



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MÉXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

***“EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL  
COBRE PARA LA PRODUCCIÓN DE  
PÁTINAS ARTIFICIALES “***

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
*INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA***

**PRESENTA**

***IVETTE ALVARADO RAMÍREZ***



**MÉXICO, D.F.**

**2006**



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: Juan Genescá Llongueras  
Vocal: Francisco Javier Rodríguez Gómez  
Secretario: José Hernández Espinosa  
1er. Suplente: Vianey Torres Mendoza  
2<sup>o</sup>. Suplente: Edgar Onofre Bustamante

Sitio en donde se desarrolló el tema:

**Laboratorio de Corrosión del Departamento de Ingeniería Metalúrgica**

---

Dr. Francisco Javier Rodríguez

Asesor

---

I.QM. Ma. Lizbeth Pérez Fernández

Supervisor Técnico

---

Ivette Alvarado Ramírez

Sustentante

## *AGRADECIMIENTOS*

*A Dios, por todas las dichas y las cosas buenas, por todo lo que me haz dado gracias.*

*A la familia Chávez, por su apoyo y por dejarme ser parte de su maravillosa familia.*

*A la señora Modesta, por el gran apoyo que nos ha brindado a mi esposo y a mi para realizar nuestros sueños.*

*A Gaby, Ruth y Claus, por el apoyo, consejos, pero sobre todo por su amistad, por todos los buenos ratos y por que a pesar de todo supimos mantenernos firmes y triunfar en esta área de hombres.*

*A mis amigas Ileana, Andrea, Nancy, Magda y Luz, por escucharme, apoyarme por que a pesaar de ser de carreras diferentes y distanciadas jamas nos olvidamos. A Nancy por soportarme todas las travesuras que te hize, ya sabes que te aprecio.*

*A todas aquellos amigos y personas maravillosas que conoci en esta hermosa etapa de mi vida, a las y los metaleros.*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitirme formar parte de su historia, por todo lo que esta hermosa universidad nos brinda.*

*A los profesores del área de ingeniería metalúrgica, por su disposición para enseñarnos, orientarnos y ayudarnos, por todas las enseñanzas, por que de ustedes aprendí a amar la Ingeniería Metalúrgica.*

*A los sinodales por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo.*

*Al Dr. Francisco Rodríguez, al Dr. Onofre y a la maestra Lizbeth por su apoyo y sus consejos.*

*Al proyecto PAPIIT por el apoyo económico.*

## DEDICATORIAS

*A ti, Teresita, mi madre linda por todo el apoyo que me has brindado, por estar siempre apoyándome, a ti debo lo que hoy soy sin tu esfuerzo, amor y paciencia no hubiera alcanzado mis sueños. Te amo mami.*

*A mi padre †, Abraham, donde quiera que te encuentres siempre te llevo presente.*

*A mis hermanas, Rosa y Verónica, por su apoyo y por su comprensión, por acompañarme en este largo camino, por que son las mejores hermanas, por que hemos compartido alegrías, tristezas, llanto, y momentos muy difíciles, por que juntas superamos los obstáculos y por que jamás nos rendimos ante los problemas. Las quiero.*

*A la luz de mi vida, a la alegría de mis días, a ti mi pequeño Uriel, porque una sonrisa tuya, un abrazo y la palabra mamá hacen de un día común una jornada maravillosa.*

*A mi esposo Miguel Chávez, por su apoyo, paciencia, por sus enseñanzas, por todo mi vida, te amo.*

*A mi gordis preciosa, por ser la nena más hermosa y alegre, mi sobrina Ixchell, te quiero bonita.*

*Ivette Alvarado Ramírez*

# CONTENIDO

<b>OBJETIVO</b>	ii
<b>INTRODUCCIÓN</b>	iii
<b>CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO</b>	1
1.1 El cobre	2
1.1.1 Propiedades y usos del cobre	2
1.1.2 Aleaciones de cobre	3
1.1.2.1 Latones	4
1.1.2.2 Bronces	4
1.1.2.3 Aleaciones cobre-níquel	5
1.1.3 Minerales de cobre	6
1.1.4 Formas de obtención del cobre metálico	8
1.1.4.1 Producción de cobre a partir de óxidos	9
1.1.4.2 Producción de cobre a partir de sulfuros	11
1.2 La corrosión	14
1.2.1 ¿Qué es la corrosión?	14
1.2.2 Corrosión del cobre	14
1.2.2.1 Corrosión del cobre en medio acuoso	16
1.2.2.2 Corrosión del cobre por gases	18
1.2.3 Factores que influyen en la corrosión atmosférica del cobre	19
1.2.3.1 Tipos de atmósferas	20
1.2.3.2 Factores climáticos	20
1.2.3.3 Factores químicos	23
1.3 Pátinas	27
1.3.1 ¿Qué son las pátinas?	27
1.3.2 Tipos de pátinas	27
1.3.2.1 Pátinas naturales	28
1.3.2.2 Pátinas artificiales	29
1.3.2.1 Pátinas de cobre	30
1.3.2.3.1 Óxidos	35
1.3.2.3.2 Sulfatos	36
1.3.2.3.3 Sulfuros	37
1.3.2.3.4 Cloruros	37
1.3.2.3.5 Carbonatos	38
1.3.2.3.6 Otros constituyente	39
1.4 Técnicas de evaluación electroquímicas	40
1.4.1 Resistencia a la polarización ( $R_p$ )	40
1.4.2 Extrapolación de Tafel	43
<b>CAPÍTULO 2. TÉCNICA EXPERIMENTAL</b>	46
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS</b>	50
<b>CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>	56
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES</b>	64
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	66

## INTRODUCCIÓN

El cobre es un metal que se ha caracterizado por sus muchas aplicaciones en las sociedades antiguas y modernas; debido a su durabilidad y a su gran resistencia a la corrosión, puede verse en joyas y estatuas, en tuberías, como material de construcción, en la electrónica y en muchos otros artefactos industriales.

El cobre se ha vuelto un importante metal industrial ubicándose en tercer lugar en volumen de producción, tras el acero y el aluminio [15].

Expuesto a la atmósfera por largos periodos de tiempo, el cobre forma capas delgadas de producto de corrosión, por lo general de color verde - parduzco o azul verdoso. A esta capa se le conoce como pátina, que en su forma más estable consiste de sulfato de cobre básico  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ , que actúa como una capa que protege al metal del ambiente [10, 24].

Se considera que la pátina brinda un aspecto estético y agradable a las esculturas y monumentos arquitectónicos. Una vez que la pátina se ha establecido en el objeto, tiende a ser muy estable y se vuelve parte permanente de éste [10].

Debido a que la formación de estas pátinas naturales toma varios años, las mismas constituyen indicadores indirectos de la antigüedad de los objetos, así como fuentes de información arqueológica.

A las pátinas se les otorga un valor especial ya que se consideran parte de la historia de un monumento y también se toma en cuenta su papel como cubiertas protectoras [18].

## OBJETIVOS

- ♣ Evaluar el comportamiento electroquímico del cobre en diferentes electrolitos
- ♣ Obtener pátinas de cobre a partir de ocho diferentes agentes agresivos
- ♣ Con los resultados experimentales obtenidos, determinar cuál de las pátinas de cobre, formadas a partir de los ocho diferentes electrolitos, es más estable y protectora.



## 1.1 EL COBRE

El cobre es uno de los metales que ha sido utilizado durante varios siglos, por su importante papel en el desarrollo de la civilización, debido a sus propiedades mecánicas; es un metal que puede ser reciclado para seguir siendo utilizado en forma indefinida; es posible que el 85% de todo el cobre extraído se encuentre aún en uso <sup>[15]</sup>.

El mundo industrializado consume entre 10 y 20 kilos de cobre por persona, diez veces más que el mundo en desarrollo. <sup>[15]</sup>

### 1.1.1 PROPIEDADES Y USOS DEL COBRE

#### Propiedades

El cobre de apariencia metálica y color pardo rojizo; posee una combinación de propiedades físicas que han sido utilizadas en múltiples aplicaciones desde la antigüedad. El cobre puro es dúctil y suave, así como difícil de maquinar, también tiene una capacidad casi ilimitada para ser trabajado en frío. Posee una elevada conductividad térmica y eléctrica, esta última sólo superada por la plata; esta propiedad se ve muy afectada con la presencia de impurezas. Además es altamente resistente a la corrosión en diversos ambientes incluyendo el atmosférico, agua de mar y algunos químicos industriales. Las propiedades de resistencia mecánica y a la corrosión del cobre se pueden mejorar mediante aleantes <sup>[4]</sup>, algunos de importancia para la corrosión se mencionan en el punto 1.1.2.

#### Usos

El cobre es de gran utilidad en la generación y transmisión de energía; cables y alambres de todos los grosores y tipos se utilizan para conducir la electricidad desde las grandes plantas elaboradoras hasta la más pequeña instalación doméstica, pasando por la cablería de los automóviles, de las computadoras o de sistemas de telecomunicaciones. Tiene un mercado prácticamente sin competencia para el cableado residencial y las líneas subterráneas de energía. Los usos del cobre más difíciles de sustituir pueden ser los

motores y la electrónica. Las inversiones en producción y distribución de energía y sistemas telefónicos han dado un impulso decisivo al consumo de cobre.

El cobre también tiene aplicaciones no eléctricas, que incluyen máquinas y partes industriales, equipos domésticos y comerciales de refrigeración y maquinaria agrícola. Sus usos en la construcción incluyen instalaciones sanitarias de gas y desagüe de aguas, instalaciones eléctricas y usos arquitectónicos en cubiertas y revestimientos. Otros usos del cobre incluyen pigmentos químicos inorgánicos, joyas, artículos decorativos, etc. El cobre químico es usado en la agricultura, medicina, purificación de agua y en preservadores de madera.

Son cientos de aplicaciones concretas del cobre. Como metal servicial que es, circula en forma de moneda, de corchetes y tornillos, está en los fertilizantes y pesticidas, luce radiante en bronce y latones de todo tipo <sup>[15]</sup>.

### 1.1.2 ALEACIONES DE COBRE

Para incrementar la resistencia y las propiedades mecánicas del cobre en general, éste es aleado con otros elementos tales como el zinc, aluminio, níquel, estaño, silicio y otros. Hay varias familias de aleaciones como las que se muestran en la tabla 1.1 <sup>[13]</sup>.

*Tabla 1.1 Aleaciones de cobre*

Principal elemento aleante	Familia de aleación
Zinc	Latones
Estaño, aluminio o silicio	Bronces
Níquel	Cuproníqueles

Hay otras familias de aleaciones, pero son de poca importancia en el campo de la resistencia a la corrosión y no serán discutidas.

### 1.1.2.1 LATONES

Los latones son aleaciones que contienen zinc como principal elemento aleante, otros elementos aleantes son plomo, estaño y aluminio. El contenido de zinc va en proporciones normalmente de 0.5% hasta 45%. Variando el contenido de dicho elemento los latones cambian sus características y consecuentemente varían sus aplicaciones.

El latón es blando, fácil de torneear, grabar y fundir. Es altamente resistente al ambiente salino, por lo cual se emplea para accesorios en la construcción de barcos.

A continuación se presenta una relación de los latones más utilizados en época actual <sup>[19]</sup>:

- Latón rojo (Cu 85% y Zn 15%)
- Latón para cartuchos 70-30 (Cu 70% y Zn 30%)
- Latón fino (Cu 66% y Zn 34%)
- Metal Muntz o metal amarillo (Cu 60% y Zn 40%)
- Latón de corte libre (Cu 60%- 64%, Pb 2%- 3.75% y el resto de Zn)
- Latón naval plomoso (Cu 59% -63%, Sn 0.5% - 1%, Pb 1.5% y el resto de Zn)

Los tipos de latones más importantes son la tumbaga (10-20% de Zn), el latón para chapas (45% de Zn), el latón para tornillos (40% de Zn), el latón de soldadura (50% de Zn).

### 1.1.2.2 BRONCES

Se entienden por bronce en general las aleaciones cobre y estaño, el contenido va desde 1% hasta el 32% de estaño. El fósforo está siempre presente en pequeñas cantidades aun cuando el estaño sea el principal elemento aleante. El fósforo es usado como un oxidante y generalmente se encuentra en una concentración menor que el 0.5%.

Esta aleación data de antes de la Edad del Bronce y probablemente es la aleación más antigua conocida. Muchos de los artefactos producidos durante la edad de bronce aún existen. Artículos tales como campanas, estatuas, jarrones y espadas han sobrevivido cientos de años a la exposición de una gran variedad de ambientes.

Los griegos y los romanos añadieron zinc, plomo y plata a las aleaciones de bronce para usarlas en herramientas, armas, monedas y objetos de arte. El zinc, el plomo y otros metales se encuentran ocasionalmente en el bronce que se fabrica hoy en día.

Dependiendo de los porcentajes de estaño, se obtienen bronce de distintas propiedades. Con un 5-10% de estaño se genera un bronce de máxima dureza; el bronce que contiene entre 17-20% de estaño tiene alta calidad de sonido, ideal para la elaboración de campanas, y sobre un 27%, una óptima propiedad de pulido y reflexión. En la actualidad, las aleaciones de bronce se usan en la fabricación de bujes, cojinetes y descansos, entre otras piezas de maquinaria pesada y como resortes en aplicaciones eléctricas.

Existe una gran variedad de bronce entre los cuales tenemos <sup>[19]</sup>:

- Bronces fosforados (0.02% a 0.5% de P)
- Bronces al silicio (2.5% a 4% de Si)
- Bronces al aluminio
- Bronces al manganeso
- Bronces para cañón

Los bronce son más resistentes que los latones y tienen gran resistencia a la corrosión. Generalmente se aplican cuando se requiere elevada resistencia a la corrosión y buena resistencia a la tracción.

### **1.1.2.3 ALEACIONES COBRE - NÍQUEL**

Las aleaciones cobre - níquel mejor conocidas como cuproníqueles tienen como principal elemento aleante al níquel. De todas las aleaciones de cobre, los cuproníqueles son las más resistentes a la corrosión por esfuerzos en ambientes amoniacales. Estas aleaciones no encuentran muchas aplicaciones en la resistencia a la corrosión atmosférica debido a sus costos. Éstas son más apropiadas para atmósferas marinas <sup>[20,21]</sup>.

### 1.1.3 MINERALES DE COBRE

Los principales minerales, mostrados en la tabla 1.2, de donde se extrae cobre se encuentran en concentraciones pequeñas en las menas actuales y es raro encontrar un depósito que promedie más del 3% de cobre. Las menas de cobre que contienen hasta un 0.75% provienen de minas subterráneas, mientras que las menas que contienen hasta un 0.5% se explotan a cielo abierto.

Los minerales de cobre se presentan en la naturaleza en combinación con varias clases de materiales <sup>[19]</sup>:

- Óxidos de la ganga que no tiene valor comercial.
- Sulfuros de hierro (pirita  $\text{FeS}_2$  y pirrotita  $\text{FeS}$ ) sin valor comercial significativo.
- Otros sulfuros metálicos básicos, de zinc, níquel y plomo principalmente, que sí poseen valor comercial.
- Metales preciosos, oro, plata y otros metales del grupo del platino, que valen la pena recuperar durante los procesos de extracción y refinación.

