual, la cual indica que la pátina es natural, pero lo opuesto a esto no indica que la pátina sea artificial.
2. La presencia de corrosión intergranular pronunciada. La penetración de la corrosión en el núcleo del metal residual a lo largo de los límites de grano indican que la pátina es natural, pero lo opuesto no indica que la pátina sea artificial.
3. La presencia de una estructura periódica, con bandas en los productos de corrosión indica que la pátina es natural, sin embargo, el que no tenga tal característica no indica que la pátina sea artificial.

2.9.1. Características de las patinas

Pátinas Naturales.

Las pátinas de cobre son compuestos químicos con estructuras complejas. Los componentes de estas no reflejan directamente la composición de la atmósfera, pero poseen una estructura cristalina, cierta solubilidad, reactividades químicas y velocidad de formación característica. Considerando un desarrollo natural de la pátina, el compuesto más importante es la brocantita $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ que es un constituyente en las pátinas de cobre ya que también se presenta en la etapa terminal del proceso de patinación.



Para que este compuesto se produzca se requieren cuatro ingredientes que son:

1. Un suministro de iones de cobre, los cuales son establecidos primeramente por las propiedades metalúrgicas.
2. Una capa acuosa en la superficie del metal o de productos de corrosión subsecuentes. La capa acuosa se produce por la adsorción del vapor de agua debida a las altas humedades.
3. Una fuente de azufre, la cual puede ser de un gas atmosférico, partículas o iones precipitados.
4. Un oxidante que puede ser un gas atmosférico o un componente de precipitación.

Además para que se formen otros componentes en las pátinas se requiere:

- Una fuente de ácidos orgánicos, que pueden estar presentes como gases en la atmósfera o como constituyentes de precipitación
- Una fuente de iones cloruro, que puede ser en fase gaseosa.
- Una fuente de iones nitrato, que puede ser de cualquier gas atmosférico.
- Dióxido de carbono disuelto (la evidencia de presencia de carbonatos es la malaquita).

Las pátinas naturales no tienen una apariencia lisa ni uniforme ya que son muy heterogéneas y la superficie formada tiene una alta porosidad, que se demuestra fácilmente por la capacidad que tiene de absorber cantidades significativas de agua.



La composición y estructura cristalina de las pátinas dependen en gran medida de los compuestos utilizados para el ataque, de las cuales se pueden mencionar las siguientes:

1. Óxidos de cobre y azufre. La especie inicial formada en la superficie del metal cuando se expone a la atmósfera es la cuprita.
2. Sales inorgánicas de cobre. La brocantita es una mezcla de hidróxido y sulfato de cobre que es casi siempre el componente más común encontrado en una pátina y su color característico es el verde. Otra mezcla que es común encontrar es la antlerita que predomina en pátinas de estatuas de bronce.
3. Otros sulfatos. Un tercer mineral es el sulfato llamado posnjakite.
4. Cloruros, se han encontrado dos compuestos polimorfos llamados atacamita y paratacamita.
5. Nitratos. Estos iones son solubles y abundantes en las pátinas y se puede observar si el metal es expuesto o no, al aire libre.
6. Carbonatos. La malaquita es una mezcla de carbonato e hidróxido de cobre que es muy fácil de identificar.
7. Sales orgánicas de cobre. Un ejemplo es el formiato: los iones de formiato son componentes de la pátina en concentraciones muy bajas.
8. Acetato. Los iones acetato están presentes en las pátinas de cobre a concentraciones muy altas. El acetato de cobre tiene una solubilidad mixta en agua y es soluble en ácido, su fórmula es $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.



9. Oxalato. De este sólo se sabe que su estructura cristalina es indeterminada y por ello se le asigna la fórmula. $\text{Cu}(\text{COO})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

Pátinas Artificiales.

La patinación es un proceso de coloreado y cambio de apariencia artificial a nivel superficial de un metal. La pátina es el resultado de la corrosión del mismo, por lo que el cambio de apariencia puede hacerse por otras técnicas, como la electrodeposición de otro metal.

La patinación artificial tiene como objetivo la protección y embellecimiento de objetos y esculturas arquitectónicas. Los principales métodos de patinación artificial llegan a ser tan precisos como los casos típicos de las pátinas naturales.

Existen tres métodos fundamentales para aplicar una pátina en metales, los cuales son:

1. Método en caliente, que consiste en la aplicación de químicos a la superficie calentada.
2. Método en frío, que consiste en la aplicación de químicos en la superficie fría por aplicación local o inmersión.
3. Método en cámara. Este método consiste en exponer la pieza a una atmósfera cargada de vapores químicos en una cámara sellada.



2.9.2. Análisis Electroquímico de las pátinas.

Estudios sobre la evaluación de las propiedades protectoras de las pátinas naturales y artificiales de cobre muestran que en las pátinas formadas por inmersión, el carácter inconsistente de los parámetros del ambiente determina las propiedades de pasivación de los diferentes productos de corrosión formados durante la exposición al aire libre. Para ello se necesitan tres años de pruebas por lo menos para formar las pátinas naturales y así tener un largo periodo de información sobre la protección que pueden llegar a desarrollar estando una vez establecidas y la morfología de ataque que sufre el metal. Las pátinas formadas en laboratorio, por el contrario, pueden tener bien definida la composición química y su morfología, permitiendo acelerar la formación a través de un ataque uniforme con una velocidad de corrosión controlable en el metal.

Para caracterizar las pátinas se utilizan diferentes técnicas. Entre ellas se usan las curvas de polarización potencioestática, la difracción de Rayos X para el análisis de los productos formados, la espectroscopia infrarroja y la cromatografía.

La cromatografía es de gran utilidad para caracterizar pátinas formadas en la atmósfera en componentes solubles en agua y acetona, ya que en el extracto acuoso se encuentran principalmente compuestos como los nitratos, sulfatos, cloruros, acetatos y oxalatos.



2.10. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Las técnicas electroquímicas son de gran importancia en el estudio de la corrosión ya que dan información de la velocidad a la cual se está llevando a cabo el proceso. Las más empleadas actualmente son: gravimetría o pérdida de peso (que no es electroquímica), la Extrapolación de Tafel, Resistencia de Polarización, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, entre otras. Cada una proporciona información sobre el comportamiento de un metal ante la corrosión.

Desde hace años el hombre en su intento por tratar de explicar el fenómeno de la corrosión desarrolló métodos gravimétricos y analíticos para evaluar el deterioro de los metales, determinando que cantidad de estos se transformaba o perdía durante la corrosión, además de medir las variaciones de peso para determinar que cantidad de material pasaba a forma iónica en una solución corrosiva. Más tarde en el año de 1905 Tafel^[1] descubrió una relación empírica entre el potencial y la corriente total que fue el inicio para comenzar a entender el fenómeno de la corrosión.

En 1938 Wagner y Traud^[1] sentaron las bases de la teoría del potencial mixto, mostrando que bajo ciertas circunstancias es posible calcular la velocidad de reacción usando métodos electroquímicos por lo que se aceptó que el mecanismo por el cual ocurre la corrosión es de naturaleza electroquímica.



Después en 1957 Stern y Geary⁽¹⁾ basados en las ecuaciones de la cinética electroquímica y en la teoría del potencial mixto, derivaron una ecuación que relaciona cuantitativamente la pendiente de la curva de polarización en la vecindad del potencial de corrosión, dando origen así al método de resistencia de polarización.

2.10.1. Gravimetría

Pérdida de Peso

El medir la pérdida de peso que experimenta un cierto material al ser expuesto en un medio corrosivo es históricamente el primer método utilizado para evaluar y cuantificar el proceso de corrosión. Las unidades de penetración o ataque por corrosión, que se dan a partir de relacionar la cantidad de material disuelto en un tiempo dado con la densidad y área del mismo, son conocidas como mpy (millipulgadas por año), $\mu\text{m/año}$ (micras por año), entre otras, tomando en cuenta que se supone que la corrosión es uniforme, lo que trae como consecuencia que si la corrosión es localizada (picaduras, por ejemplo, en donde se ataca una pequeña zona del material), las velocidades de corrosión que se reporten serán más bajas que las que se observen en realidad en la picadura.

Se debe señalar que la principal desventaja de este método es que se vuelve más sensible conforme a la sensibilidad de la balanza utilizada en los ensayos, por otro lado los valores de corrosión obtenidos solo son valores promedio y no se pueden conocer los cambios en la velocidad de corrosión en cada momento, perdiendo así información sobre la cinética del proceso de corrosión.



Obtención de la Velocidad de Corrosión a partir de la diferencia de peso.

$$\left(\frac{\text{gr.Cu}}{\text{día}} \right) \times \left(\frac{1 \text{cm}^3 \text{Cu}}{8.89 \text{gr.Cu}} \right) \times \left(\frac{1}{\text{área}(\text{cm}^2)} \right) = \frac{(\text{cm}) \text{penetración}}{\text{día}}$$

Este método no da información respecto a por qué ocurre la corrosión y es muy sensible en cuanto a la manipulación de las muestras, sobre todo a su limpieza química para remover los productos de corrosión.

2.10.2. Extrapolación de Tafel

El tratamiento moderno del proceso de corrosión de metales se basa en el concepto del potencial mixto propuesto por Wagner y Traud en 1938 que postula que la reacción neta de corrosión es resultado de dos o más reacciones electroquímicas parciales, las cuales son independientes entre sí.

Tomando en cuenta el caso de corrosión de un metal en medio ácido la reacción neta es de la siguiente forma:



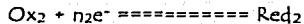
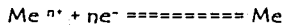
Esta reacción es resultado de una reacción de oxidación (anódica) y otra de reducción (catódica):



La interacción que ocurre entre estas reacciones en el metal que se está corroyendo se explica con base en la teoría del potencial mixto, usando las relaciones entre densidad de corriente y el potencial, por lo que de manera general se tienen las reacciones electroquímicas:



Las reacciones catódicas que son las que dan como resultado una reducción:



Y las reacciones anódicas que dan como resultado una oxidación:



Una curva de polarización se efectúa sobre una especie metálica, polarizándola aproximadamente 300 mV en la región anódica (potencial positivo) y 300 mV en la región catódica (potencial negativo) a partir del potencial de corrosión, este potencial generalmente se encuentra en la región de pretafeliana.

La extrapolación de las rectas de Tafel anódica y catódica correspondientes a un proceso de corrosión controlado por transferencia de carga, permite determinar la densidad de corriente de corrosión al valor del potencial de corrosión.

Las curvas catódica y anódica son descritas por la ecuación de Tafel:

$$\eta = \beta_{ac} \times \log \left(\frac{i}{i_{corr}} \right)$$

donde:

η = sobrepotencial, diferencia de potencial entre la especie y el potencial de corrosión

$\beta_{a,c}$ = pendientes anódica y catódica de Tafel

i_{corr} = corriente de corrosión

i = corriente a sobrepotencial η .



Reacomodando los términos de la ecuación se obtiene:

$$\eta = \beta_{ac} \times (\log i - \log i_{corr})$$

Esta ecuación tiene la forma de una recta, por lo que al trazar η vs. $\log i$ se obtiene una línea recta con pendiente β . Las pendientes de Tafel designadas como β_a y β_c se pueden determinar a partir de la gráfica y se expresan en unidades de mV/dec.

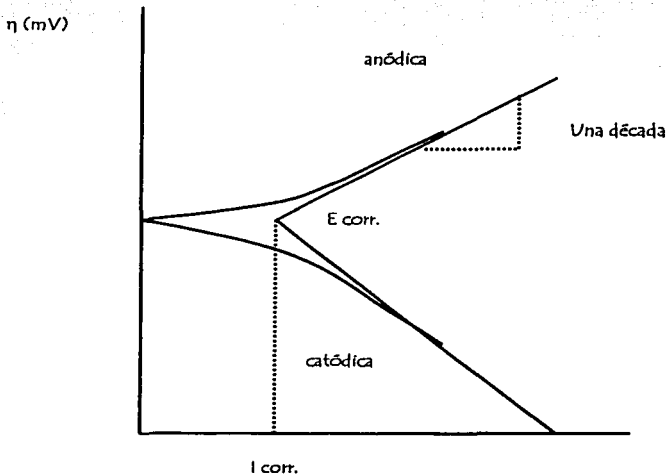


Figura 2.2. Curva de Polarización (Tafel)



Para las reacciones electroquímicas antes mencionadas, que ocurren simultáneamente, la relación entre corriente y potencial se describe utilizando la ecuación de Butler y Volmer :

$$I_1 = I_{1a} + I_{1c} = I_{01} (\exp(E - E_{01} / b'_{1a}) - \exp(-E - E_{01} / b'_{1c}))$$

$$I_2 = I_{2a} + I_{2c} = I_{02} (\exp(E - E_{02} / b'_{2a}) - \exp(-E - E_{02} / b'_{2c}))$$

$$I_t = I_1 + I_2 = I_{1a} + I_{1c} + I_{2a} + I_{2c}$$

Donde:

I_{1a} , I_{2a} = corrientes anódicas de los pares Ox_1 / Red_1 y Ox_2 / red_2 , respectivamente (+).

I_{1c} , I_{2c} = corrientes catódicas de los pares Ox_1 / Red_1 y Ox_2 / red_2 , respectivamente (-).

I_t = corriente total (medida experimentalmente).

E_{01} = potencial de equilibrio del par Ox_1 / Red_1 .

E_{02} = potencial de equilibrio del par Ox_2 / Red_2 .

I_{01} = corriente de intercambio para el par Ox_1 / Red_1 en el E_{01} .

I_{02} = corriente de intercambio para el par Ox_2 / Red_2 en el E_{02} .

$$b'_{1a} = RT / ((1 - \alpha_1)n_1 F)$$

$$b'_{2a} = RT / ((1 - \alpha_2)n_2 F)$$

$$b'_{1c} = RT / (-\alpha_1)n_1 F)$$

$$b'_{2c} = RT / (-\alpha_2)n_2 F)$$

Estas pendientes se relacionan con las pendientes de Tafel de la forma:

$B = 2.303 b'$ en escala logarítmica y b' en escala logaritmo natural.



Experimentalmente, se pueden medir las características de polarización, obteniendo la respuesta de la corriente en función del potencial aplicado. La corriente medida puede variar en varios ordenes de magnitud, por lo que normalmente se grafica el logaritmo de la corriente contra el potencial. A la gráfica obtenida se le conoce como curva de polarización potencioestática la cual da información acerca de:

- La capacidad del material para pasivarse espontáneamente en un medio en particular.
- La región de potencial sobre la cual la especie permanece pasiva.
- La velocidad de corrosión en la región pasivada.

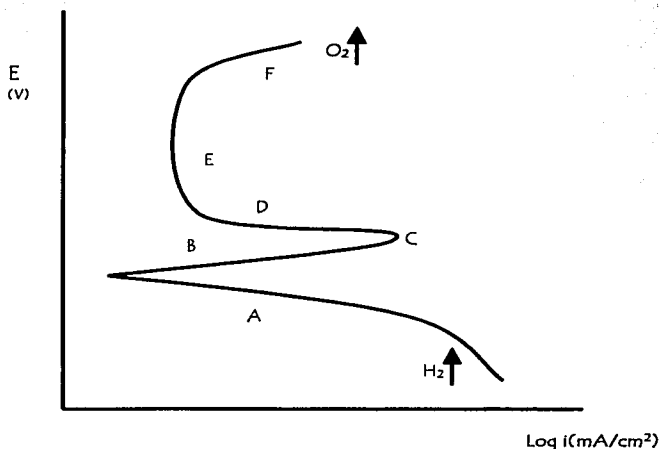


Figura 2.3. Curva de polarización potencioestática.



Donde:

A = zona activa (reducción de la especie)

B = zona activa (oxidación de la especie)

C = punto de corrosión

D = zona activo - pasivo

E = Pasivación

F = Transpasivación

2.10.3. Resistencia de Polarización (R_p).

Desde los años cincuentas varios autores encontraron que hay una relación entre la pendiente de una curva de polarización en el valor del potencial de corrosión y la velocidad de corrosión. En 1951, Bonhoeffer y Jena^[1] definieron como "resistencia de polarización" a la pendiente, más tarde en 1957 Stern y Geary^[1] demostraron que existe una relación lineal entre el potencial y la corriente aplicada, definiéndola así:

$$R_p = \left(\frac{dE}{dI_r} \right)_{E_{corr}}$$

Por lo que la R_p es la derivada de la curva de polarización en el E_{corr} y se define como la tangente a la curva de polarización. Para las reacciones controladas por transferencia de carga, la corriente de corrosión se relaciona con R_p por la ecuación propuesta por Stern y Geary :



$$I_{corr} = \left[\frac{ba * bc}{2.3 * (ba + bc)} \right] * \left(\frac{\Delta I}{\Delta E} \right)$$

Donde : $B = \left[\frac{ba * bc}{2.3 * (ba + bc)} \right]$

Entonces : $I_{corr} = B * \left(\frac{\Delta I}{\Delta E} \right) = \frac{B}{Rp}$

Este método presenta varias limitaciones y entre las más importantes está el hecho de que se deben introducir las pendientes de Tafel obtenidas de la curva de polarización para poder calcular la corriente de corrosión^(12,16).

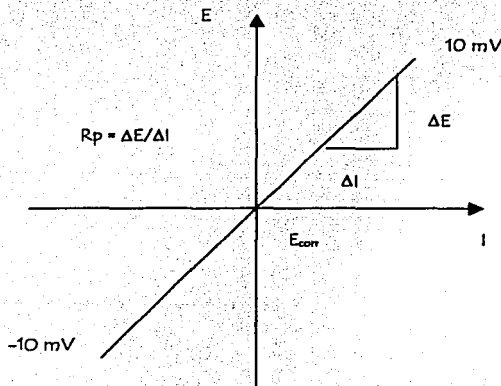


Figura 2.4. Representación gráfica de la Rp



2.10.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

En circuitos que no son puramente resistivos, es decir, aquellos que son capaces de almacenar energía (inductivos o capacitivos), la relación entre el voltaje y la corriente aplicados es diferente, variando conforme las propiedades del elemento. Esta relación se denomina impedancia, representada al igual que la resistencia, siendo la capacidad de un circuito a impedir el paso de la corriente^[4,15].

La impedancia se puede expresar de la siguiente forma: $Z = \frac{V_o}{I_o}$

Donde: V_o = fasor de voltaje y I_o = fasor de corriente

Los fasores se utilizan para representar las funciones con respecto al tiempo, con la diferencia de que son empleados para reducir el análisis trigonométrico de las funciones matemáticas de este tipo.

Al desarrollar la función, se tiene que la impedancia es un vector de módulo $|Z|$ y ángulo ϕ .

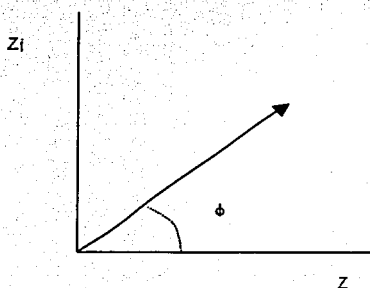


Figura 2.5. Representación gráfica del vector de impedancia.



Donde $Z_j = \text{sen } \phi$ y $Z = |Z| \cos \phi$. El valor de Z_j representa el valor de la impedancia en el plano complejo y Z representa el valor en el plano real. En un circuito eléctrico donde circula corriente alterna se tiene la siguiente expresión:

$$Z = R + X_j$$

Donde: j = valor en el plano complejo, R = resistencia y X = reactancia.

La reactancia es equivalente a la resistencia en el plano complejo, produce un ángulo de fase entre el voltaje y la corriente por lo que si X es de signo negativo, el elemento que lo provoca es un capacitor y si el signo es positivo, el elemento que lo provoca será un inductor. De tal forma que:

$$X_R = R \quad X_C = 1/j\omega C \quad X_L = j\omega L$$

Donde: ω = frecuencia angular = $2\pi f$, donde f es la frecuencia expresada en Hertz.

Cuando se aplica una frecuencia se obtiene un valor de impedancia, y por consiguiente se afecta a las demás propiedades del circuito. Al realizar un barrido de frecuencia se producirá un espectro conocido como Respuesta en Frecuencia. Este barrido de impedancias se representa por los diagramas de Nyquist, Bode y Ángulo de fase.

Diagrama de Nyquist

A una frecuencia aplicada ω le corresponde un vector de impedancia. Si se grafican los valores de Z y Z_j para cada una de la frecuencias aplicadas a un circuito eléctrico, se obtiene un diagrama que consiste de una curva semicircular, donde es posible visualizar los elementos resistivos, capacitivos e inductivos del sistema.