Tabla 1.2 Principales minerales de cobre <sup>[19]</sup>

<b>SULFUROS</b>				
<i>Mineral</i>	<i>Fórmula</i>	<i>% en metal</i>	<i>Densidad relativa</i>	<i>Asociación</i>
Calcopirita	CuFeS <sub>2</sub>	34.6	4.1-4.3	Principal mena mineral, se encuentra más frecuentemente en vetas con otros sulfuros.
Calcocita	Cu <sub>2</sub> S	79.8	5.5-5.8	Asociada frecuentemente con cuprita y cobre nativo
Bornita	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	63.3	4.9-5.4	Asociada con calcopirita y calcocitas en las vetas
Covelita	CuS	66.5	4.6	Algunas veces aparece como sulfuro primario en las vetas, pero más comúnmente como sulfuro secundario con la calcopirita, calcocita y bornita
<b>ÓXIDOS</b>				
<i>Mineral</i>	<i>Fórmula</i>	<i>% en metal</i>	<i>Densidad relativa</i>	<i>Asociación</i>
Malaquita	CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub>	57.5	4.0	Azurita, cobre nativo y cuprita.
Azurita	2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub>	55	3.8-3.9	Ocurre en zona oxidada; no difundida como malaquita.
Cuprita	Cu <sub>2</sub> O	88.8	5.9-6.2	Oxidada en los depósitos con malaquita, azurita y calcocita.
Crisocola	CuSiO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	36.2		

### 1.1.4 FORMAS DE OBTENCIÓN DEL COBRE METÁLICO

La dispersión con que aparece el cobre hace necesario someter los minerales extraídos a procesos productivos con la finalidad de obtener un metal puro [1].

En el principio de la historia del cobre los seres humanos lo encontraron en estado natural, y lo adaptaron para diversos usos con simples técnicas de calentamiento y martilleo.

Posteriormente, las primeras metalurgias permitieron trabajar vetas de alta pureza donde obtenían minerales como la malaquita (carbonato de cobre), que sometida a un proceso de fundición simple permitía obtener pepitas de cobre puro.

Pero a medida que progresaba la civilización también comenzaron a agotarse los minerales con alta ley de cobre, y los procesos metalúrgicos desarrollados durante milenios para obtener el metal debieron ser reemplazados paulatinamente por nuevas técnicas para el manejo del mineral.

La alta demanda generada a partir de la Revolución Industrial fue un estímulo para la búsqueda de tecnologías que permitieran aprovechar los yacimientos con baja ley en los cuales el metal está esparcido en grandes áreas y mezclado con gran cantidad de componentes y roca estéril, como los que se explotan en la actualidad.

El cobre está presente en la corteza terrestre principalmente en forma de minerales sulfurados como la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) y calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). La ley o concentración de estos minerales en un mineral es baja, las menas más comunes contienen de 0.5% (minas a cielo abierto) hasta 1 a 2% de cobre (en minas subterráneas). El cobre también se presenta, pero en menor concentración, en forma de minerales con oxígeno (carbonatos, óxidos, silicatos y sulfatos) [7].

El cobre aparece vinculado en su mayor parte a minerales sulfurados, aunque también se lo encuentra asociado a minerales oxidados. Estos dos tipos de mineral requieren de procesos productivos diferentes, pero en ambos casos el punto de partida es el mismo: la extracción del material desde las minas a tajo abierto o subterráneas, lo que requiere la fragmentación y el transporte del material identificado por estudios geológicos realizados en la etapa previa de exploración [7].

### 1.1.4.1 PRODUCCIÓN DE COBRE A PARTIR DE ÓXIDOS

El mineral extraído pasa en primer lugar por un proceso de molienda. En el caso de los minerales oxidados el proceso productivo implica someter el material a una solución de lixiviación, que producirá soluciones de sulfato de cobre, las cuales son sometidas a un proceso de extracción con solventes y posteriormente a un sistema de electro obtención cuyo resultado final son los cátodos de cobre con 99,99 por ciento de pureza [1,4].

#### Lixiviación en Pilas

Permite obtener el cobre de los minerales oxidados que lo contienen, aplicando una disolución de ácido sulfúrico y agua. Este proceso se basa en que los minerales oxidados son sensibles al ataque de soluciones ácidas [2].

A través del sistema de riego por goteo y de los aspersores, se vierte lentamente una solución ácida de agua con ácido sulfúrico en la superficie de las pilas. Esta solución se infiltra en la pila hasta su base, actuando rápidamente. La solución disuelve el cobre contenido en los minerales oxidados, formando una solución de sulfato de cobre, la que es recogida por el sistema de drenaje, y llevada fuera del sector de las pilas en canaletas impermeabilizadas.

De la lixiviación se obtienen soluciones de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) con concentraciones de hasta  $9 \text{ gL}^{-1}$  (gpl) denominadas PLS que son llevadas a diversos estanques donde se limpian eliminándose las partículas sólidas que pudieran haber sido arrastradas. Estas soluciones de sulfato de cobre limpias son llevadas a planta de extracción por solvente [7].

### **Extracción por Solvente (sx)**

En esta etapa la solución que viene de las pilas de lixiviación, se libera de impurezas y se concentra su contenido de cobre, pasando de 9 gL<sup>-1</sup> a 45 gL<sup>-1</sup>, mediante una extracción iónica.

Para extraer el cobre de la solución PLS, ésta se mezcla con una solución de parafina y resina orgánica. La resina de esta solución captura los iones de cobre (Cu<sup>+2</sup>) en forma selectiva. De esta reacción se obtiene por un lado un complejo resina-cobre y por otro una solución empobrecida en cobre que se denomina refino, la que se reutiliza en el proceso de lixiviación y se recupera en las soluciones que se obtienen del proceso. El compuesto de resina-cobre es tratado en forma independiente con una solución electrolito rica en ácido, que provoca la descarga del cobre desde la resina hacia el electrolito (solución), mejorando la concentración del cobre en esta solución hasta llegar a 45 gL<sup>-1</sup>. Esta es la solución que se lleva a la planta de electro obtención [7, 2].

### **Electro obtención (ew)**

En esta etapa se recupera el cobre disuelto en una solución concentrada de cobre.

La solución electrolítica que contiene el cobre en forma de sulfato de cobre (Cu SO<sub>4</sub>) es llevada a las celdas de electro obtención que son estanques rectangulares, que tienen dispuestas en su interior y sumergidas en solución, unas placas metálicas de aproximadamente 1 m<sup>2</sup> cada una.

Estas placas corresponden alternadamente a un ánodo y un cátodo. Los ánodos son placas de plomo que hacen las veces de polo positivo, ya que por éstos se introduce la corriente eléctrica, en tanto que los cátodos son placas de acero inoxidable, que corresponde al polo negativo, por donde sale la corriente [2].

Los iones, de cobre en solución, son atraídos por el cátodo (polo negativo), por lo que migran hacia éste, donde son adsorbidos en la superficie.

Una vez transcurridos seis a siete días en este proceso de electro obtención, se produce la cosecha de cátodos. En este tiempo se ha depositado cobre con una pureza de 99.99% en

ambas caras del cátodo con un espesor de 3 a 4 cm., lo que proporciona un peso total de 70 a 80 Kg. por cátodo.

#### **1.1.4.2 PRODUCCIÓN DE COBRE A PARTIR DE SULFUROS**

Después de que el material es triturado y molido es trasladado a las celdas de flotación para añadirle reactivos [1, 4].

Los valores del cobre se envían a un espesador de donde salen los concentrados con un 30% de cobre, los cuales se filtran y se secan hasta obtener un material con 9% de humedad. De esta manera quedan listos para enviarse a la planta de fundición

Este proceso se ilustra en la figura 1.1 [2].

#### **Fundición**

Los concentrados se llevan por medio de bandas a unos silos. Aquí adquieren la sílice necesaria y son conducidos después al secador instantáneo donde se reduce la humedad al 0.2%. Este concentrado seco, junto con los fundentes y aire enriquecido y precalentado (200°C) pasan por medio de alimentadores de rastras que los introducen a un horno de fusión instantáneo. Las partículas del concentrado se funden y caen en la cámara de sedimentación del horno, donde forman dos capas de material fundido: la Mata y la Escoria. La mata es una composición de Sulfuro de Cobre y Sulfuro de Hierro con 60% de cobre [2].

La escoria, con 1.7% de cobre, flota en la superficie de la mata de donde se retira y se conduce a los hornos eléctricos para extraer la mayor parte del cobre residual y recuperarlo en forma de mata. Periódicamente, la mata se extrae de los hornos por medio de orificios, descargándola en ollas (crisoles) que son transportadas por grúas de puente hasta los convertidores [2, 4].

Una vez que se haya vaciado la mata en los convertidores, se inyecta aire que al entrar en contacto con el azufre produce bióxido de azufre. El producto final de esta operación en el convertidor es un cobre con una pureza de 98.5%. Del convertidor, el cobre es transferido a

uno de los hornos de afino, en donde se inyecta aire cuidadosamente regulado, oxidando cualquier partícula de azufre. Posteriormente se inyecta gas propano que elimina el oxígeno del cobre con un 99.5% de pureza, listo para ser moldeado [2].

Cuando una carga de cobre anódico alcanza la pureza requerida, el horno es inclinado y en cantidades exactas se vierte el cobre en uno de los moldes de ánodos de la rueda de moldeo

### **Refinación**

Los ánodos recibidos de la planta de fundición son colocados en las celdas electrolíticas, las cuales contienen a su vez cátodos blancos de acero inoxidable.

Se hace circular electrolito conteniendo ácido sulfúrico y cobre, con lo que el cobre de los ánodos se disuelve electroquímicamente y se deposita en los cátodos, efectuándose así la refinación del cobre hasta un 99.999% de pureza. Las impurezas de los ánodos se precipitan en las celdas en forma de lodos anódicos que contienen, además de las impurezas, los metales preciosos [2].

Figura 1.1. Producción de cobre. Fuente codelco (www.codelco.com)



## 1.2 LA CORROSION

### 1.2.1 ¿QUÉ ES LA CORROSIÓN?

Se entiende por corrosión la reacción de un metal o una aleación con el medio ambiente, teniendo como consecuencia su deterioro o destrucción. A causa de este fenómeno los metales pierden su estado elemental y retornan al estado combinado (formando los minerales, como óxidos, sulfuros, carbonatos, hidróxidos, etc.) de origen. Los componentes químicos de los productos de corrosión algunas veces constituyen la misma composición química de los minerales <sup>[3]</sup>.

Los metales en general, salvo los metales nobles, se encuentran en estado natural combinados con otros elementos químicos formando minerales. Para obtener los metales en estado puro, se recurre a la extracción a partir de sus minerales (como se vio en la parte 1.1.4) lo que en muchos casos requiere de un gran aporte energético. La tendencia de los metales a volver a su estado natural de óxido metálico es más fuerte, en cuanto mayor es la energía necesaria para extraer el metal del mineral <sup>[14]</sup>.

### 1.2.2 CORROSIÓN DEL COBRE

El comportamiento de corrosión del cobre generalmente obedece una ley parabólica <sup>[21]</sup>.

Que está dada por la ecuación <sup>[14]</sup>:

$$M^2 = kt$$

Donde  $M$  es el incremento de masa,  $k$  es una constante y  $t$  es el tiempo de exposición. Por lo tanto la velocidad de corrosión promedio decrece con el incremento del tiempo. Este comportamiento se debe a que la superficie del cobre es cubierta por sales básicas de cobre que gradualmente y desde el momento de su aparición harán que la velocidad de corrosión alcance un valor constante. Por lo tanto, el comportamiento de corrosión del cobre en una atmósfera natural es decidido por la velocidad de corrosión en el tiempo inicial de exposición <sup>[14]</sup>.

La velocidad de corrosión inicial depende de las condiciones atmosféricas. Como son el tiempo de humedad y los tipos y cantidad de contaminantes [21].

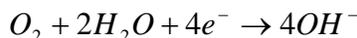
El cobre es más noble que el hidrógeno en la serie de fuerza electromotriz y termodinámicamente estable, no tiende a corroerse en agua y en ácidos no oxidantes libres de oxígeno disuelto. En el cobre y sus aleaciones la reacción catódica predominante es la reducción del oxígeno para formar iones hidróxido. Por lo tanto la presencia de oxígeno o de otros agentes oxidantes es necesaria para que la corrosión tenga lugar.

Las reacciones electroquímicas en las celdas de corrosión del cobre son las siguientes [14]:

Reacción anódica:



Reacción catódica:



El cobre por su diversidad de aplicaciones está sometido al ataque de diferentes especies químicas en diferentes condiciones.

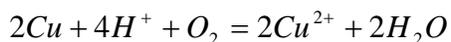
Muchos de los productos corrosivos formados sobre el cobre y sus aleaciones son adherentes, películas relativamente insensibles con baja solubilidad que proveen una protección a la corrosión.

El cobre encuentra muchas aplicaciones en el manejo de agua de mar y agua fresca. Las tuberías de cobre fueron usadas por el faraón egipcio Keops para transportar agua al baño real. Muchos años después restos de esta tubería fueron descubiertos, aún en óptimas condiciones, esto es un testimonio de la durabilidad del cobre y su resistencia a la corrosión [6].

La resistencia del cobre a la corrosión depende de la película de óxido que se forma sobre la superficie, pero su comportamiento está sujeto al medio químico al que esté expuesto.

### 1.2.2.1 CORROSIÓN DEL COBRE EN MEDIO ACUOSO

El cobre exhibe muy bajas velocidades de corrosión en ácidos no oxidantes en la ausencia de oxígeno u otro agente depolarizante. La corrosión del cobre es más alta en ácido clorhídrico (HCl) que en ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), particularmente a concentraciones moderadas de ácido, por la formación de complejos tal como CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>. Los ácidos oxidantes, tales como el nítrico o el crómico, atacan al cobre rápidamente debido a que el hidrógeno no es un producto de la reacción global y la formación de iones de cobre disueltos se ve termodinámicamente favorecida. En presencia de oxígeno la corrosión del cobre en soluciones acuosas se incrementa. Bajo estas condiciones la reacción global puede considerarse que es:



la cual por lo general es termodinámicamente favorable a bajas concentraciones de iones cobre. La velocidad de corrosión no se incrementa linealmente con el suministro de oxígeno debido a que la reacción anódica (formación de iones cobre) puede ser inhibida por la formación de una película protectora. El efecto de aireación diferencial sobre la corrosión del cobre en solución acuosa es generalmente pequeña debido a que la concentración de iones cercanos al electrodo juegan un papel determinante en la velocidad de disolución. La reacción anódica se ve favorecida cuando iones complejos, tales como CN<sup>-</sup> o NH<sub>3</sub>, están presentes; estas especies reducen efectivamente la concentración de iones cobre no complejantes. Así la corrosión del cobre tiene lugar de forma rápida cuando las condiciones medioambientales facilitan tanto la reacción anódica como la catódica.

Las soluciones de hidróxido de sodio y potasio pueden ser manejadas por el cobre en todas concentraciones a temperatura ambiente. El cobre no se corroe fácilmente en amoníaco seco, pero se corroe rápidamente en soluciones de hidróxido de amonio y amoníaco hidratado. Las sales alcalinas tales como carbonato de sodio, fosfato de sodio y silicato de sodio actúan como hidróxidos pero son menos corrosivas [20, 21].

En general, el cobre y sus aleaciones no exhiben una buena resistencia a la corrosión en ácidos [21].