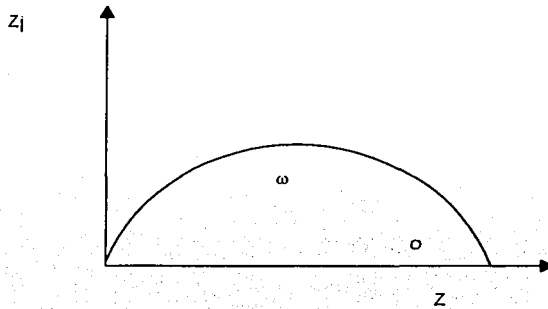


Figura 2.6. Diagrama de Nyquist

Diagrama de Bode

Este diagrama representa la variación logarítmica de $|Z|$ con respecto al logaritmo de la frecuencia, obteniéndose un gráfico donde se pueden observar los mismos elementos que en un diagrama de Nyquist. La presencia de una meseta horizontal se debe a la presencia de elementos resistivos, pendientes negativas por elementos capacitivos y pendientes positivas por elementos inductivos.

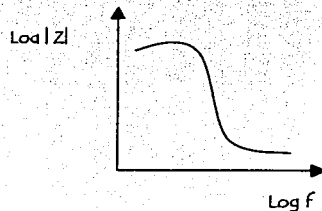


Figura 2.7. Diagrama de Bode



Diagrama de Fase

Es la representación gráfica de la variación del ángulo de fase con respecto a la frecuencia, de tal forma que es posible establecer la presencia de capacitores e inductores. Los máximos de la función representan a los inductores y los mínimos a los capacitores.

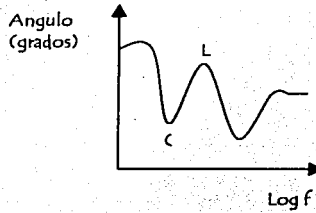


Figura 2.8. Diagrama de Fase.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO

EXPERIMENTAL

*La vida exige a todo
individuo una contribución,
y depende del individuo
descubrir en qué consiste.*
Victor Frankl.



3.-Desarrollo Experimental

Para evaluar el comportamiento electroquímico del cobre en ácidos orgánicos se emplearon las siguientes técnicas:

1. Gravimetría (pérdida de peso)
2. Extrapolación de Tafel (Curvas de Polarización)
3. Resistencia de Polarización
4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Y los siguientes ácidos orgánicos: acético, cítrico y oxálico al 1% en peso cada uno. La preparación se detalla en el apéndice.

3.1. Gravimetría

La técnica gravimétrica que no es una técnica electroquímica, da información sobre la velocidad de corrosión promedio de un metal sumergido en un medio agresivo.

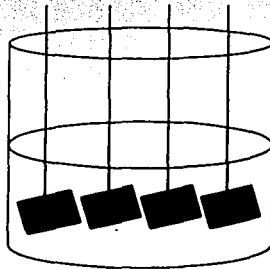
Se emplearon 48 placas de cobre de 2*2 cm de área con un espesor que para fines prácticos se considera despreciable (lámina de cobre muy delgada). Las placas se prepararon de tal forma que estuvieran limpias y libres de algún residuo o producto de corrosión anterior, utilizando una solución decapante de H_2SO_4 al 3% y un pulido suave con lija 600 y agua, lavándolas después con acetona.

Una vez listas se pesaron y se les colocó un hilo de nylon para sujetarlas. Se introdujeron en frascos con 4 placas cada uno (la cuarta placa en todos los casos se emplea para análisis por difracción de rayos X (que no se presenta en esta investigación), teniendo como resultado 12 frascos.



Se determinó la pérdida de peso semanalmente, durante cuatro semanas (un mes), de 3 de las placas sumergidas en los tres medios (ácido acético, cítrico y oxálico) para ello se llevaron a cabo 3 ciclos de lavado para remover los productos de corrosión, con una solución decapante de HCl al 5% durante 3 minutos a temperatura ambiente de acuerdo a la norma ASTM G1. En cada ciclo de lavado se registra el peso final de cada placa.

Figura 3.1. Montaje esquemático de las placas para pérdida de peso.



En la figura anterior se muestra esquemáticamente el montaje de las placas para determinar por pérdida de peso la velocidad de corrosión, la cual se hizo semanalmente, es decir, se retiraban las placas de los medios una vez cumplida una semana, después a la segunda semana, hasta la cuarta semana, registrando en cada caso los pesos finales de cada una.

Para calcular la velocidad de corrosión se realiza lo siguiente:

- Calcular el ΔP = peso inicial – peso final de cada placa.
- Determinar la velocidad de corrosión:

$$VC = (\Delta P / 7 \text{ días}) * (1 \text{ cm}^3 / 8.94 \text{ g}) * (1 / 8 \text{ cm}^2) * (10 \text{ mm} / 1 \text{ cm}) = \text{mm/día}$$



3.2. Extrapolación de Tafel

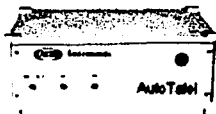
Las curvas de polarización se generaron con la ayuda de un potencióstato marca ACM Instruments, modelo Auto Tafel el cual está controlado por una computadora que tiene el programa correspondiente.

La celda electroquímica se montó utilizando un vaso de precipitados de 250 mL, en el que se introdujeron las soluciones ácidas, sumergiendo en ellas el electrodo de trabajo que constaba de una placa de cobre de 2*2 cm de área sujeta con un alambre de cobre aislado en la parte donde se hizo el amarre, el electrodo de referencia (Electrodo de Calomelanos Saturado ECS) y el electrodo auxiliar (de grafito). Se realizaron tres pruebas por cada medio con las siguientes condiciones:

- Barrido desde -500 mV hasta 1V de sobrepotencial, registrando en cada caso el valor del potencial de corrosión, a una velocidad de barrido de 60mV/min. El tiempo de cada prueba era de 25 a 30 minutos.
- Se medía el pH de la solución antes y después de la prueba (que en todos los casos era de 1). Se desechara la solución después de cada prueba.

El montaje de la celda electroquímica para esta técnica es el mismo que se empleó para las pruebas de resistencia de polarización y EIS.

Figura 3.2. Equipo utilizado para las curvas de polarización





3.3. Resistencia de Polarización

Para realizar las mediciones de R_p se empleó un Potenciostato /Galvanostato PG-2EV marca Electrónica VIMAR. Se montaron tres placas de cobre en frascos con los diferentes ácidos. Para llevar a cabo cada prueba se realizó lo siguiente:

- Para cada medida se montó la celda y se tomó una de las placas para hacer la prueba.
- Debidamente conectado el sistema, se midió primero el potencial de reposo, hasta que se estabilizó (entre 3 y 5 minutos).
- Se hizo un barrido en sentido catódico a anódico de 10 mV, a partir del potencial de reposo.
- Se registraron los valores de salida de corriente al ser aplicado el potencial, dejando un tiempo de estabilización (aproximadamente un minuto).
- Las pruebas se llevaron a cabo diariamente (excepto sábados y domingos) durante un mes.

Para calcular el valor de la R_p se grafican los valores obtenidos de E vs. I , el potencial en Volts y la corriente en Amperes dando como resultado una línea recta en donde el valor de la pendiente es la R_p .



3.4. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Para esta técnica se emplea un equipo marca ACM Instruments modelo GILLAC, se montan placas de cobre en cada medio por duplicado dejándolas 14 días expuestas y después se toman las medidas de impedancia.

Las condiciones de cada prueba son:

- Barrido de frecuencia de 10 KHz hasta 0.01 Hz, con amplitud de 10 mV/s y 48 puntos por década (en el cíclico fue de 10KHz a 0.1Hz.).

Figura 3.3. Equipo utilizado para EIS

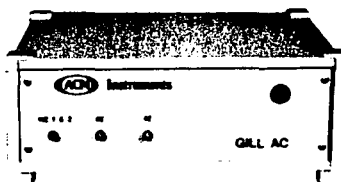
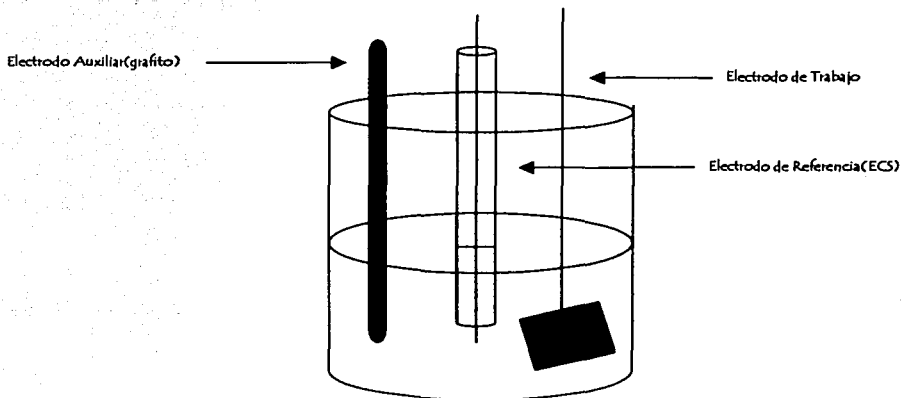


Figura 3.4. Montaje esquemático de la celda electroquímica



CAPÍTULO 4

RESULTADOS
Y
DISCUSIÓN

*Los tres fundamentos
del aprendizaje son:
mirar mucho, estudiar
mucho y sufrir mucho.*
Catherall



4.-Discusión General de Resultados.

Las técnicas electroquímicas empleadas en este trabajo proporcionan información muy útil para poder evaluar y caracterizar un metal, en este caso el cobre que está expuesto a medios que pueden ser agresivos dependiendo de su naturaleza química y la concentración de ellos.

Los ácidos orgánicos tienen la particularidad de corroer al cobre y en muy pocos casos éste puede pasivarse en estos medios; esto se justifica con el hecho de que el ácido cítrico se utiliza para limpiar piezas arqueológicas de cobre por lo que la velocidad de corrosión debe ser pequeña.

Lo interesante en este trabajo es que se puede relacionar la información que proporciona cada técnica no solo para determinar velocidades de corrosión, sino que en conjunto las técnicas se complementan para ampliar la información y dar un panorama más general de los procesos que pueden estar ocurriendo en los sistemas en estudio. Además se debe recurrir a las herramientas como son los diagramas de Pourbaix que proporcionan información termodinámica y los diagramas de Evans-Tafel que muestran la cinética de los procesos catódicos y anódicos.



4.-Resultados y Discusión

Las técnicas electroquímicas empleadas en este trabajo muestran los diferentes comportamientos del cobre en los ácidos estudiados, los cuales se analizan por técnica y se hace una comparación de resultados entre estas.

4.1. Gravimetría

La primera técnica empleada es la de pérdida de peso que, como se mencionó anteriormente, no es una técnica electroquímica como tal, pero proporciona información sobre la velocidad de corrosión (uniforme) del cobre en los tres diferentes medios utilizados (ácido acético, cítrico y oxálico al 1% en peso).

En la figura 4.1.1. se muestran las gráficas de la velocidad de corrosión contra tiempo (por semana) para pérdida de peso. Dichas gráficas se obtuvieron a partir del manejo de todos los pesos registrados durante el mes al que se estuvieron expuestas las placas.

En la primera gráfica que corresponde al cobre en ácido acético se observa que la velocidad de corrosión va aumentando hasta la tercera semana hasta llegar a un máximo de $312 \mu\text{m}/\text{día}$ y después disminuye drásticamente en la cuarta semana hasta un valor de $19.6 \mu\text{m}/\text{día}$, lo cual indica que este ácido puede ser muy perjudicial para el cobre ya que lo corroe muy rápidamente, por otro lado este comportamiento se debe a que probablemente estén ocurriendo otros procesos dentro de este sistema.

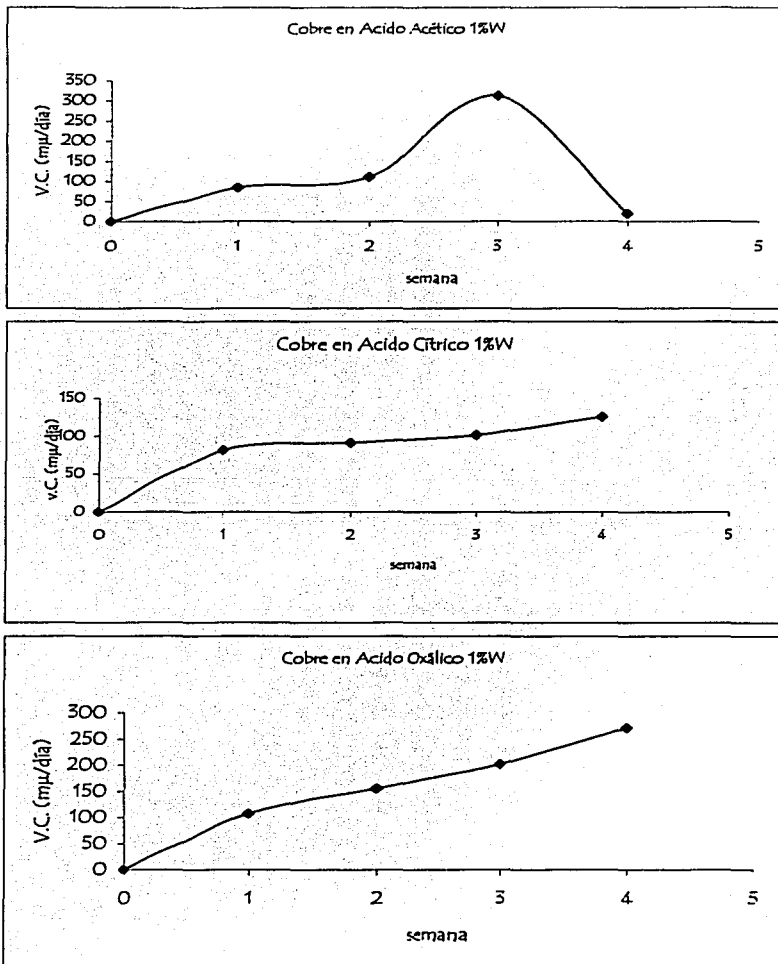


En la segunda gráfica que corresponde al cobre en ácido cítrico el comportamiento es diferente ya que se observa que en la primera semana la velocidad de corrosión aumenta y después se mantiene casi constante pero con una tendencia a ir aumentando con el tiempo, este comportamiento explica el hecho de que el ácido cítrico se emplea para decapar piezas arquitectónicas por lo que la velocidad de corrosión no debe ser muy alta.

En la tercera gráfica, que corresponde al cobre en ácido oxálico, se observa que la velocidad de corrosión aumenta aún más de tal manera que conforme pasa el tiempo ésta va a aumentar también.



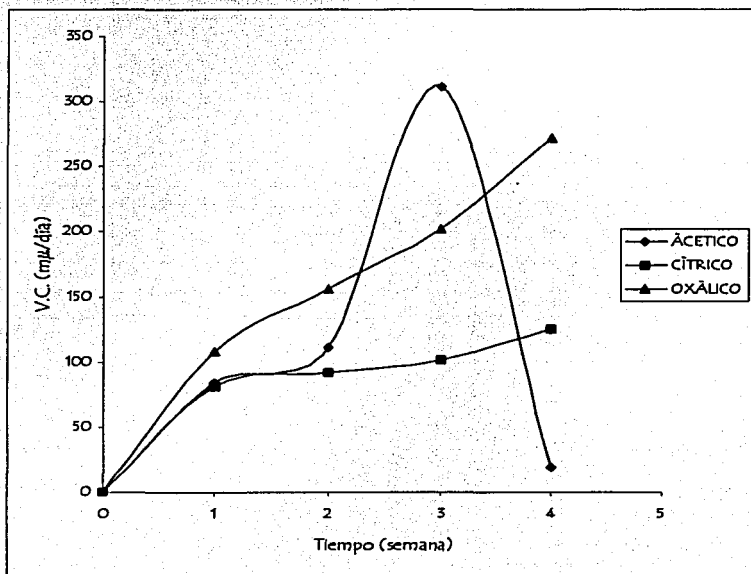
Figura 4.1.1. Velocidad de corrosión para cobre en los tres diferentes ácidos orgánicos.





En la figura 4.1.2. se muestran las tres gráficas para poder compararlas entre sí. En esta gráfica se observa que el ácido acético es el que tiende a corroer más al cobre en comparación con los otros dos ácidos ya que es el que presenta las velocidades de corrosión más altas. Respecto al cítrico y al oxálico que siguen la misma tendencia, se observa que el oxálico aumenta pero de manera constante, es decir, de forma gradual y no como el acético que llega a un valor máximo y después disminuye.

Figura 4.1.2. Velocidad de corrosión por pérdida de peso para cobre en ácidos orgánicos





En la inspección visual realizada durante el mes de prueba se observó en los tres casos que se formaban productos de corrosión. En el caso del cobre en ácido acético y cítrico los productos formados eran muy inestables ya que en el primer ciclo de lavado en la mayoría de los casos se removían enseguida. La solución final en cada caso tenía una coloración distinta y conforme aumentaba el tiempo ésta era un poco más intensa, mientras que para el acético la coloración era azul muy claro, la del cítrico era verdosa. En el oxálico pasaba lo contrario, el producto formado era un poco más estable ya que hasta el tercer ciclo de lavado se lograba remover la película formada, esto ocurrió hasta la tercera semana, ya que en la cuarta semana las placas tenían menos producto formado pero se encontraba igual de adherido que en los anteriores. La coloración de este era de un azul cielo muy claro y la solución siempre contenía un poco de precipitado del mismo producto formado.

En los tres medios, al dejar evaporar el agua de los frascos, se observaban pequeños cristales de la coloración de la solución, lo cual indicaría que lo que se forma principalmente es el complejo correspondiente en cada caso, aunque para comprobar esto se debería hacer un análisis vía RX para determinar la composición de estos productos de corrosión.



4.2 Curvas de Polarización

Se obtuvieron curvas de polarización para el cobre en los ácidos ensayados por triplicado para cada medio.

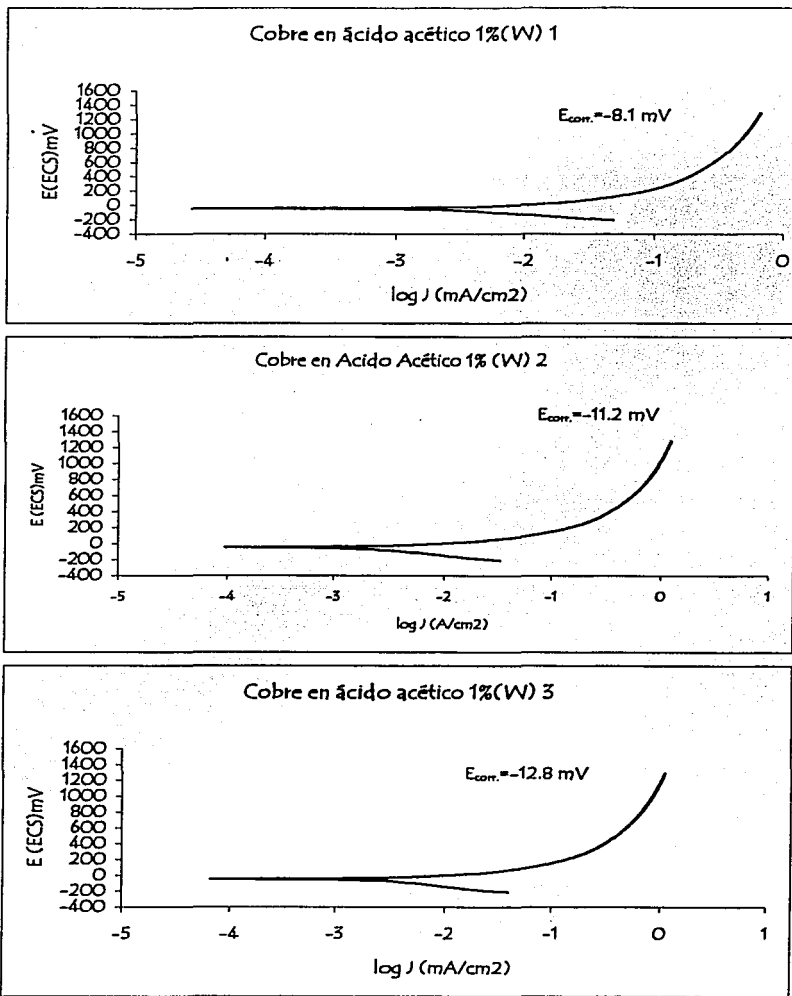
En la figura 4.2.1 se muestran las tres curvas de polarización obtenidas para el cobre en ácido acético. En estas curvas se observa la tendencia del cobre a mantenerse activo, es decir, el cobre se seguirá corroyendo mientras se le siga aplicando potencial. Como se puede observar, la salida de corriente al valor máximo de potencial en los tres casos es del orden de 1 mA/cm^2 (log 0), por lo que la velocidad de corrosión en los tres casos es la misma. Se puede afirmar que el cobre en ácido acético no se pasiva, es decir que la película formada por el cobre no es estable y por tanto no lo protege contra la corrosión en este medio.