El cobre y las aleaciones con alto contenido de cobre son apropiados para estar en contacto con soluciones de hidróxido de sodio y potasio (NaOH y KOH). Las velocidades de corrosión en soluciones estancadas a temperatura ambiente se encuentra en un rango de 1 a 12 mg.dm<sup>-2</sup>.día<sup>-1</sup>, pero son significativamente grandes cuando intervienen agitación, aireación y altas temperaturas.

En hidróxido de amonio y presencia de oxígeno el cobre y sus aleaciones son rápidamente atacados, pero en ausencia de oxígeno el ataque es lento. Muchas aleaciones de cobre son propensas a sufrir corrosión asistida por esfuerzos en presencia de NH<sub>3</sub> más un agente oxidante tal como el oxígeno [6].

Los cobres son resistentes a las atmósferas urbanas, marinas e industriales.

En general, los cobres son resistentes a [20, 21]:

1. Agua de mar
2. Agua dulce, fría o caliente
3. Ácido sulfúrico diluido, ácido fosfórico, ácido acético, y otros ácidos no oxidantes, deaireados, fríos o calientes.
4. Exposición atmosférica

Los cobres no son resistentes a [20, 21]:

1. Ácidos oxidantes. tales como nítrico, sulfúrico concentrado caliente y ácidos no oxidantes aireados (incluyendo el ácido carbónico).
2. Hidróxido de amonio (más oxígeno). Formas del ión complejo  $Cu(NH_3)_4^{2+}$ .  
Los compuestos sustitutos de amonio (aminas) también son corrosivos.
3. Soluciones acuosas y a aguas aireadas a alta velocidad.
4. Sales metálicas oxidantes pesadas (cloruro férrico, sulfato férrico, etc.)
5. Sulfuro de hidrógeno, azufre y compuestos de azufre.

### 1.2.2.2 CORROSIÓN DEL COBRE POR GASES

Aunque muchos estudios se han hecho de la oxidación del cobre, hay pocos estudios reportados sobre la corrosión del cobre en otros gases diferentes del oxígeno. Abajo se enlistan algunos de estos gases en orden alfabético [6].

- Acetileno. El acetileno húmedo forma compuestos explosivos con el cobre. Las aleaciones que contiene menos de 65% de cobre no deben ser usadas con acetileno húmedo bajo presión.
- Agua. En vapor de agua las aleaciones binarias de cobre con aluminio, silicio, manganeso y níquel se ven severamente afectadas por corrosión intergranular; las aleaciones con zinc presentan dezincificación y las aleaciones con estaño presentan corrosión general.
- Amoníaco. El uso de amoníaco con aleaciones de cobre es potencialmente peligroso debido a la tendencia del amoníaco a provocar corrosión asistida por esfuerzos. El latón es en particular susceptible a este tipo de corrosión. Cobres, latones y bronce a 16 - 18°C y 50°C son corroídos de forma uniforme a velocidades menores de 72 mg/(dm<sup>2</sup>)(día) en vapores de amoníaco con un 0.045 % de agua. Bajo estas mismas condiciones el monel es muy resistente.
- Cloro. Generalmente no se recomienda que las aleaciones de cobre trabajen con cloro, aunque la velocidad de ataque no es muy alta a temperatura ambiente y en ausencia de humedad.
- Dióxido de carbono. El dióxido de carbono es inerte al cobre y sus aleaciones a temperaturas ordinarias en ausencia de humedad. En presencia de humedad y oxígeno se presenta la corrosión del latón.
- Dióxido de azufre. En ausencia de humedad, las aleaciones de cobre no son atacadas por el dióxido de azufre.
- Gases de combustión. Los gases de escape de combustibles comerciales atacan fuertemente al cobre a 400° y en menor grado a temperaturas menores.
- Gasolina. Se ha reportado que pequeñas cantidades de gasolina son corrosivas para cobres y latones.
- Hidrógeno. El cobre y aleaciones de bajo contenido de cobre están sujetos a la fragilización por hidrógeno como consecuencia de la oxidación y reducción

alternadas, o por la oxidación del óxido de cobre ya presente en el metal. La fragilización puede también ocurrir cuando el oxígeno esta presente en solución sólida.

- Monóxido de carbono. Los cobres y bronces son atacados por el monóxido de carbón si están sometidos a alta presión.
- Sulfuro de hidrógeno. La corrosión superficial del cobre al contacto con H<sub>2</sub>S es muy importante porque tal corrosión aumenta la resistencia al contacto y puede llevar a erosión.
- Tetracloruro de carbono. El cobre es apropiado para estar en contacto con vapores de CCl<sub>4</sub> a 76°C, tanto en ambiente seco como húmedo.

### **1.2.3 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DEL COBRE**

La corrosión atmosférica es un proceso electroquímico complicado que tiene lugar en celdas de corrosión. La reacción catódica general es la reducción de oxígeno, el cual difunde a través de la superficie de la capa de agua y depósitos. El electrolito usual asociado con la corrosión atmosférica es el agua proveniente de la lluvia, niebla, rocío, nieve derretida o alta humedad. Dado que el electrolito no siempre está presente, se considera que la corrosión atmosférica es un proceso discontinuo [25].

Existen varios factores que afectan la velocidad de corrosión del cobre expuesto al ambiente, como son las condiciones iniciales de exposición, la orientación, el resguardo, velocidad del viento, la temperatura, naturaleza de los productos de corrosión formados y los contaminantes presentes. La localización geográfica también es un factor determinante [21].

#### **1.2.3.1 TIPOS DE ATMÓSFERAS**

Como las velocidades de corrosión se ven afectadas por condiciones locales, las atmósferas son generalmente divididas en las siguientes categorías [18, 20, 21]:

- Rural. Ambientes áridos con ninguno o pocos contaminantes.
- Industrial. En este tipo de atmósfera todo tipo de contaminación por azufre en forma de dióxido de azufre o sulfuro de hidrógeno es importante.
- Marina. Los ambiente marinos están sujetos al ataque de cloruros resultado de la deposición de finas gotas de cristales formadas por la evaporación del rocío que ha sido llevado por el viento desde el mar
- Urbana. Medios contaminados por la descarga de humo y hollín.
- Tropical. Las condiciones pueden ser severas debido a las altas temperaturas y a la alta humedad.
- Ártica

### 1.2.3.2 FACTORES CLIMÁTICOS

#### 1.2.3.2.1 Tiempo de Humectación.

Esto se refiere a la cantidad de tiempo durante el cual la superficie del metal está cubierta por una película de agua que hace que la corrosión atmosférica sea posible. El tiempo de humectación puede variar con las condiciones climáticas locales. Esto depende de la humedad relativa de la atmósfera (siendo mayor cuando la humedad relativa es  $\geq 80\%$ ); las temperaturas del aire y de la superficie metálica arriba de  $0^\circ\text{C}$ ; la duración y frecuencia de la lluvia, la niebla, el rocío, y la nieve fundida; así como también las horas de sol y la velocidad del viento.

La humedad sobre la superficie del metal, resultado de la alta humedad de la atmósfera y de las propiedades físicas y químicas de los productos de corrosión produce una capa de agua adsorbida. La superficie metálica puede ser humidificada si sales higroscópicas depositadas o formadas por corrosión, absorben agua de la atmósfera. La capa de agua es

resultado de la lluvia, la niebla, la humedad, la nieve fundida o el rocío debido a la condensación sobre la superficie metálica fría [21].

#### **1.2.3.2.2 Lluvia**

La precipitación en forma de lluvia tiene un efecto dual sobre la corrosión atmosférica de los metales. Por un lado, ésta afecta a la corrosión debido a la formación de una capa de humedad sobre la superficie del material agregando estimulantes para la corrosión en forma de  $H^+$  y  $SO_4^{2-}$ . Y por el otro lado tiende a lavar los contaminantes depositados sobre la superficie durante los periodos de sequía precedentes. Mientras que el primero de los dos procesos promueve la corrosión, el segundo tiende a disminuir el proceso de corrosión. La importancia de los dos procesos depende de la relación de los contaminantes depositados en sequía o lluvia.

La corrosión de la cara expuesta hacia el cielo en una atmósfera fuertemente contaminante puede ser significativamente más baja que el lado opuesto.

El valor del pH de la lluvia determina el grado de corrosión que tendrá lugar. Cuando el valor del pH de la lluvia es aproximadamente 4 o menos, la corrosión se acelera como resultado de la disolución de la película protectora de carbonatos básicos o sulfatos [21].

#### **1.2.3.2.3 Rocío.**

El rocío es una fuente importante de corrosión atmosférica, mucho más que la lluvia. El rocío se forma cuando la temperatura del metal cae por debajo del punto de rocío de la atmósfera.

Cuando el metal se encuentra a resguardo, el rocío también es causa importante de corrosión. La alta corrosividad del rocío se debe a varios factores:

1. La concentración de contaminantes en el rocío es más alta que en el agua de lluvia, lo cual lleva a valores de pH más bajos. Las áreas altamente industrializadas reportan valores de pH del rocío en un rango de 3 o menos.

2. El efecto de lavado que ocurre cuando cae la lluvia usualmente es despreciable. Con un poco de contaminantes que permanezcan en el electrolito continúa su acción corrosiva. Como el rocío no permite que la superficie metálica se seque la actividad corrosiva continua [6].

La cantidad de agua sobre la superficie cubierta por rocío es aproximadamente de 10g/m<sup>2</sup>, que es considerablemente mayor que las superficies cubiertas por una capa de adsorción.

#### **1.2.3.2.4 Niebla**

En áreas con alta contaminación, las gotitas de niebla pueden tener una alta acidez y altas concentraciones de sulfatos y nitratos [6].

#### **1.2.3.2.5 Polvo**

En muchos sitios el polvo es el principal contaminante del aire. Cuando entra en contacto con superficies metálicas y en combinación con humedad, el polvo promueve la corrosión formando celdas galvánicas o de aireación diferencial, que debido a su naturaleza higroscópica, forma un electrolito en la superficie. Partículas suspendidas de carbón y compuestos de carbón, óxidos metálicos, ácido sulfúrico, sulfato de amonio, cloruro de sodio y otras sales pueden encontrarse en atmósferas industriales [6].

#### **1.2.3.2.6 Temperatura**

El efecto global de la temperatura sobre la velocidad de corrosión es complejo. Con el aumento de la temperatura la velocidad del ataque corrosivo también aumenta como resultado de un incremento en la velocidad de reacción electroquímica, así como la velocidad de difusión. Bajo condiciones de humedad constante, un incremento en la temperatura puede promover la corrosión. Contrariamente, un incremento en la temperatura puede provocar un decremento en la velocidad de corrosión debido a la

rápida evaporación de la humedad de la superficie, reduciendo así el tiempo de humectación el cual vuelve a reducir la velocidad de corrosión. En resumen, con el incremento de la temperatura, se reduce la solubilidad del oxígeno y otros gases corrosivos en el electrolito [21].

### 1.2.3.3 FACTORES QUÍMICOS

#### 1.2.3.3.1 Naturaleza de los Productos de Corrosión

La velocidad de corrosión atmosférica se ve influenciada por la naturaleza específica de los productos de corrosión formados, algunos de los cuales brindan mayor protección al sustrato metálico que otros. La composición de los productos de la corrosión formados depende de iones metálicos específicos disueltos y el acceso de los aniones disueltos en la capa acuosa [23].

#### 1.2.3.3.2 Contaminantes Presentes

Uno de los factores más importantes que afectan la corrosión atmosférica es la presencia de contaminantes específicos. En áreas donde se tiene baja contaminación atmosférica, las velocidades de corrosión correspondientes son bajas. La presencia de contaminantes atmosféricos tales como óxidos de nitrógeno, compuestos que contienen azufre y cloro y otros contaminantes menos comunes pueden estimular la corrosión.

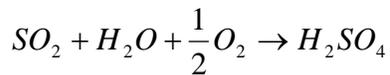
Se ha demostrado que los siguientes constituyentes gaseosos son de una significativa importancia en la contribución de la corrosión atmosférica:

$O_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $COS$ ,  $NO_2$ ,  $NH_3$ ,  $HCl$ ,  $Cl_2$ ,  $HCHO$  y  $HCOOH$ . Estos pueden presentarse como el resultado tanto de procesos naturales como antropogénicos y pueden sufrir una gran variedad de cambios químicos durante su transporte en la atmósfera.

A continuación se presenta el comportamiento químico de algunos de los contaminantes arriba mencionados [21].

**A. SO<sub>x</sub>**

El dióxido de azufre, resultado principalmente de los productos de combustión de desechos orgánicos y peligrosos, de las fundiciones de metales no ferrosos y de la combustión de productos derivados del petróleo, es el contaminante corrosivo más importante encontrado en la atmósfera industrial. Mucho del azufre derivado de la combustión de productos derivados del petróleo se emiten a la atmósfera en forma de SO<sub>2</sub> gaseoso. Una vez en la atmósfera sufre cambios en su estado físico y químico. El dióxido de azufre se oxida en las partículas húmedas o en las gotitas de agua formando ácido sulfúrico:



El ácido sulfúrico puede ser neutralizado parcialmente, particularmente con el amoníaco, proveniente de la descomposición biológica de materia orgánica. Esta neutralización forma partículas que contienen  $(NH_4)_2SO_4$  y formas de sulfato ácido de amonio tal como  $NH_4HSO_4$  y  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ . Al depositarse estos compuestos sobre la superficie metálica se produce la corrosión atmosférica [20, 21].

**B. Cloruros**

En ambientes marinos la depositación de cloruro se hace en forma de gotitas o cristales formados por la evaporación del rocío que es transportado por el viento desde el mar. Cuando la distancia desde la orilla del mar aumenta, la depositación decrece debido a la filtración de las gotitas y cristales a través de la vegetación o debido a la caída de las partículas por gravedad.

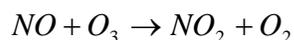
El HCl es un producto de combustión derivado de la combustión del carbón y de incineradores municipales [20, 21]. El HCl gaseoso es muy soluble en agua y forma ácido clorhídrico, el cual es extremadamente corrosivo.

### C. NO<sub>x</sub>

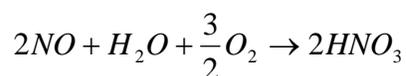
El tránsito de las ciudades y la producción de energía son las principales fuentes de óxido de nitrógeno, emitido principalmente como NO. En la atmósfera la oxidación a NO<sub>2</sub> se lleva a cabo exitosamente de acuerdo a la reacción:



Como el contaminante se desplaza rápidamente, pronto se oxidará por la influencia del ozono:



El dióxido de nitrógeno es considerado el principal contaminante. La razón  $NO_2/NO$  en la atmósfera varía con el tiempo y la distancia de la fuente de emisión. Después del tiempo suficiente el NO<sub>x</sub> puede oxidarse más allá según la reacción:



Cuando esta reacción ocurre a bajas velocidades, las cantidades de HNO<sub>3</sub> y nitratos en la vecindad de la fuente son muy bajas [20, 21].

### D. Sulfuro de hidrógeno

Trazas de sulfuro de hidrógeno están presentes en algunas atmósferas contaminadas. Este puede provocar el empañamiento de plata y cobre por la formación de una película opaca [6, 27].

### E. Otros depósitos

Otro contaminante de importancia, por su impacto sobre los monumentos de cobre y bronce, es el excremento de palomas el cual contiene nitratos, principalmente de sodio

( $NaNO_3$ ). Esta sal es muy soluble en agua y permite la formación progresiva del ácido nítrico ( $HNO_3$ ) que ataca directamente al metal [18].

El hollín es otro depósito que se puede encontrar sobre las superficies de los monumentos, químicamente es inerte con el metal y su pátina, pero su poder higroscópico favorece la formación de la película de agua sobre la superficie metálica [18].

## PÁTINAS

### 1.3.1 ¿QUÉ SON LAS PÁTINAS?

La palabra pátina, en muchos diccionarios aparece como oriunda del latín “plate” o “pan”(patena) , que significa plato, por el color del barniz con el que están revestidos los platos antiguos. La primera impresión del uso de esta palabra surgió en 1681 en el Diccionario de Arte de Filipo Baldinucci, donde “patena” se define no como un producto de la corrosión de metales, si no como un término usado por los pintores para llamar así a una piel oscurecida que aparece en las pinturas con el paso de los años. La primera vez que la palabra pátina surgió como una definición referente a productos verdes de corrosión del bronce fue en 1751, en una enciclopedia francesa [24].

### 1.3.2 TIPOS DE PÁTINAS

La naturaleza química y electroquímica del cobre le permiten en la mayor parte de los casos recubrirse de una capa protectora conocida comúnmente como “pátina” [10]. Si por desgracia el metal no puede desarrollar una pátina adecuada, sea por los elementos aleantes o por contaminantes atmosféricos, la corrosión del metal avanza de manera dramática. Tal es el caso de la corrosión por cloruros llamada también “cáncer del cobre”. Por eso la importancia de investigar sobre el cobre, sus aleaciones, sus pátinas, ya sean naturales o artificiales, y la caracterización de estas.

Se ha hecho un número considerable de investigaciones [8, 9, 10, 23, 24, 26] y especulaciones sobre la naturaleza química y estado físico de las pátinas por corrosión y existen ciertos criterios, los cuales se pueden establecer con un grado moderado de confianza, en cuanto a la distinción entre una pátina formada por procesos naturales ocurridos durante la exposición prolongada y aquella que ha sido inducida artificialmente.

### 1.3.2.1 PÁTINAS NATURALES

Las pátinas naturales de cobre no tienen una apariencia lisa y 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 [18, 19].

Los componentes de las pátinas no indican directamente la composición atmosférica, sin embargo, estos constituyentes poseen cierta solubilidad, estructura cristalina, reactividades químicas y velocidades de formación.

Considerando el desarrollo de la pátina natural, es claro que la brocantita  $[\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6]$ , es una sustancia importante que necesita ser caracterizada, dado que se encontró como un importante constituyente en las pátinas de cobre, y de su desempeño en la etapa terminal del proceso de patinación.

A partir de investigaciones sobre la naturaleza química y estado físico de las pátinas, se han podido generar tres criterios para distinguir pátinas formadas por procesos naturales, aunque el hecho de que dichas características no estén presentes no indica que la pátina haya sido inducida artificialmente. Tales criterios son los siguientes [19]:

1. La presencia de un grosor sustancial de cuprita inmediatamente contigua al núcleo del metal residual indica que la pátina es natural.
2. La presencia de corrosión intergranular muy pronunciada. La penetración de la corrosión en el núcleo del metal residual a lo largo de los límites e intercaras entre los granos del metal (cristales) revela que la pátina es natural.
3. La presencia de una estructura periódica, con una capa o con bandas en los productos de corrosión muestra que la pátina es natural.

### 1.3.2.2 PÁTINAS ARTIFICIALES

Se ha generado en los últimos tiempos una gran importancia en producir pátinas artificiales en el cobre y sus aleaciones debido a una gran facilidad del metal para reaccionar frente a los agentes atmosféricos, dando como resultado diferentes productos de corrosión coloreados de aspecto muy agradable. Las pátinas consisten de cloruros, sulfatos, óxidos e hidróxidos que se consolidan con la exposición del tiempo protegiendo al metal base de un ataque posterior.

La patinación artificial fue practicada en varias culturas durante diferentes periodos.

Se pudo observar y analizar que dentro de la práctica de la escultura y la arquitectura se emplearon una variedad de fundamentos diferentes para el tratamiento superficial de los objetos y para el patinado [19].

La creciente contaminación que se tiene en la actualidad expone una imperante necesidad de controlar los procesos de patinado que originalmente se le habían dejado a la naturaleza. El efecto de los contaminantes, produce ataques afectando la distribución, morfología y profundidad, promoviendo el desarrollo de productos de corrosión heterogéneos y abundantes con diferentes texturas y colores.

El patinado artificial tiene como principal objetivo la protección y el embellecimiento de objetos escultóricos y arquitectónicos. Los principales métodos de patinación artificial llegan a ser muy precisos en la obtención de productos como los que se consiguen en los casos típicos de las pátinas naturales.

Existen tres métodos fundamentales para producir una pátina sobre metales, y éstos consisten en [19]:

1. Método en caliente, que consiste en la aplicación de compuestos químicos sobre una superficie calentada.
2. Método en frío, en el cual se utilizan productos químicos, ya sea por aplicación local o por inmersión, a la superficie metálica fría.
3. Método en cámara, en éste se expone la pieza a una atmósfera cargada de vapores químicos en una cámara sellada.

### 1.3.3 PÁTINAS DE COBRE

Un cobre limpio, expuesto a la atmósfera, se transforma progresivamente de un color rosa salmón a un café oscuro y finalmente a un color verde estéticamente agradable. La capa en la superficie que ocasiona el color verde es comúnmente conocida como pátina y consiste de productos de corrosión formados y retenidos sobre la superficie del cobre. Los compuestos de la pátina de cobre son productos de reacciones químicas con los elementos traza de la atmósfera, particularmente sulfuros y cloruros. El tiempo para que ocurra esta transformación, en la que un cobre limpio adquiere esa pátina color verde, puede variar de 6 a 50 años, de acuerdo al medio y tiempo de exposición en la atmósfera [10, 25]. Los medios industrial y marino pueden provocar un aumento cuatro veces mayor en la velocidad de corrosión en un año, que durante diez años de exposición en medios poco contaminados [24].

En ambientes poco contaminados que por periodos sustanciales de tiempo se encuentran secos, no es raro que la capa superficial del cobre permanezca de color negro hasta por 80 o 90 años sin que ningún compuesto de pátina verde esté presente [10].

El tiempo de formación de una pátina depende de la velocidad de corrosión del metal, la cual está influenciada por factores ambientales y de localización geográfica. Esta velocidad se ha incrementado en los últimos años, y estudios realizados muestran que a medida que el tiempo transcurre, el período para desarrollar una pátina disminuye [19].

Algunos estudios sobre el tiempo de exposición de cobre en atmósferas específicas han arrojado resultados de que en los primeros años de exposición, las velocidades son muy altas y después de 10 años éstas decrecen hasta el punto de ser casi despreciables. Algunos valores de velocidades de corrosión en determinados ambientes son [21, 14]:

**Tabla 1.3 Velocidades de corrosión del cobre en diferentes atmósferas** <sup>[22]</sup>.

<i>Atmósfera</i>	<i>Velocidad de corrosión (<math>\mu\text{m/año}</math>)</i>
Rural	0.5
Marina	1.0
Urbana	1.0 - 2.0
Industrial	2.5

El sistema dinámico cobre/pátina es el resultado de la interacción del metal con el medio, su espesor, composición y apariencia dependen de la composición del metal, de sus características físicas y de la naturaleza del ambiente.

Los objetos de cobre y bronce expuestos por muchos años al medio ambiente desarrollan una capa de pátina que contiene numerosos constituyentes, en la tabla 1.4 se numeran los minerales identificados en las pátinas. La cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y brocantita [ $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ] tienden a dominar sobre las áreas ligeramente verdes bañadas por la lluvia, mientras que otros varios compuestos, incluyendo la antlerita [ $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ ] y el hidroxilo cloruro dimorfo ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ), la atacamita y la paratacamita se encuentran en las áreas oscuras protegidas de la lluvia<sup>[24]</sup>.

Las estructuras de las pátinas poseen imperfecciones, a través de las cuales la corrosión se propaga. Los contaminantes atmosféricos ejercen un papel muy importante en este proceso, pues altos valores de contaminantes localizados determinan áreas anódicas, sobre las cuales se favorece el crecimiento de cavidades, en tanto que las áreas vecinas, con una menor cantidad de elementos agresivos, se tornan catódicas con respecto a la anterior <sup>[24]</sup>.

Las pátinas de cobre son estructuras complejas química y metalúrgicamente que presentan una diversidad química muy grande. La mayoría de los productos de corrosión presentes en las pátinas son: cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), brocantita [ $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ], antlerita [ $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ ], hidroxilcloratos dimorfos, atacamita y paratacamita [ $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ]. La posnjaquita [ $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] también ha sido encontrada en los productos de

corrosión con mas de diez años de exposición.  $[\text{Cu}_{2,5}(\text{OH})_3\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  y la calcantita  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$  también han sido identificadas en pátinas formadas en la atmósfera [23].

Las pátinas de cobre consisten típicamente de dos capas distintas: una capa interna continua de 5 a  $10\mu\text{m}$  [10], compuesta principalmente de cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y una capa externa porosa de 5 a  $40\mu\text{m}$  de sulfato básico de cobre, brocantita  $[\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6]$  o de cloruro básico de cobre.

Casi todos los minerales en los que el cobre y sus aleantes se presentan en la naturaleza han sido identificados en las pátinas sobre la superficie de monumentos de cobre y bronce [18, 19].

Tabla 1.4. *Minerales identificados en las pátinas del cobre y sus aleaciones* [18]

<i>Mineral</i>	<i>Formula Química</i>	<i>Color</i>
<b>COBRE</b>		
<b>Óxidos</b>		
Cuprita	$\text{Cu}_2\text{O}$	Rojo rubí
Tenorita	$\text{CuO}$	Negro
<b>Carbonatos</b>		
Malaquita	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	Verde oscuro
Azurita	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Azul
<b>Sulfatos</b>		
Posnjaquita	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Azul verdoso
Brocantita	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	Verde
Antlerita	$\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$	Verde
<b>Sulfuros</b>		
Covelita	$\text{CuS}$	Azul índigo
Calcocita	$\text{Cu}_2\text{S}$	Negrusco cercano la gris
Bornita	$\text{Cu}_3\text{FeS}_3$	Café con empañamientos púrpura
Enargita	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$	Negro grisáceo
<b>Cloruros</b>		
Atacamita	$\text{Cu}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6$	Verde oscuro brillante
Paratacamita	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	Verde
Nantoquita	$\text{CuCl}$	De incoloro a blanco o grisáceo
<b>Silicatos</b>		
Crisocola	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Verde azulado
<b>Nitratos</b>		
Gerhardita	$\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$	
<b>Acetatos</b>		
	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	

Mineral	Formula Química	Color
<b>Oxalatos</b>		
	$\text{Cu}(\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
<b>Estaño</b>		
Casiterita	$\text{SnO}_2$	Blanco grisáceo
<b>Plomo</b>		
Cerusita	$\text{PbCO}_3$	Blancuzco
Anglesita	$\text{PbSO}_4$	Blancuzco

El comportamiento protector de las pátinas depende de su composición química, así como del balance entre las diferentes propiedades físicas de los productos de corrosión como son [18]:

1. Baja solubilidad en agua de lluvia.
2. Pequeñas y compactas estructuras morfológicas.
3. Bajo y uniforme espesor de la capa.
4. Alta adherencia al metal.
5. Ausencia de exfoliación del metal y otro tipo de ataque localizado.

Las pátinas que se forman sobre el cobre pueden ser definidas cuantitativamente por su efecto de protección y aislamiento de metal del medio ambiente.

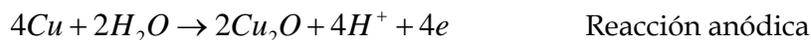
La forma, tamaño y arreglo espacial de las partículas constituyentes afectan la aparente porosidad de la pátina, que también decrece con el incremento total del espesor. Condiciones limitantes de agua, oxígeno y difusión de contaminantes disminuyen la velocidad de las reacciones de corrosión aun cuando ninguno de estos factores por sí mismos determina una protección [24].

A continuación se presentan algunas características de las especies encontradas en las pátinas de cobre. [Esta sección esta basada en la referencia bibliografica 23]

### 1.3.3.1 ÓXIDOS

Los principales óxidos de cobre encontrados en las pátinas son la cuprita y la tenorita.

La cuprita, óxido de cobre (I) o  $Cu_2O$ , de color rojo, es un componente inicial que se forma sobre la superficie del cobre y sus aleaciones que han sido expuestas a la atmósfera. Es el producto de corrosión más común encontrado en las aleaciones de cobre. La cuprita presenta un espesor de 1.6 nm, y está recubierta por agua e hidrogenocarbonatos, es insoluble en agua y levemente soluble en ácidos. La formación de cuprita se da en equilibrio según el proceso electroquímico dado:



Donde  $4OH^-$  resalta la presencia de sales básicas en las pátinas [24].

La cuprita es un óxido termodinámicamente estable en relación al  $CuO$  o al  $Cu$ , conforme muestra la variación de energía libre ( $\Delta G^\circ$ ) de la ecuación:



El otro óxido de cobre que se encuentra en menor proporción que la cuprita, sobre los objetos de cobre y sus aleaciones, es la tenorita ( $CuO$ ), de color negro.

Otros óxidos, no de cobre, sino más bien de estaño, encontrados en artefactos de bronce son: óxido de estaño IV o caserita ( $SnO_2$ ), óxido de estaño II o romarquita ( $SnO$ ) y la forma hidratada, hidromarquita ( $5SnO \cdot 2H_2O$ ) Los óxidos de estaño son termodinámicamente más estables que los correspondientes óxidos de cobre, pero ciertamente son muy poco

encontrados. Los óxidos de estaño tienen una apariencia clara, de color cercano al blanco, pero por la presencia de sales de hierro o sales de cobre verde o azul verdoso, adquieren una coloración marrón oscuro.

### 1.3.3.2 SULFATOS

Los principales sulfatos de cobre encontrados en las pátinas son la brocantita, la antlerita y la posnjaquita.

La brocantita es una sal de sulfato básico de cobre,  $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$  o  $Cu_4(SO_4)(OH)_6$ . Es un producto de corrosión predominante en cobres y bronces que fueron expuestos al ambiente por varias décadas, presentando una coloración verde clara en las áreas que fueron lavadas por la lluvia, pero también se pueden encontrar en otras áreas de la pátina, siendo el hidroxisulfato de cobre el más común en la naturaleza. Es uno de los componentes de la pátina formado cuando el cobre y sus aleaciones son expuestos a atmósferas contaminadas por dióxido de azufre ( $SO_2$ ), tal como los ambientes urbano e industrial.

La antlerita es también un sulfato básico de cobre, de composición  $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$  ó  $Cu_3(SO_4)(OH)_4$ , de color verde, siendo principalmente identificada en esculturas, en áreas recubiertas por la lluvia, expuestas por varias décadas. La falta de evidencia de la antlerita en áreas lavadas por la lluvia puede deberse a su baja velocidad de formación.

La presencia de la antlerita en productos de corrosión se ha observado en medios ácidos y en las esculturas más antiguas. La antlerita es estable en un rango de pH por debajo del rango de la brocantita, se dice que la antlerita tiene una forma cristalina preferencial, cuando se forma gracias a la niebla, donde la acidez de los sulfatos se torna mayor.