Se observa también que el potencial de corrosión en los tres casos es muy similar lo cual indica que los resultados son reproducibles.

Para determinar la velocidad de corrosión se necesita extrapolar la zona lineal de una curva de polarización a partir de 300 mV tanto en sentido anódico como en sentido catódico hasta el valor del potencial de corrosión y leer el valor de corriente (corriente de corrosión) en ese punto y a partir de ese valor calcular la correspondiente velocidad de corrosión empleando las leyes de Faraday. En este caso no se puede determinar la corriente de corrosión mediante la extrapolación debido a que las curvas obtenidas no muestran esta zona lineal y por consiguiente no se puede obtener un valor de corriente.



Figura 4.2.1 Curvas de polarización de Cobre





En la figura 4.2.2 se muestran las tres curvas de polarización obtenidas para el cobre en ácido cítrico, en las cuales se observa que la salida de corriente al valor máximo de potencial, para los tres casos es del orden de $10^{0.59}/\text{cm}^2$ (log 0.5), que es mayor a la del cobre en ácido acético, en este caso el cobre también está activo, es decir, se está corroyendo.

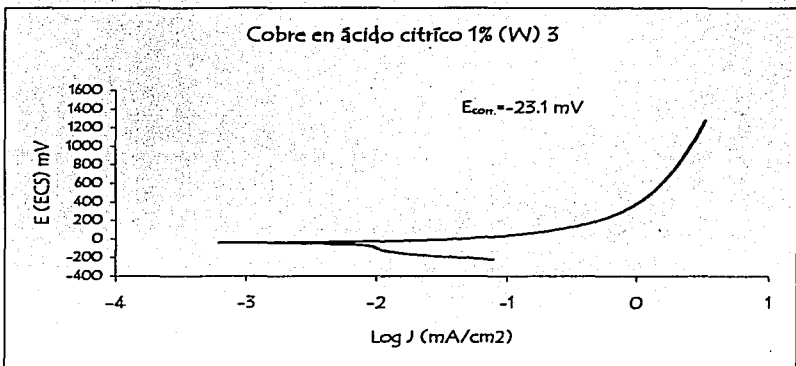
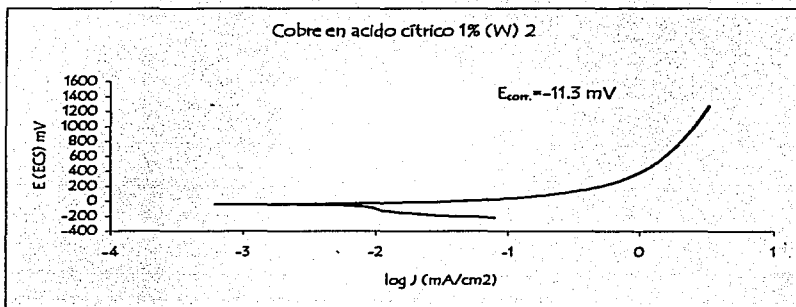
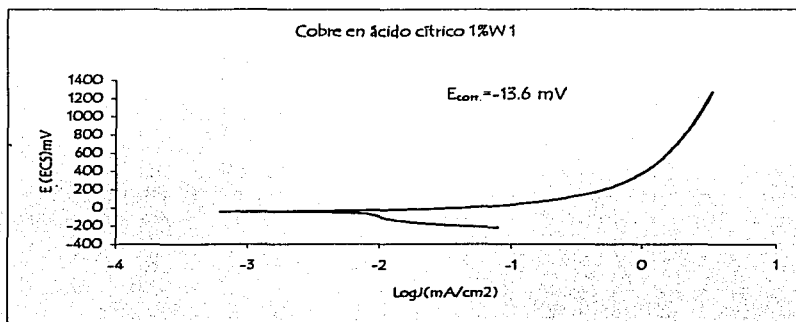
En estas curvas al igual que las anteriores no se puede determinar el valor de la corriente de corrosión debido a que no se observa la zona lineal, pero se puede decir que la salida de corriente en el valor máximo de potencial, es mayor y por tanto la velocidad de corrosión es mayor que la del ácido acético.

En ambos casos se observaba la formación de una película muy delgada del producto de corrosión sobre la superficie del electrodo de trabajo (placa de cobre), la cual se desprendía fácilmente en el mismo medio y esto se ve reflejado en las curvas de polarización, ya que como la película formada no es lo suficientemente estable no puede proteger al metal contra la corrosión y este tiende a estar activo.

Cabe señalar que aún cuando en ambas no se tiene una zona lineal, se realizó una extrapolación gráfica para determinar un valor aproximado de la i_{corr} , para el acético este valor es $10^{-0.5}$ mA/cm², del cual la velocidad de corrosión (calculada con Leyes de Faraday) es de 9.15 $\mu\text{m}/\text{día}$. Para el cítrico este valor es aproximadamente de 10^0 mA/cm², del cual la velocidad de corrosión es de 28.9 $\mu\text{m}/\text{día}$. Con esto se comprueba que la velocidad de corrosión del cobre en ácido cítrico es mayor que el acético.



Figura 4.2.2 Curvas de Polarización de Cobre





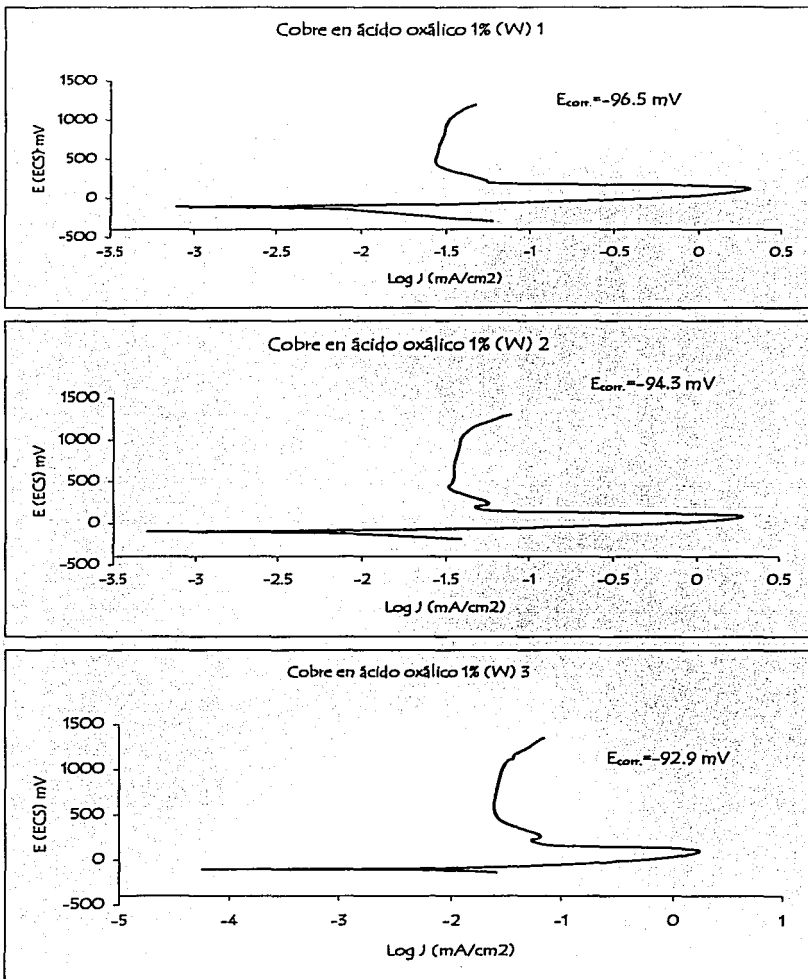
En la figura 4.2.3 se muestran las curvas de polarización obtenidas para el cobre en ácido oxálico. En estas gráficas se observa que el cobre presenta una transición activo-pasivo, es decir, que forma una película protectora muy estable que impide que el cobre se siga corroyendo. La diferencia entre las tres curvas es que se fue recortando un poco la rama catódica para tener más información en la rama anódica que es la que nos interesa más ya que es la que indica el proceso de corrosión que está ocurriendo en el metal. En la última de éstas se alcanza a distinguir un poco una pequeña zona de transpasivación, la cual indica que sobre la película formada se está llevando a cabo otro proceso o reacción.

En las tres gráficas se observa claramente las zonas de activación a un potencial de aproximadamente 250 mV vs. ECS, la zona activo-pasiva hasta un potencial de 300 mV vs. ECS, la zona de pasivación de 300 hasta 1300 mV vs. ECS y la zona de transpasivación de 1300 hasta 1500 mV vs. ECS, lo cual indica que la película formada es muy estable hasta potenciales de 1300 mV vs. ECS, pero a potenciales más positivos puede ser que llegara a romperse dependiendo de las reacciones que estén ocurriendo en ella.

La película formada tiene forma cristalina que no es muy uniforme, de color azul cielo que le da un toque muy estético al cobre.



Figura 4.2.3 Curvas de Polarización para Cobre.