La posnjaquita también es un sulfato básico de cobre,  $Cu_4(OH)_6SO_4 \cdot 2H_2O$ , no muy común en las pátinas de cobre, la primera vez que se le identificó en los objetos de cobre expuestos a la atmósfera fue en 1930 por Vernon y Whitby [28], donde se observó que este

mineral puede coexistir o ser transformado en brocantita debido a su similitud estructural, esto es, la posnjaquita es un precursor metaestable en la formación de la brocantita.

### 1.3.3.3 SULFUROS

Los sulfuros de cobre son encontrados ocasionalmente como componentes de pátinas de cobre en áreas urbanas, siendo los principales la calcocita ( $Cu_2S$ ) y la covelita ( $CuS$ ).

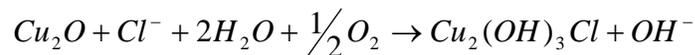
Vernon y Whitby verificaron que la calcocita -sulfuro de cobre (I),  $Cu_2S$ , se forma en un estado inicial, pudiendo, posteriormente, ser oxidada a covelita- sulfuro de cobre (II),  $CuS$ , la cual puede coexistir con la brocantita  $Cu_4(SO_4)(OH)_6$ .

### 1.3.3.4 CLORUROS

La atacamita y la paratacamita son los principales compuestos de cloruro de cobre presentes en las pátinas de cobre.

La atacamita es un cloruro básico de cobre,  $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ ,  $Cu_4Cl_2(OH)_6$  ó  $Cu_2(OH)_3Cl$ , de forma cristalina ortorrómbica, de color verde. Es soluble en ácidos débiles, de manera que la determinación de cloruros como el segundo ión soluble más abundante en la pátina puede ser debido a la presencia de atacamita o de otros componentes que contengan cloruros. Se ha verificado que la atacamita es tan o más abundante que la brocantita en pátinas que se han formado cerca del mar.

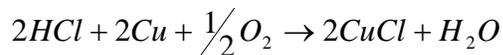
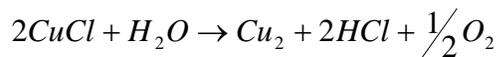
La atacamita  $Cu_2(OH)_3Cl$  puede ser originada a partir de la formación de la cuprita, ya que ésta es inestable en presencia de iones  $H^+$  y  $Cl^-$ , según la relación:



Se ha verificado, mediante análisis termodinámico, que la atacamita es estable en relación a la cuprita, principalmente en las vecindades donde el cobre no se ha oxidado.

La paratacamita es un cloruro básico de cobre de igual forma molecular que la atacamita,  $(Cu_2(OH)_3Cl)$ , con el mismo proceso de formación de la atacamita  $(Cu_2(OH)_3Cl)$ , pudiendo también ser originada a través de la hidrólisis del cloruro cuproso  $(CuCl)$ , también denominado nantoquita, que ya ha sido encontrado en pátinas de cobre y bronce. Aunque la pátina de cuprita formada sobre el bronce será estable y protectora, frecuentemente se observa una capa de cloruro cuproso, debajo de la pátina, en la superficie del metal. En ausencia de humedades, el cloruro cuproso es estable. Mientras que si hay presencia de humedad, el  $(CuCl)$  absorbe agua, tornándose inestable, convirtiéndose en cloruro básico de cobre y cuprita, originando la formación de puntos verdes en la superficie del metal. Este fenómeno es conocido como “enfermedad del bronce”.

Las reacciones que ocurren pueden ser representadas por las ecuaciones:



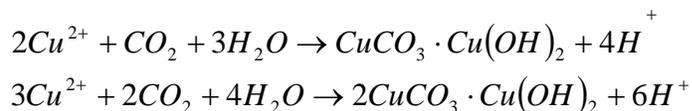
El proceso es autocatalítico porque el ácido clorhídrico  $(HCl)$  liberado en la reacción ataca nuevamente al cobre.

### 1.3.3.5 CARBONATOS

Los carbonatos de cobre, ya evidenciados en las pátinas de cobre, son la malaquita y la azurita, siendo ésta última encontrada en muy pocas pátinas.

La malaquita es un carbonato básico de cobre, de composición  $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$  ó  $Cu_2(OH)_2CO_3$ , de color verde oscura; en cuanto a la azurita,  $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$  ó  $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$  presenta una coloración azul.

La formación de malaquita y azurita se da según las reacciones:



### 1.3.3.6 OTROS CONSTITUYENTES

Se ha observado también en la atmósfera, la presencia de aldehídos y ácidos orgánicos tanto en fase gaseosa como en precipitaciones atmosféricas. En sistemas atmosféricos acuosos, los aldehídos pueden ser convertidos en ácidos por la presencia de, por ejemplo, iones metálicos de transición y radicales  $\text{OH}^-$ . Siendo estos ácidos poco solubles en agua, pueden depositarse sobre la pátina, justificando así la presencia del ión oxalato, formiato y acetato observado en algunas pátinas de cobre.

**Tabla 1.5. Clase de pátinas formadas de acuerdo al tipo de atmósfera** <sup>[24]</sup>

<i>Tipo de Atmósfera</i>	<i>Pátinas encontradas</i>
Rural (atmósfera no contaminada con cloruros o sulfuros)	Cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y tenorita ( $\text{CuO}$ )
Urbana/industrial (aquellas atmósferas donde la presencia de contaminantes sulfurosos es predominante)	Brocantita ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ), antlerita ( $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ )
Marina (atmósferas contaminadas por iones cloruro)	Nantoquita ( $\text{CuCl}$ ), atacamita y paratacamita ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ),

## 1.4 TÉCNICAS DE EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA

Las técnicas electroquímicas son una herramienta en el estudio de la corrosión ya que nos brindan información del comportamiento del material frente a determinado medio. Las técnicas electroquímicas más comúnmente empleadas son la Resistencia a la Polarización, Extrapolación de Tafel y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

En este apartado solo se describirán las dos primeras técnicas arriba mencionadas, ya que estas fueron las empleadas para el estudio de las pátinas.

### 1.4.1 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN ( $R_p$ )

En 1957 Stern y Geary definieron la resistencia a la polarización,  $R_p$ , como la tangente a la curva de polarización en el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ). Figura 1.2. En el caso de una reacción controlada por el mecanismo de transferencia de carga, la corriente de corrosión,  $i_{corr}$ , está relacionada con la  $R_p$  a través de la ecuación Stern-Geary [27, 28, 29].

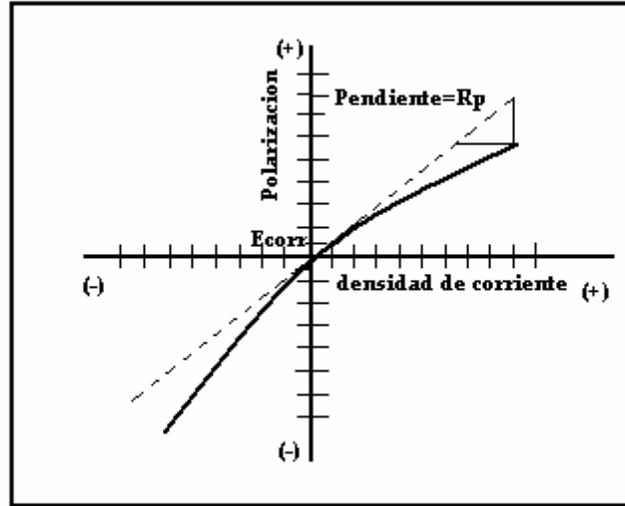
$$i_{corr} = \left[ \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \right] \frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{\beta}{R_p}$$

donde  $b_a$  y  $b_c$  son las pendientes de Tafel de las reacciones anódicas y catódicas, respectivamente.

En la norma ASTM G59 [32] se establecen las aproximaciones experimentales para la determinación de la  $R_p$  a partir de una polarización potenciodinámica en la cercanía de  $E_{corr}$ , esto es:

$$|\eta| = |E - E_{corr}| \ll \frac{RT}{F}$$

Figura 1.2 Gráfica esquemática de la Técnica de Resistencia a la Polarización



Profundizando en la ecuación de Stern y Geary y desarrollando las ecuaciones, se tiene que si el proceso catódico está controlado por difusión ( $b_c \rightarrow \infty$ ), la ecuación principal se reduce a:

$$i_{corr} = \left[ \frac{b_a}{2.3Rp} \right]$$

a partir de la ecuación de Butler-Volmer que describe la cinética electroquímica de un proceso de oxidación-reducción, en el caso supuesto de que no existan caídas ohmicas de voltaje ni polarizaciones de concentración\* y además de que el  $E_{corr}$  se presente desplazado del potencial de equilibrio, las relaciones entre corriente y potencial, dan como resultado:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta_c}{RT}\right) \right\}$$

La cual en Función de la pendiente de Tafel se transforma en:

$$i = i_0 \exp\left[\frac{2.3(E - E_{corr})}{b_a}\right] - \exp\left(\frac{-2.3(E - E_{corr})}{b_c}\right)$$

La ecuación se torna lineal cuando  $\Delta E = (E - E_{corr}) \rightarrow 0$ . La derivada de la corriente respecto al potencial en el punto  $E = E_{corr}$  (esto es  $\Delta E = 0$ ),

$$\left(\frac{di}{dE}\right)_{E_{corr}} = 2.3i_{corr} \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c}\right) = \frac{1}{Rp}$$

despejando  $i_{corr}$  y resolviendo la suma factorial se tiene que:

$$i_{corr} = \left[\frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \times \frac{1}{Rp}\right] = \frac{\beta}{Rp}$$

Esta última deducción corresponde a la que fue presentada previamente como la ecuación de Stern-Geary.

El procedimiento experimental de esta técnica es muy sencillo. Si se aplica un voltaje ( $\Delta E = \pm 30mV$ ) a un metal o aleación que se corroe, se produce un desequilibrio eléctrico que se traduce en una corriente eléctrica medible, a partir de cuyo valor se calcula la velocidad de corrosión.

\* La polarización de concentración ocurre debido a que alrededor del electrodo existe una capa estacionaria o capa de Helmholtz, a través de la cual difunde hacia el electrodo parte de los componentes que reaccionan, y del electrodo hacia la solución los productos de reacción.

**Ventajas y desventajas [11]:**

La determinación de la velocidad de corrosión por la densidad de corriente ofrece una sensibilidad prácticamente ilimitada, dado que la velocidad medida es instantánea, a diferencia de otros procedimientos clásicos que sólo proporcionan una velocidad media del ataque. La adecuada sensibilidad permite reproducir las condiciones de servicio en diferentes sistemas reales metal/medio. Es una prueba relativamente rápida y precisa. Electroquímicamente, se puede llegar a una estimación de la velocidad de ataque en tiempos muy cortos.

Es necesario determinar las constantes de Tafel,  $b_a$  y  $b_c$ , de manera independiente, esto es, mediante la técnica de Extrapolación de Tafel. Es necesario que no se produzcan caídas ohmicas apreciables en las capas de los productos de corrosión que eventualmente puedan recubrir los electrodos a través del electrolito.

**1.4.2 EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL [30]**

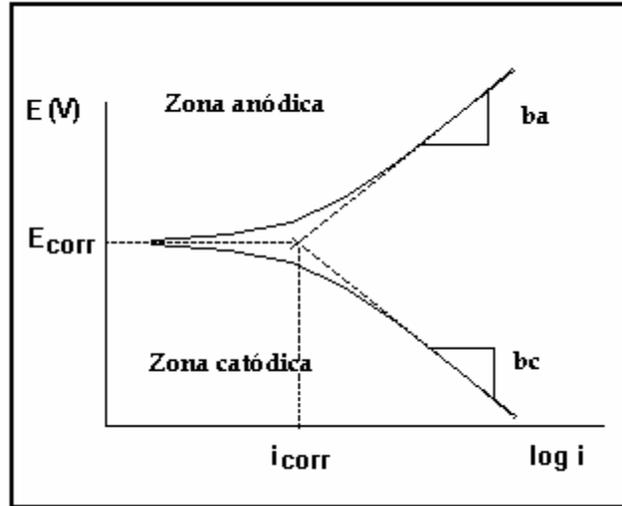
La extrapolación de la relación lineal entre  $E$  y  $\log(i)$  a  $E_{corr}$  corresponde a una reacción de corrosión controlada por la transferencia de carga, permitiendo determinar la corriente de corrosión,  $i_{corr}$ , tal y como se muestra en la figura 1.3.

Las rectas de Tafel anódica y catódica están descritas por la ecuación de Tafel:

$$\eta = b \log\left(\frac{i}{i_{corr}}\right)$$
$$\eta = b(\log i \pm \log i_{corr})$$

Siendo  $b$  la pendiente de Tafel.

Figura 1.3. Curva de extrapolación de Tafel



La ecuación anterior corresponde al modelo general de una recta ( $y=mx+b$ ). Luego, una representación gráfica de  $\eta$  vs  $\log i$ , debe ser una recta de pendiente  $b$  y ordenada al origen de  $b \log (i_{\text{corr}})$ . Las pendientes de Tafel anódica y catódica,  $b_a$  y  $b_c$ , pueden determinarse de las ramas anódica y catódica de la representación gráfica  $\eta$  vs  $\log i$ , y sus unidades se expresan en mV/década.

La ecuación de Tafel es una aproximación de la ecuación de Butler-Volmer para una reacción electroquímica controlada por el proceso de transferencia de carga.

Retomando nuevamente la expresión:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha) n F \eta_c}{RT}\right) \right\}$$

Para un  $\eta > 120$  mV, se tiene:

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}\right)$$

$$\log i_a = \log i_0 + \frac{\alpha n F \eta_a}{2.3 RT}$$

despejando  $\eta_a$

$$\eta_a = \frac{2.303RT}{\alpha nF} \log \frac{i_a}{i_o}$$

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_a}{i_o}$$

este método está basado en la teoría electroquímica de los procesos de corrosión desarrollados por Wagner y Traud <sup>[30]</sup>.

Este trabajo se realizó en el laboratorio de corrosión, del departamento de Ingeniería Metalúrgica, de acuerdo a la metodología experimental descrita a continuación.

## 2.1 Formación de Pátinas

### *Material y Reactivos*

<i>Reactivos</i>	<i>Material</i>
Solución de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 0.5M	Placas de cobre de 2x2 cm.
Solución de $\text{NaNO}_3$ 0.5M	Placas de cobre de 5x7.5 cm.
Solución de $\text{CuSO}_4$ 0.5M	Spreador
Solución de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.5M	pHmetro
Solución de $\text{NaHCO}_3$ 0.5M	Báscula
Solución de $\text{NaCl}$ 3%	Matraz aforado de 1 lt.
Agua destilada	
Agua de lluvia	

### *Procedimiento*

1. Se prepararon soluciones de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5M,  $\text{NaNO}_3$  0.5M,  $\text{CuSO}_4$  0.5M,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M,  $\text{NaHCO}_3$  0.5M y  $\text{NaCl}$  al 3%; que fueron seis de los ocho electrolitos con los que se desarrollaron las pátinas, los otros dos electrolitos fueron el agua destilada y el agua de lluvia, colectada en Ciudad Universitaria.
2. Después de preparadas las soluciones a cada una se le midió la conductividad con un conductímetro y el pH con un pHmetro. Los valores se presentan en la tabla 3.1.
3. Se cortaron 50 placas de 5x7.5 cm. y 50 placas de 2x2 cm.
4. Todas las placas fueron lijadas, limpiadas y desengrasadas con acetona.
5. Las placas fueron colocadas en una superficie plana, en ocho grupos constituidos por seis placas de 5x7.5 cm. y de dos placas de 2x2 cm.
6. Cada grupo de placas fue rociado, con un spreador, con uno de los electrolitos, mencionados en el punto número 1, durante tres semanas cada veinticuatro horas.