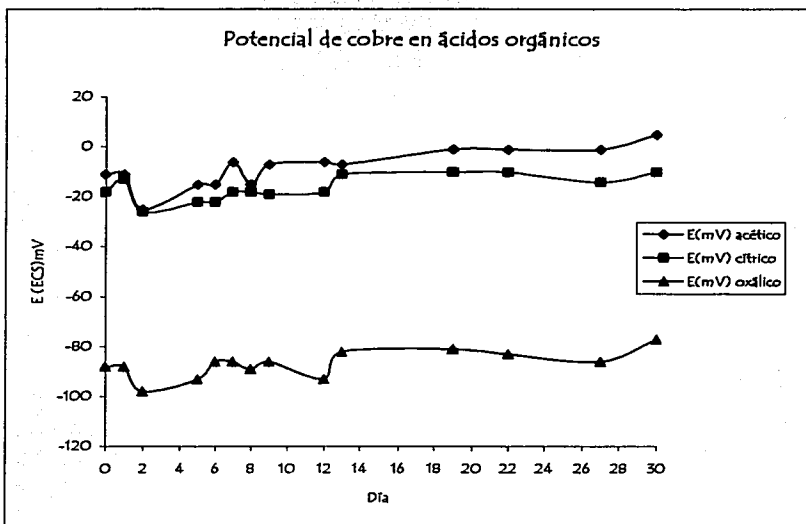
4.3 Resistencia de Polarización Rp.

En la figura 4.3.1 se muestra la tabla de potenciales medidos en cada medio y la gráfica correspondiente, en la cual se observa que para los tres medios en los primeros días hay una variación en el potencial y es hasta el día 14 que se vuelve casi constante. Tanto el acético como el cítrico siguen el mismo comportamiento y los potenciales son muy cercanos pero es importante resaltar que los potenciales para el oxálico son más negativos, por lo que se puede decir que el oxálico es el más agresivo con respecto a los otros dos, sin embargo, a potenciales más positivos es el único que permite que este se pueda pasivar.



Figura 4.3.1 Tabla de potenciales y gráfica de potencial vs. tiempo

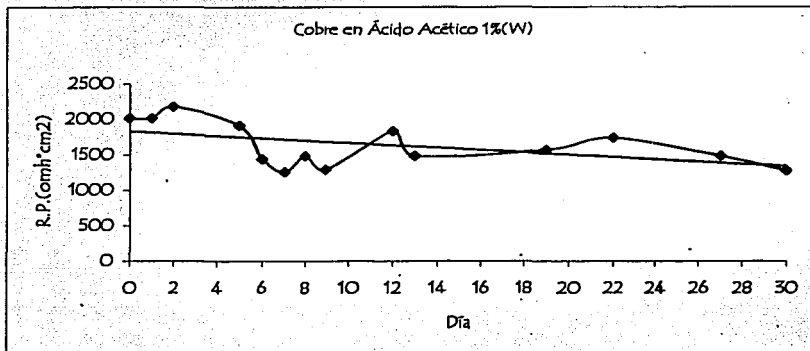
Día	E(mV vs. ECS) acético	E(mV vs. ECS) cítrico	E(mV vs. ECS) oxálico
0	-11	-18	-88
1	-11	-13	-88
2	-25	-26	-98
5	-15	-22	-93
6	-15	-22	-86
7	-6	-18	-86
8	-15	-18	-89
9	-7	-19	-86
12	-6	-18	-93
13	-7	-11	-82
19	-1	-10	-81
22	-1	-10	-83
27	-1	-14	-86
30	5	-10	-77





En la figura 4.3.2 se muestra la gráfica de la R_p contra tiempo para cobre en ácido acético, en la que se observa que después del día 14 la R_p tiende a disminuir, lo cual indica que la velocidad de corrosión va aumentando, aunque del día 6 al día 9 se tienen los valores más bajos de R_p que es en los que aumenta más la velocidad de corrosión.

Figura 4.3.2 Resistencia de Polarización de cobre en ácido acético.

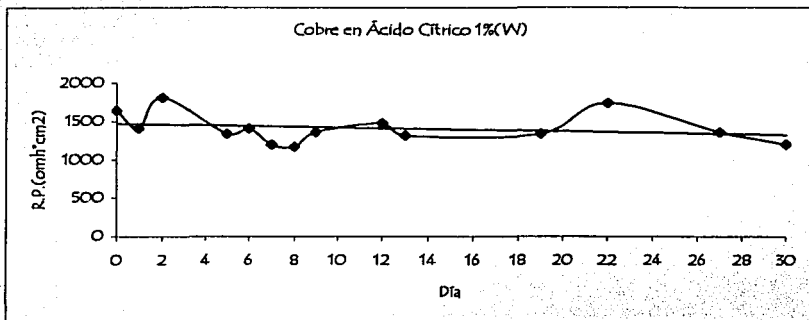


Estas variaciones en las mediciones de R_p son debidas a varios factores entre los cuales destacan las condiciones experimentales principalmente, ya que para todas las mediciones se pasaban las placas de un recipiente a otro, esto con la finalidad de que la solución en la que estaban inmersas no se contaminara al introducir el electrodo de referencia. Aunque se trató de tener cuidado en el manejo de los electrodos esto representa tener cierto error experimental.



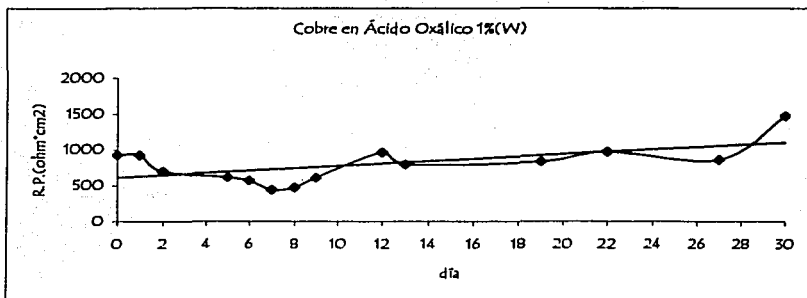
En la figura 4.3.3 se muestra la gráfica obtenida para la R_p de cobre en ácido cítrico en la que se observa una pronunciada variación de la R_p , pero a diferencia del acético, está tiene una tendencia a ser más constante y a ir disminuyendo también.

Figura 4.3.3 Resistencia de Polarización de cobre en ácido cítrico.



En la figura 4.3.4 se muestra la gráfica de la R_p de cobre en ácido oxálico en la que se observa un aumento casi constante en la R_p , por lo que se sigue una tendencia a disminuir la velocidad de corrosión.

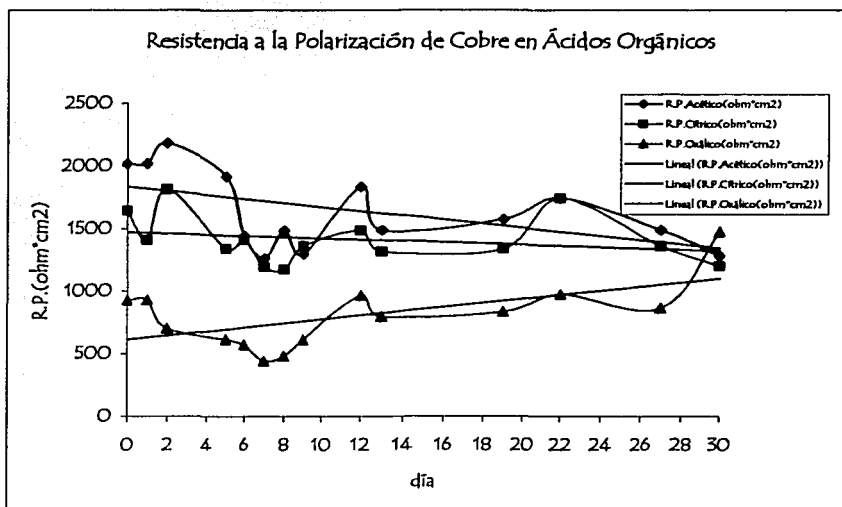
Figura 4.3.4 Resistencia de Polarización de cobre en ácido oxálico.





En la figura 4.3.5 Tabla de valores de R_p y la gráfica correspondiente.

Día	R_p Acético (ohm \cdot cm 2)	R_p Cítrico (ohm \cdot cm 2)	R_p Oxálico(ohm \cdot cm 2)
0	2019.2	1644	928
1	2019.2	1408.8	930.4
2	2184.8	1814.4	702.4
5	1917.6	1342.4	617.6
6	1444	1412	573.6
7	1264	1196.8	443.2
8	1484.8	1173.6	480.8
9	1296	1361.6	612
12	1836.8	1484	968.8
13	1487.2	1316.8	796.8
19	1575.2	1338.4	834.4
22	1742.4	1743.2	975.2
27	1489.6	1360	866.4
30	1279.2	1204	1476





En la figura 4.3.5 se muestra la tabla con los valores de la R_p para los tres diferentes medios y la gráfica donde se resumen las tres anteriores juntas. En esta gráfica se observa la línea de tendencia de la resistencia de polarización, en la que se observa que tanto el acético como el cítrico tienden a ir disminuyendo la R_p lo cual indica que la velocidad de corrosión va aumentando conforme pasa el tiempo, en cambio en el oxálico la R_p va aumentando y por consecuencia la velocidad de corrosión va disminuyendo. Esto es congruente ya que como se ve en las curvas de polarización el cobre en ácido oxálico se pasiva lo cual ayuda a que el metal no se siga corroyendo.



4.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

A continuación se presentan los resultados experimentales obtenidos por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para el cobre en ácidos orgánicos representados por los diagramas de Nyquist, Bode y Ángulo de Fase.

En la figura 4.4.1. Se muestran los diagramas correspondientes al cobre en ácido acético, realizados a dos placas de cobre sumergidas en este medio durante 14 días. Los dos diagramas son muy similares y siguen el mismo comportamiento lo cual indica la gran reproducibilidad de los ensayos.