7. Después de haber rociado las placas con el reactivo durante el tiempo señalado, se rociaron con agua destilada durante tres semanas cada veinticuatro horas. Es así como se formaron las pátinas.

## 2.2 Pruebas Electroquímicas

### *Material y reactivos*

<i>Reactivos</i>	<i>Material</i>
Solución de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 0.5M	Equipo Gill
Solución de $\text{NaNO}_3$ 0.5M	Placas de cobre de 5x7.5 cm.
Solución de $\text{CuSO}_4$ 0.5M	Placas de cobre de 2x2 cm.
Solución de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.5M	Celda de acrílico
Solución de $\text{NaHCO}_3$ 0.5M	Electrodo de grafito
Solución de $\text{NaCl}$ al 3%	Electrodo saturado de calomel
Agua destilada	
Agua de lluvia	
Solucion de $\text{NaB}_4\text{O}_7$ 0.5 M	

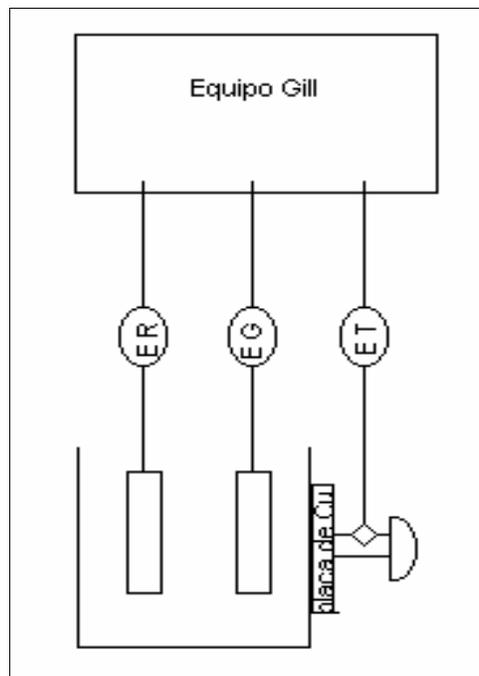
### *Procedimiento*

8. Para evaluar el comportamiento electroquímico de las pátinas, se montó el equipo según se muestra en la figura 2.1. La celda electroquímica se montó utilizando una celda de acrílico que tenía un orificio de aproximadamente  $1\text{cm}^2$  de área, la celda contenía el electrolito y sumergido en el electrolito estaban los electrodos de calomel saturado y el de carbón grafito. La placa de cobre de 2x2 cm. se ponía en contacto con el electrolito a través del orificio de la celda de acrílico.
9. En el equipo Gill se corrieron tres curvas de polarización sobre el cobre desnudo (para esto se utilizaron las placas de 2x2 cm.), a partir del potencial de reposo, para

cada electrolito, realizando un barrido potenciodinámico de -100 mV hasta 1100 mV a 60 mV/min. El barrido se efectuó a partir del potencial de reposo.

10. También se realizaron pruebas de resistencia a la polarización, realizando un barrido desde -20 mV hasta 20 mV a 60mV/min, sobre las pátinas ya formadas, usando como electrolito borato de sodio ( $\text{NaB}_4\text{O}_7$ ), para no dañar las pátinas ya formadas. El equipo montado se muestra en la figura 2.1. El procedimiento es similar al descrito en el paso 8.

Figura 2.1. Esquema del equipo montado para realizar las pruebas electroquímicas



Donde:

- ER es el electrodo de referencia
- EG es el contraelectrodo de carbón grafito.
- y ET es el electrodo de trabajo

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos, de acuerdo a las pruebas realizadas al cobre y sus pátinas.

### 3.1 Medición de pH y conductividad

*Tabla 3.1 Resultados de medición de pH y conductividad*

<i>Electrolito</i>	<i>pH</i>	<i>Conductividad(<math>\mu</math>S/cm)</i>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11.05	19.70
NaNO <sub>3</sub>	6.88	17.96
CuSO <sub>4</sub>	3.57	6.84
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8.62	19.60
NaHCO <sub>3</sub>	8.20	17.07
NaCl	8.07	13.10
H <sub>2</sub> O destilada	6.97	7.6x10 <sup>-6</sup>
H <sub>2</sub> O Lluvia	7.31	2.92

### 3.2 Velocidad de corrosión

*Tabla 3.2 Valores de la velocidad de corrosión determinados a partir de Extrapolación de Tafel*

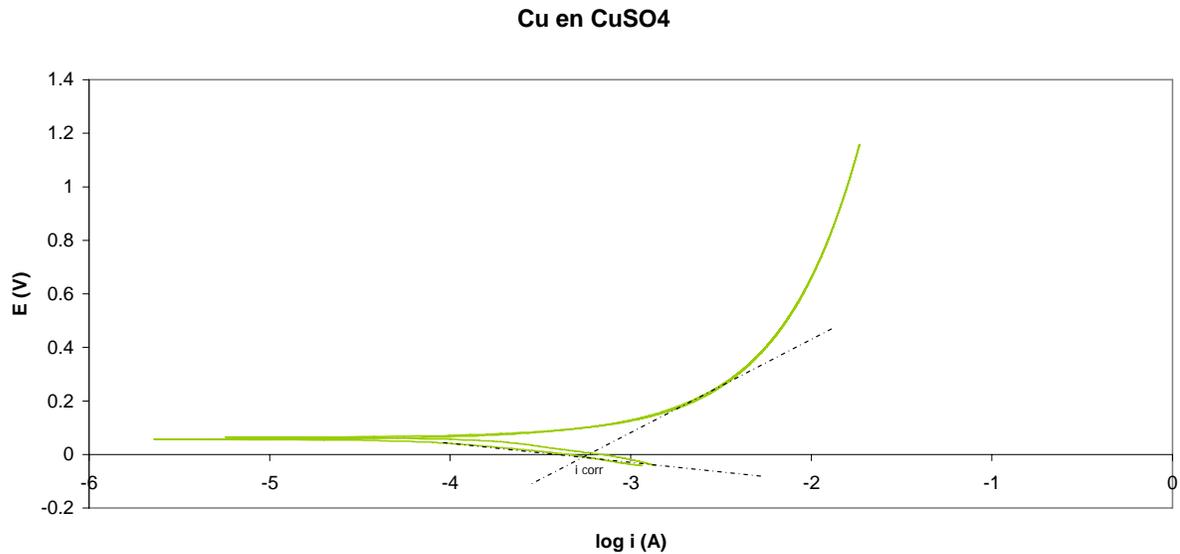
No	Sustancia	V <sub>corr</sub> (mm/año)
1	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.4572
2	NaNO <sub>3</sub>	8.5612
3	CuSO <sub>4</sub>	4.6238
4	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12.2568
5	NaHCO <sub>3</sub>	0.1501
6	NaCl	6.0619
7	H <sub>2</sub> O destilada	3.5326E-11
8	H <sub>2</sub> O lluvia	1.5145E-04

Para determinar la velocidad de corrosión se necesita extrapolar en la zona lineal de cada curva de polarización a partir de 120 mV, tanto en sentido anódico como en sentido catódico hasta el valor de potencial de corrosión (E<sub>corr</sub>) y leer el valor de corriente

(corriente de corrosión) en ese punto y a partir de ese valor calcular la velocidad de corrosión correspondiente empleando la siguiente ecuación:

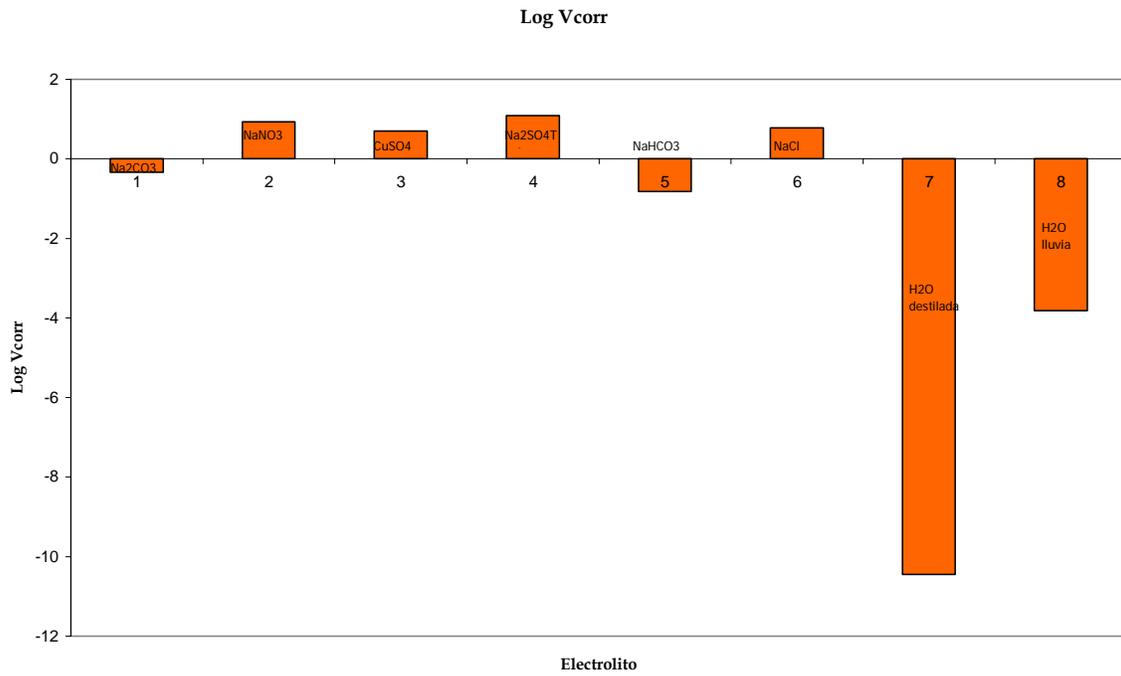
$$V_{corr} = i_{corr} \left( \frac{A}{cm^2} \right) \times \left( \frac{1C}{Axs} \right) \times \left( \frac{1eq}{96500C} \right) \times \left( \frac{1molCu}{2eq} \right) \times \left( \frac{63.5g}{1molCu} \right) \times \left( \frac{1cm^3}{8.7g} \right) \times \left( \frac{10mm}{1cm} \right) \times \left( \frac{3600s}{1h} \right) \times \left( \frac{24h}{1dia} \right) \times \left( \frac{365d}{1año} \right)$$

*Ejemplo del cálculo de la velocidad de corrosión para el cobre en sulfato de cobre*



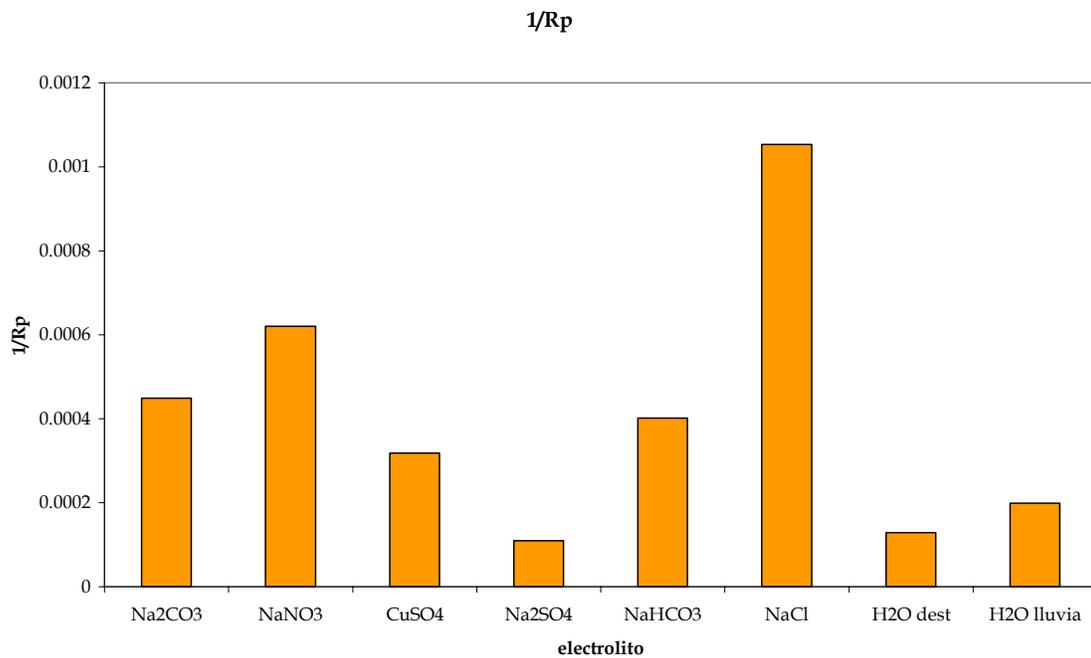
$$V_{corr} = 0.3877 \left( \frac{A}{cm^2} \right) \times \left( \frac{1C}{Axs} \right) \times \left( \frac{1eq}{96500C} \right) \times \left( \frac{1molCu}{2eq} \right) \times \left( \frac{63.5g}{1molCu} \right) \times \left( \frac{1cm^3}{8.7g} \right) \times \left( \frac{10mm}{1cm} \right) \times \left( \frac{3600s}{1h} \right) \times \left( \frac{24h}{1dia} \right) \times \left( \frac{365d}{1año} \right) = 4.6238$$

**Gráfico 3.1 Velocidad de corrosión del cobre en los diferentes electrolitos trabajados (graficados a partir de los resultados de la tabla 3.2)**



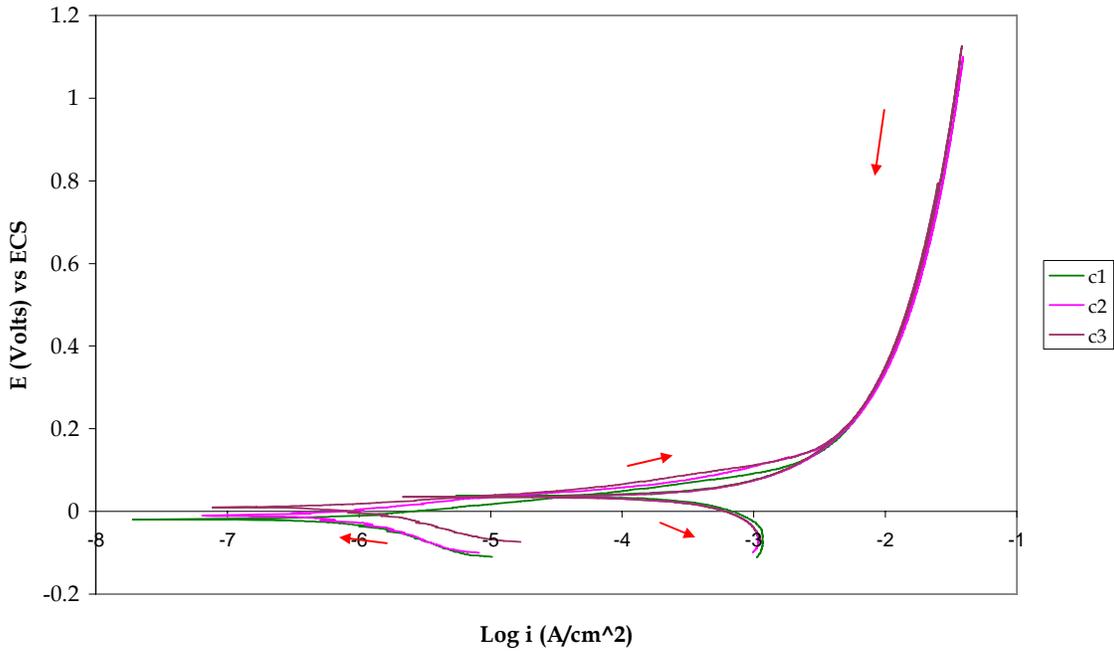
### 3.3 Resistencia a la polarización (Rp)

**Gráfico 3.2 Valor de 1/Rp calculado a partir de las pruebas de Rp**

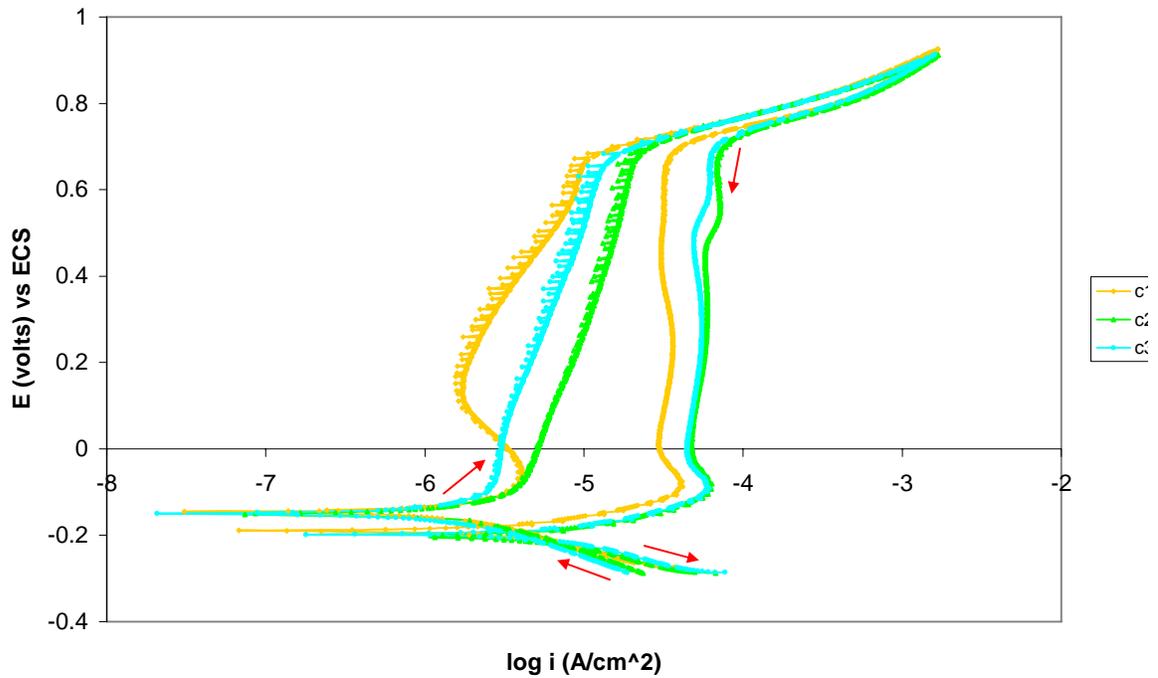


**3.4 Curvas de polarización**

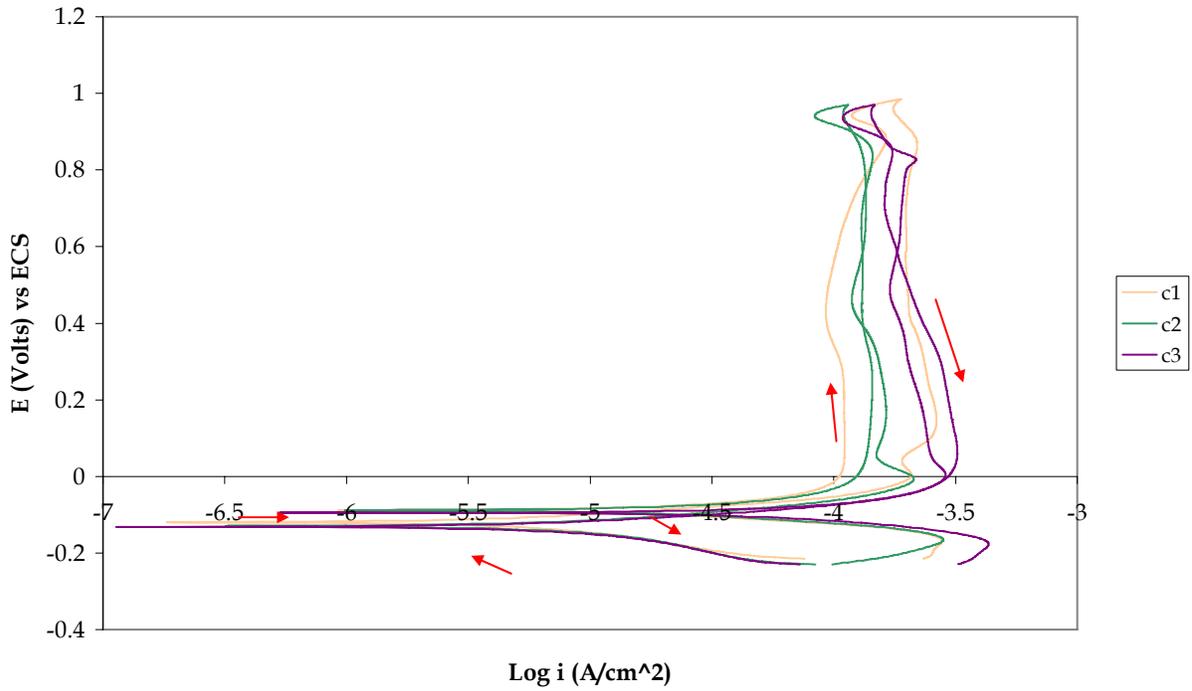
**Gráfico 3.3** *Curvas de polarización del cobre en nitrato de sodio*  
Cu en NaNO<sub>3</sub>



**Gráfico 3.4** *Curvas de polarización del cobre en carbonato de sodio*  
Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

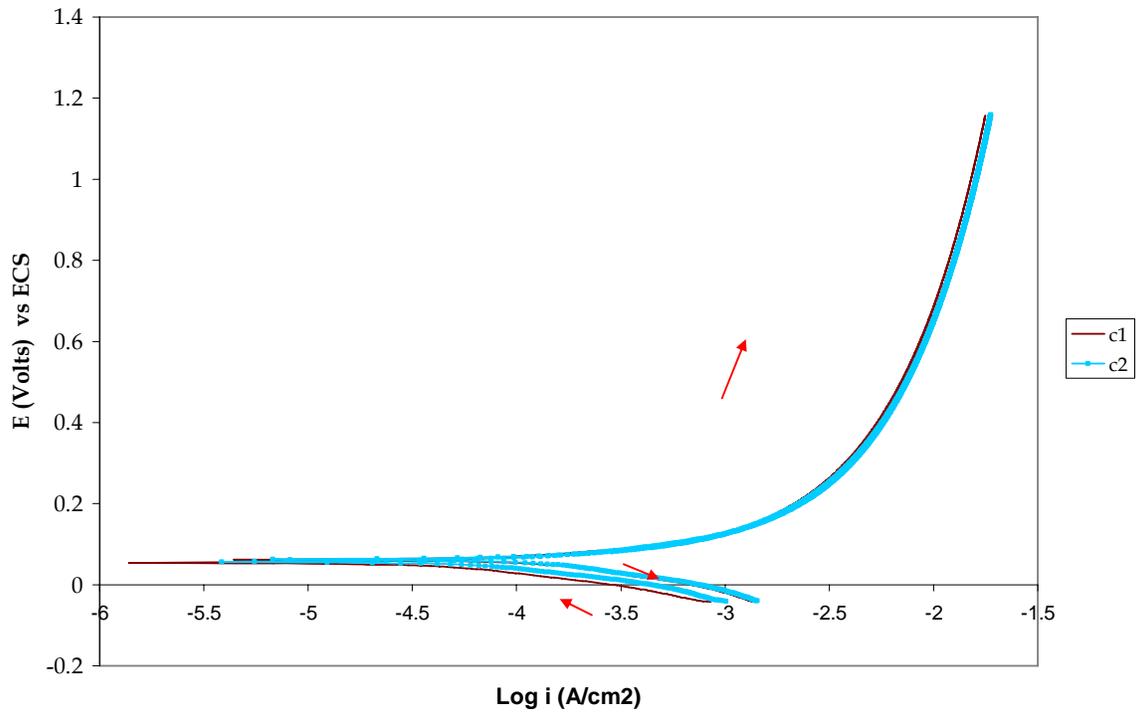


**Gráfico 3.5** *Curvas de polarización del cobre en bicarbonato de sodio*  
**Cu en NaHCO<sub>3</sub>**



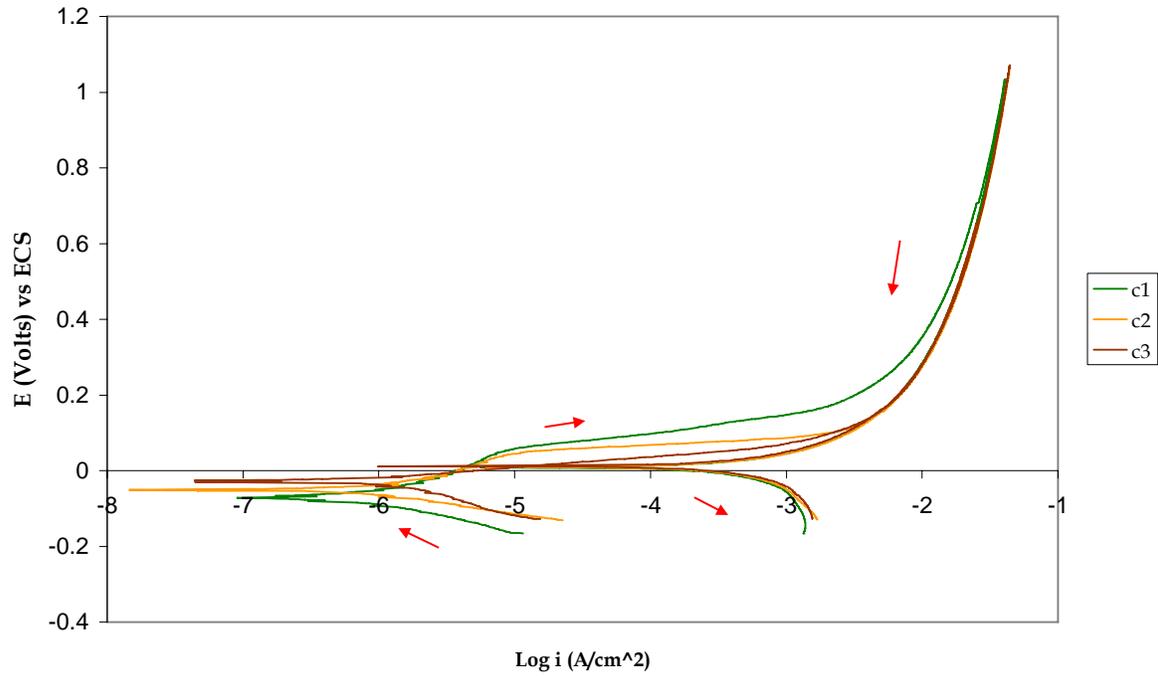
**Gráfico 3.6** *Curvas de polarización del cobre en sulfato de cobre*