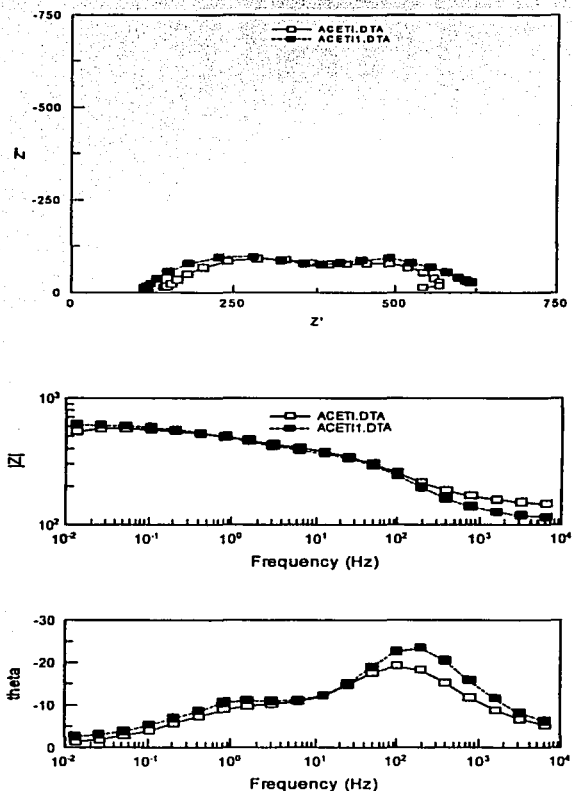
En el diagrama de Bode que consta de las dos gráficas, en una de ellas (frecuencia contra ángulo de fase) se observan claramente dos constantes de tiempo, una en frecuencias muy altas, de 10^4 hasta 10^1 Hz. y la otra de 10^0 hasta 10^{-2} Hz; en la segunda gráfica, módulo de la impedancia contra frecuencia, se observa un cambio de pendiente, lo cual justifica la presencia de las dos constantes de tiempo con el cambio de pendiente que hay en los valores antes mencionados de frecuencia.

En el diagrama de Nyquist se observa que el valor de la impedancia es de $600 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (diámetro de los dos semicírculos), comparando este valor con el obtenido por la técnica de polarización lineal (ver figura 4.3.2.) se ve que el valor de la impedancia es dos veces menor al de la R_p . Esta variación puede deberse al manejo de las placas, ya que para las mediciones de R_p las placas se sacaban cada vez que se realizaba la prueba lo que provocaba el rompimiento de la película formada y en la medición de la impedancia las placas se dejaron inmersas los 14 días hasta que se realizó la prueba.



Dado que la R_p medida por Impedancia es menor a la R_p medida por polarización lineal, cabe pensar que esta diferencia de valores es debida a que la R_p (de polarización lineal) está considerando alguna contribución de tipo resistivo en el sistema que sin embargo la impedancia alcanza a discriminar.

Figura 4.4.1 Cobre en ácido acético





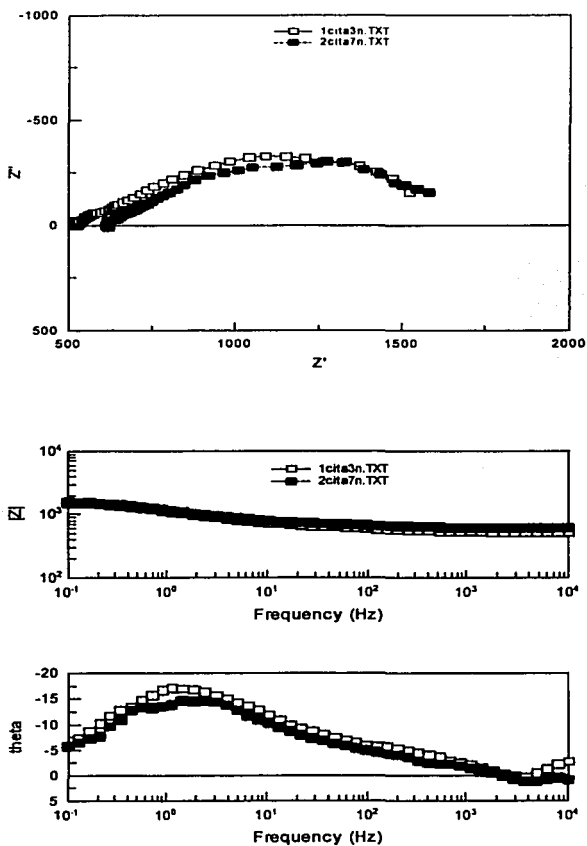
En la figura 4.4.2. se muestran los diagramas correspondientes al cobre en ácido cítrico realizadas a dos placas sumergidas en este medio durante 14 días. Al igual que el caso anterior los dos diagramas son muy similares, es decir, tienden a seguir el mismo comportamiento lo cual indica la reproducibilidad en ambos ensayos.

En el diagrama de Bode representado por la gráfica de ángulo de fase se contra frecuencia observa claramente una constante de tiempo en bajas frecuencias, de 10^1 a 10^{-1} Hz. (donde se observa un máximo); lo cual se justifica con la gráfica de módulo de la impedancia contra frecuencia, el donde se observa un cambio de pendiente en este mismo intervalo de frecuencias. A frecuencias muy altas de 10^4 Hz. se alcanza a distinguir un mínimo en la gráfica de frecuencia contra ángulo de fase que indica que probablemente este ocurriendo otro tipo de proceso.

En el diagrama de Nyquist se observa que el valor de la impedancia es aproximadamente de $1500 \Omega \cdot \text{cm}^2$. comparando la R_p de impedancia con la R_p de polarización lineal (ver figura 4.3.2.) se observa que la R_p de impedancia es mayor, por lo que, la velocidad de corrosión es menor, esto muestra el hecho de que la inmersión continua favorece la formación de películas mecánicamente más estables, es decir, menos débiles.



Figura 4.4.2. Cobre en ácido cítrico





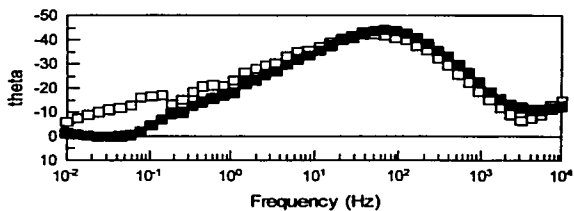
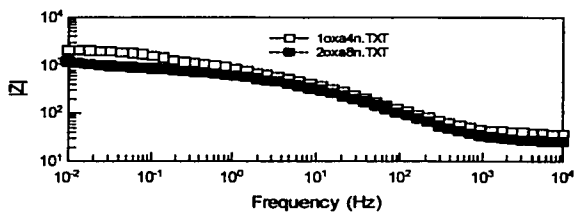
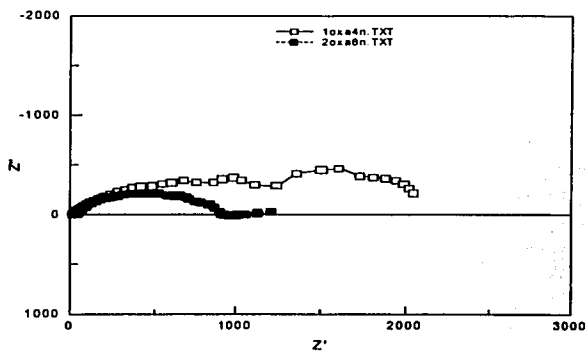
En la figura 4.4.3. se muestran los diagramas correspondientes al cobre en ácido oxálico con las mismas condiciones que las dos anteriores. En la gráfica ángulo de fase contra frecuencia se observan claramente dos constantes de tiempo, una de ellas a altas frecuencias entre 10^3 y 10^1 Hz. Y otra en frecuencias bajas en el intervalo de 10^{-1} y 10^{-2} Hz.

Sin embargo en el diagrama de Nyquist se observa una diferencia entre ambas. tomando el valor de la impedancia del segundo ensayo este valor es aproximadamente de $1300 \Omega \cdot \text{cm}^2$, comparando este valor con el de la R_p de polarización lineal (figura 4.3.4) se observa que los valores son muy cercanos, esto indica la estabilidad de la película formada por el cobre en ácido oxálico, ya que es mecánicamente más fuerte que las formadas en los dos ácidos anteriores. Cabe señalar que aunque se observe un solo semicírculo en el diagrama, puede ser que en realidad estén ocurriendo dos procesos que no se alcanzan a distinguir.

Esto se justifica con las curvas de polarización del cobre en ácido oxálico donde se observa que el cobre en este medio se pasiva formando una película protectora que evita la corrosión del mismo.



Figura 4.4.3 Cobre en ácido oxálico



CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

*Es mucho más importante
la imaginación que el
conocimiento.
A. Einstein.*



Conclusiones

- ❖ En la evaluación del cobre en ácidos orgánicos, para la técnica de pérdida de peso la mayor velocidad de corrosión obtenida es la del ácido acético seguida del cítrico y por último el oxálico.
- ❖ En los tres ácidos orgánicos el cobre forma productos de corrosión, en el acético y cítrico son películas muy delgadas e inestables, que no soportan ninguna sollicitación mecánica.
- ❖ El cobre se pasiva en ácido oxálico formando una pátina color azul claro, muy estable.
- ❖ La estabilización del potencial de corrosión en los tres ácidos se da a partir de 14 días de inmersión.
- ❖ Los resultados obtenidos para la polarización lineal bajo las condiciones experimentales utilizadas indican que las películas formadas en el ácido acético y el cítrico son muy inestables y se desprenden fácilmente.
- ❖ Los valores de R_p medidos por polarización lineal y los obtenidos por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica son diferentes. Esta diferencia parece ser indicativa de la estabilidad de tipo mecánico de la película formada, ya que en el manejo experimental de las placas en la técnica de polarización lineal se tienen problemas para que se lleve a cabo el crecimiento de la película protectora.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFÍA

*Es muy agradable ser
importante, pero es más
importante ser
agradable.*



Referencias Bibliográficas

1. W. López González, P. Rodríguez López, J. Ávila Mendoza, J. Genescá Longueras, "Tres Métodos para Evaluar una Velocidad de Corrosión", Facultad de Química, UNAM, pp. 21-35.
2. J.M.O. Bockris, "Electroquímica Moderna", Vol. 2, Editorial Reverté, Barcelona 1980.
3. WWW.codelcochile.com
4. WWW.procobremexico.com
5. A.K. Biswas y W.G. Davenport, "El cobre. Metalurgia Extractiva", 1993.
6. Metals Handbook, 9th Edition, ASM, Volumen 13 Corrosion, pp. 610-640.
7. Metals Handbook, 9th Edition, ASM, Volumen 9 Metallography and Microstructures, pp. 399-401.
8. Copper, "The Science and Technology of the metal, Its Alloys and Compounds", Editorial Allison Butts, Department of Metallurgical Engineering Lehigh University Bethlehem, Pennsylvania, Cap. 1-6.
9. M. Rojas Ramírez, "Estudio monográfico sobre Pátinas de Cobre", Trabajo monográfico de Actualización, Facultad de Química, UNAM, 2000.
10. Norma ASTM G1 "Evaluations of Coupons- general mass loss and localized corrosion"
11. Norma ASTM G3-89 "Standard Practice for conventions applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing"
12. Norma ASTM G59 "Linear Polarization Resistance"
13. Norma ASTM G106 "Electrochemical Impedance Spectroscopy"
14. D.C. Silverman, "Primer on the AC Impedance Technique", Monsanto Chemical Company, St. Louis Missouri, pp. 73-79.
15. E. Rivera González, "Electricidad Básica", Editorial Mc Graw Hill-Interamericana, México 1980.
16. J. Genescá Ll. Apuntes de la Asignatura "Corrosión", Facultad de Química, UNAM, 2000.
17. A. López Delgado, E. Cano y JM Bastidas, "A Laboratory Study of the Effect of acetic acid on atmospheric copper corrosion", *Journal Electrochemistry Soc.* 145, 12 (1998).
18. TE. Graedel, C Mc Crory-joy y JP Franey, *Journal Electrochemistry Soc.* 133, 44 (1986).

APÉNDICE

*Creerlo todo, o dudarlo todo, es
negarse a pensar.*



Propiedades de los ácidos orgánicos

Ácido	Fórmula	Peso Molecular(g/mol)	Estado
Acético	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	60.05	Líquido
Cítrico	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	210.15	Sal
Oxálico	$\text{HOCOCOOH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	126.07	Sal

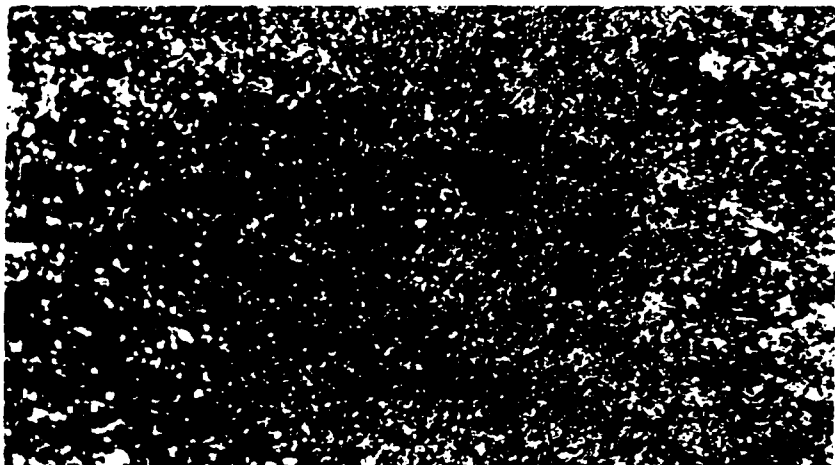
Preparación de Soluciones al 1% en peso(método volumétrico).

Antes de comenzar todas las pruebas se realizó un estudio sobre la variación del pH en los ácidos, midiendo éste cada dos horas durante un día(8 horas) y después cada tercer día durante una semana, durante este tiempo no hubo variación drástica en el valor del pH que en los tres casos se encontraba entre 0 y 1.

A continuación se muestran las fotografías de las placas de cobre después de un mes de inmersión en los tres ácidos ensayados.



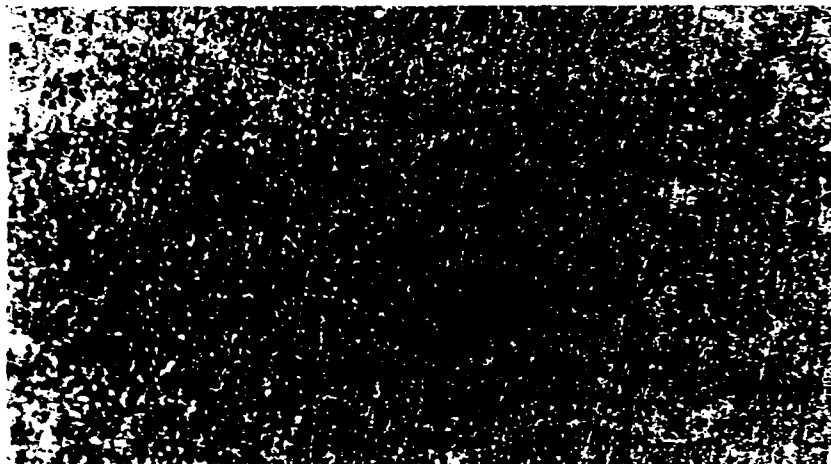
Fotografía 1. Placa de cobre en ácido acético.
Alambre-placa.



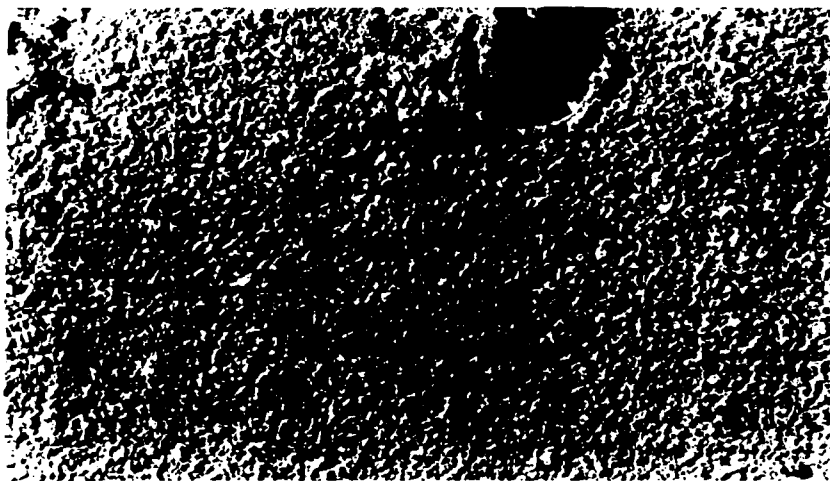
Fotografía 2 Placa de cobre en ácido acético.
Superficie corroída con parte del producto de corrosión.



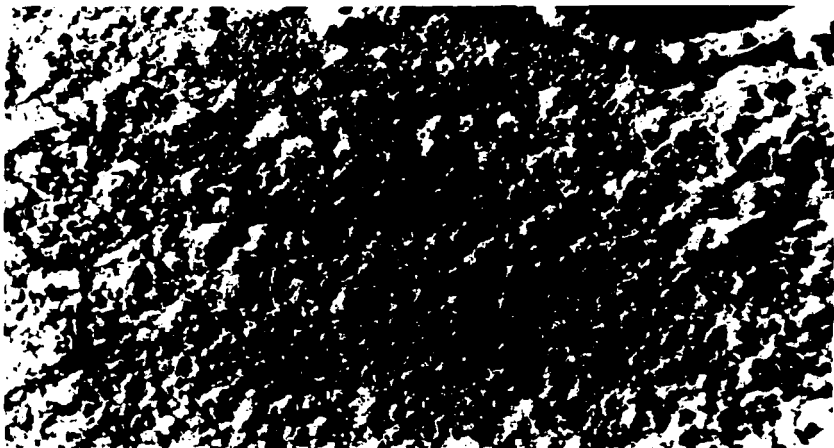
Fotografía 3 Placa de cobre en ácido cítrico
Alambre-placa



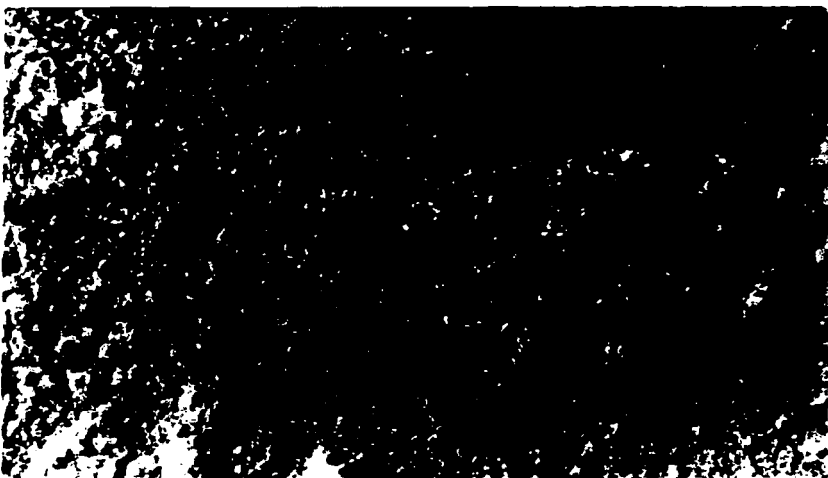
Fotografía 4 Placa de cobre en ácido cítrico.
Superficie corroída con parte del producto de corrosión.



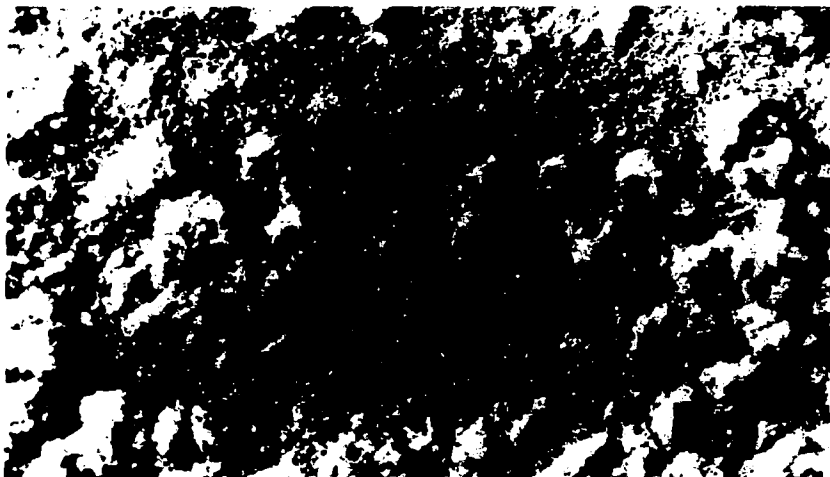
Fotografía 5 Placa de cobre en ácido oxálico.
Alambre-placa y pátina formada.



Fotografia 6 Placa de cobre en ácido oxálico.
Alambre-placa con un mayor aumento.



Fotografia 7 Placa de cobre en ácido oxálico
Superficie corroída debajo de la pátina formada



Fotografia 8 Placa de cobre em ácido oxálico
Aspecto de la pátina formada.