**Cu en CuSO<sub>4</sub>**



**Grafico 3.7** Curvas de polarización del cobre en sulfato de sodio

Cu en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



**Gráfico 3.8** Curvas de polarización del cobre en agua destilada

Cu en H<sub>2</sub>O destilada

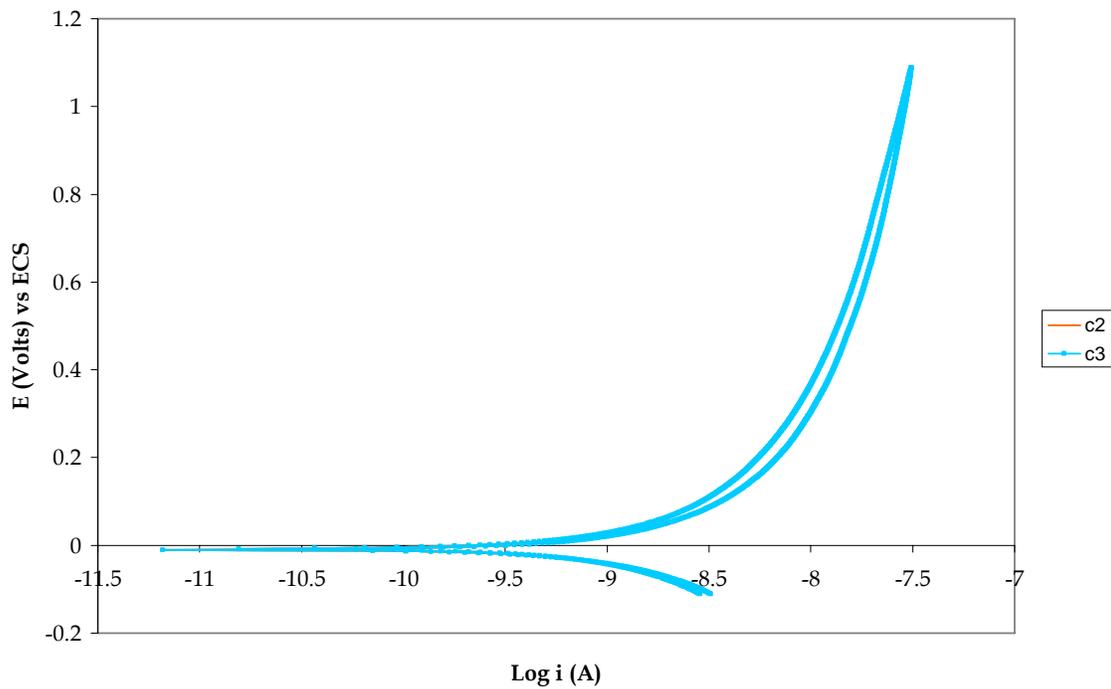


Gráfico 3.9 Curvas de polarización del cobre en agua de lluvia

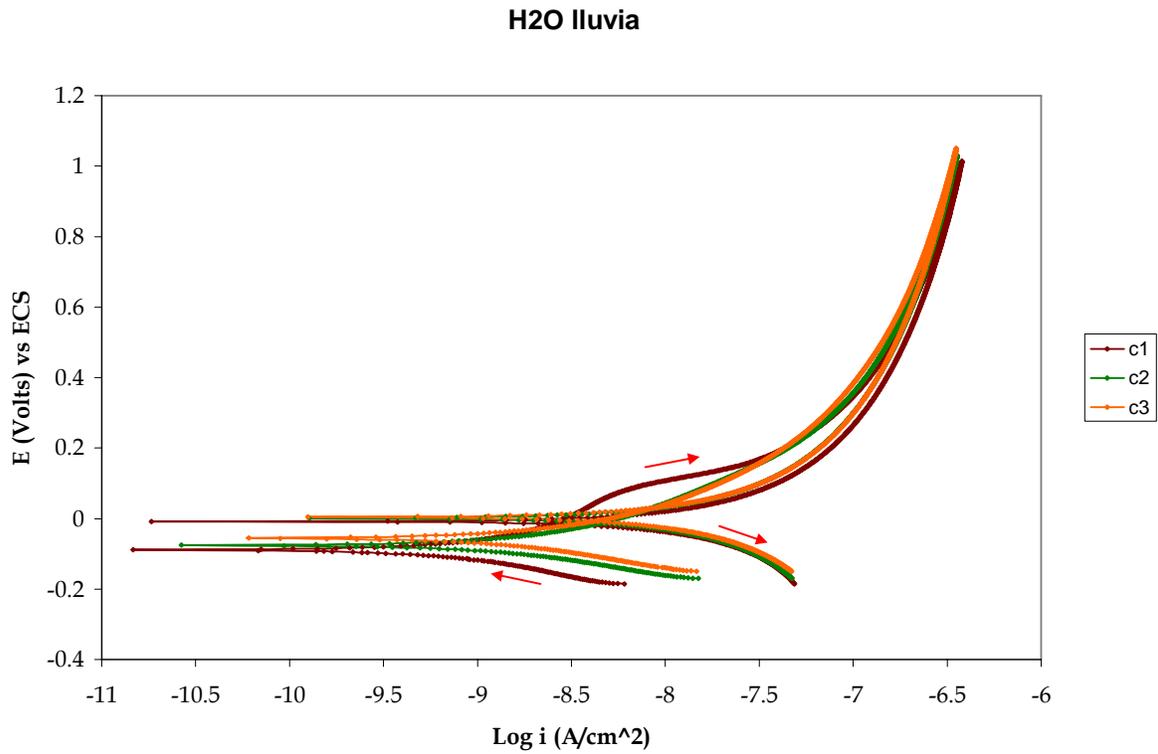
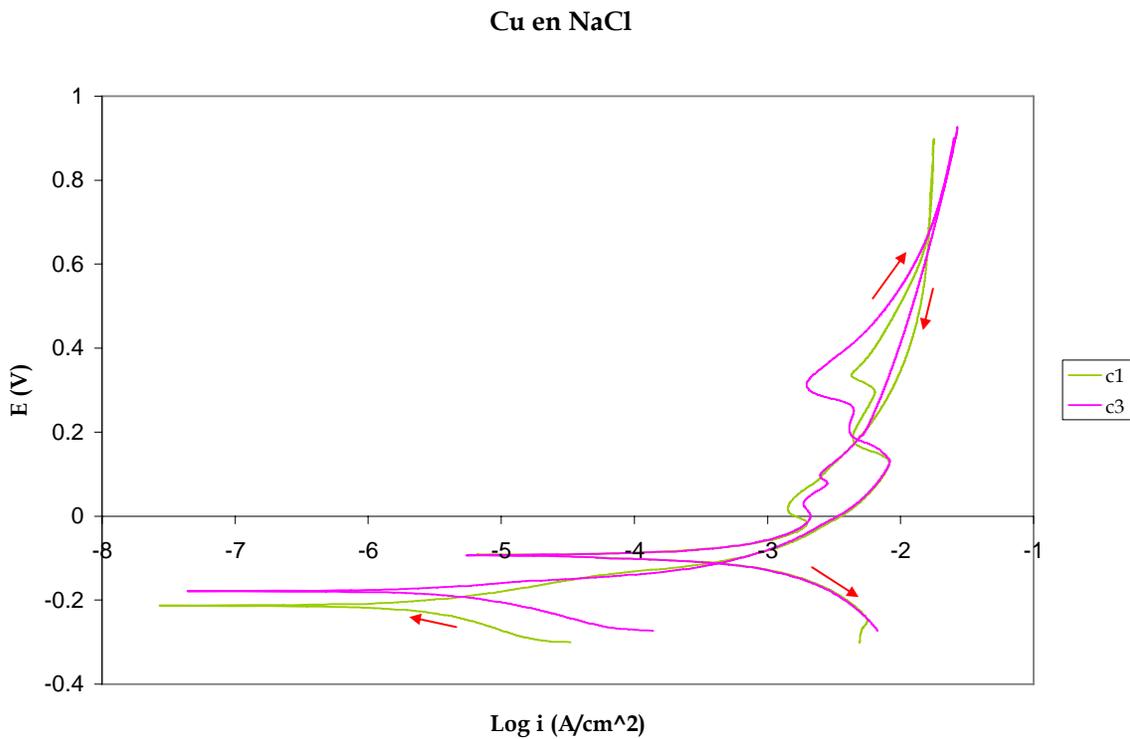


Gráfico 3.10 Curvas de polarización del cobre en cloruro de sodio



# Capítulo 4

## Análisis de

# Resultados

*Si me ofreciesen la sabiduría con  
la condición de guardarla para mí  
sin comunicarla a nadie, no la querría.*  
Séneca

#### 4.1 pH Y CONDUCTIVIDAD

En la tabla 3.1 "*medición de pH y conductividad*", se observa que el único electrolito de carácter ácido es el sulfato de cobre con un pH de 3.57 y es también el electrolito que presenta una de las menores conductividades 6.84  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . El nitrato de sodio presenta un pH cercano a la neutralidad con una conductividad de 17.96  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . El agua de lluvia y el agua destilada son electrolitos neutros con las menores conductividades, los electrolitos restantes son de carácter básico. El carbonato de sodio es el electrolito más básico y con la conductividad más alta.

#### 4.2 VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Como puede observarse en el gráfico 3.1 "*Velocidad de corrosión del cobre en los diferentes electrolitos trabajados*" el electrolito donde el cobre presenta una mayor velocidad de corrosión es el sulfato de sodio. Los medios en que menos se corroe el cobre son tanto el agua destilada como el agua de lluvia,, que son los medios menos conductores y ambos son de carácter neutro. El siguiente medio menos corrosivo para el cobre es el bicarbonato de sodio que a pesar de tener una de las conductividades más altas tiene un pH de 8.62, encontrándose, según el diagrama potencial-pH de cobre en agua, en una zona de pasivación.

#### 4.3 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

Las pruebas de  $R_p$  se realizaron sobre las pátinas ya formadas.

Según los gráficos 3.2 "*Valor de  $1/R_p$  calculado a partir de las pruebas de Resistencia a la polarización*" los electrolitos que formaran las pátinas más protectoras son el sulfato de sodio, el agua destilada y el agua de lluvia; que son los electrolitos que presentan una menor conductividad. Los medios donde el cobre presenta mayor velocidad de corrosión son el cloruro de sodio y el nitrato de sodio.

### 3.4 CURVAS DE POLARIZACIÓN

#### *Gráfico 3.3 Curvas de polarización del cobre en nitrato de sodio*

Como puede observarse en el gráfico 3.3, las tres corridas son muy reproducibles. También se observa que al aumentar el potencial también aumenta la densidad de corriente, pero es mínimo este aumento.

De acuerdo al diagrama de Pourbaix de cobre en agua, por el valor de pH de este electrolito nos encontramos en la interfase corrosión-pasivación; por eso el comportamiento de la curva muestra al material activo.

#### *Gráfico 3.4 Curvas de polarización del cobre en carbonato de sodio*

En las corridas 2 y 3 del gráfico 3.4 se observa un cambio de pendiente en un potencial de aproximadamente -0.1 Volt, y se observa que el aumento de la densidad de corriente es mínimo, se puede decir entonces que se forma una zona muy estable de pasivación.

Probablemente se forma una película de carbonato estable que brinda cierta protección al sustrato metálico de cobre.

De acuerdo al diagrama de Pourbaix del cobre en agua, y basándose en el pH y potencial de trabajo, nos encontramos en una zona de pasivación.

#### *Gráfico 3.5 Curvas de polarización del cobre en bicarbonato de sodio*

En el gráfico 3.5 en las dos corridas se presenta un cambio de pendiente en un potencial de cero volts y una pequeña disminución en la densidad de corriente, por lo que se observa una zona estable de pasivación, que posteriormente presenta un cambio en la densidad de corriente, pasa de -3.8 a -3.75 aproximadamente.

Estos cambios en la salida de corriente ocasionan que se rompa la película de óxido que probablemente se formó.

Comparación de los gráficos 3.4 y 3.5. El carbonato y bicarbonato de sodio presentan el mismo potencial de corrosión, aproximadamente de -0.1 volt. Este comportamiento puede deberse a la posible formación de un producto de corrosión o pátina análogo en ambos casos, aunque el intervalo de pasivación del carbonato de sodio es más grande que en el bicarbonato de sodio. Esta diferencia en la zona de pasivación puede deberse probablemente al espesor de la película [18], o a la estabilidad del óxido formado.

El carbonato presenta un pH más básico que se encuentra perfectamente delimitado en la zona de pasivación del diagrama de Pourbaix y el bicarbonato de sodio se encuentra en la interfase corrosión-pasivación.

#### **Gráfico 3.6 Curvas de polarización del cobre en sulfato de cobre**

Las curvas del gráfico 3.6 son muy similares y siempre se presenta zona de activación. La película verde que se forma sobre la superficie del cobre brinda muy poca protección contra la corrosión debido a que siempre hay un intercambio de iones  $\text{Cu}^{2+}$  entre el electrolito y cobre metálico.

Según el diagrama de Pourbaix nos encontramos en la zona de corrosión, esto es siempre hay activación.

#### **Gráfico 3.7 Curvas de polarización del cobre en sulfato de sodio**

En las corridas 1 y 2 del gráfico 3.7 se presenta un pequeño hombro, pero no hay una disminución en la densidad de corriente, solo se presenta la zona de activación. Este comportamiento es similar al reportado por Gómez Navarro [12].

Según el diagrama de Pourbaix, nos encontramos en la zona de pasivación y aunque esto parece contradictorio con el gráfico debemos recordar que la comparación que se hace es en base al sistema cobre-agua.

#### **Gráficos 3.8 y 3.9 Curvas de polarización del cobre en agua destilada y en agua de lluvia**

Para los gráficos 3.8 y 3.9, las curvas de polarización para el agua destilada y agua de lluvia son muy similares, la salida de corriente para el agua destilada ( $-8.5 \text{ A/cm}^2$ ) es menor que para el agua de lluvia ( $-8.2 \text{ A/cm}^2$ ). Presentan también similitud en el potencial de corrosión y en la  $i_{\text{corr}}$ , que para el agua destilada es de  $1\text{E}-9$  y para el agua de lluvia es de  $1\text{E}-8.9$ .

Los gráficos 3.8 y 3.9 nos muestran que al aumentar el potencial, la densidad de corriente ya casi no aumenta, y si el paso de corriente es mínima, entonces el intercambio de electrones o no se está dando o es muy poco, deteniendo o impidiendo las reacciones de oxidación-reducción.

Consultando el diagrama de Pourbaix del cobre en agua, este nos dice que nos encontramos en la zona de pasivación.

**Gráfico 3.10 Curvas de polarización del cobre en cloruro de sodio**

Gráfico 3.10. Con respecto al cobre en cloruro de sodio, aquí sí se presenta un cambio de pendiente y una disminución en la densidad de corriente en un potencial de aproximadamente -0.2 Volts, que inmediatamente después aumenta y vuelve a disminuir, lo que indica la probable formación de un óxido poco estable y que por tanto se rompe. Al romperse la primera capa de óxido, se forma otra película de un óxido distinto al primero. Pudieran ser estos por el potencial y el pH el óxido cuproso y el óxido cúprico.

De acuerdo al diagrama de Pourbaix y de acuerdo a los valores de pH y de potencial trabajados nos encontramos en la zona de pasivación.

## Diagrama de Pourbaix del cobre en agua a 25°C

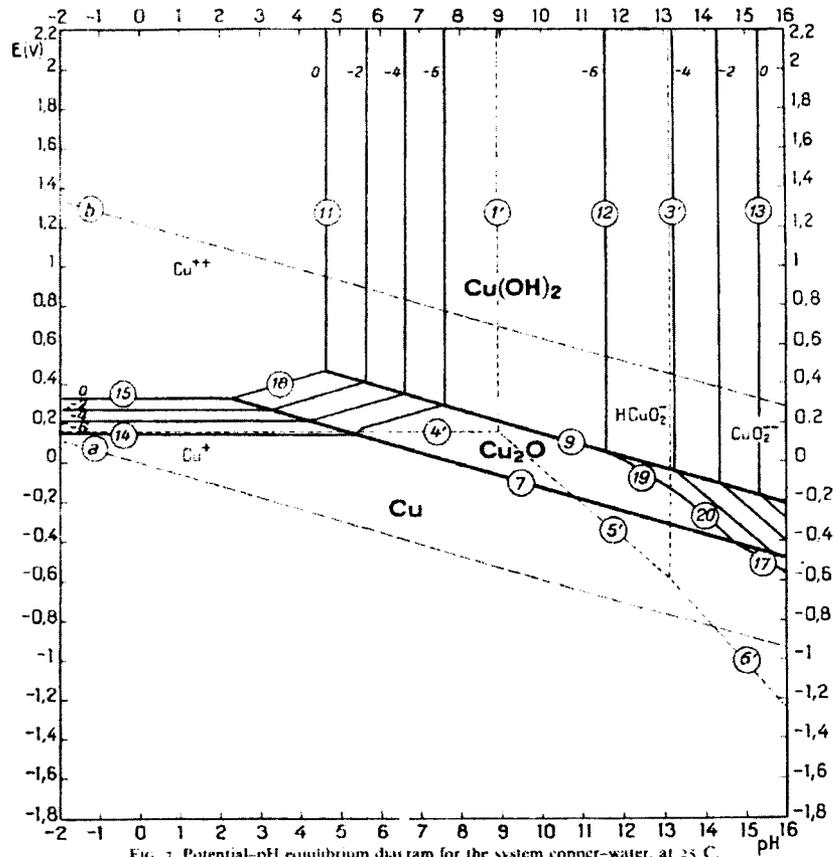


FIG. 2 Potential-pH equilibrium diagram for the system copper-water, at 25 C.

## CONCLUSIONES

- ❖ El electrolito más agresivo para el cobre fue el sulfato de cobre  $\text{CuSO}_4$  a pesar de que se forma una película de color verde azulado sobre el cobre, esta no brinda gran protección.
- ❖ El electrolito que favoreció la formación de la pátina más protectora fue el carbonato de sodio  $\text{NaCO}_3$ , por la zona estable de pasivación que presenta, por la estabilidad del óxido formado que no permitió el paso de electrones, a pesar de que este electrolito tenía la conductividad.
- ❖ El nivel de protección que brinda la pátina al cobre depende de la estabilidad del óxido formado.
- ❖ La conductividad del medio es un parámetro de poca influencia en el comportamiento de la pátina.

**BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Biswas, A.K.; Algie, S.H. et al; *"Process selection in extractive Metallurgy"*; Hayes publishing Co.; Australia; 1985
- [2] Biswas, A.K.; Davenport, W.G; *"Metalurgia extractiva del cobre"*; Limusa; México; 1993
- [3] Borsari, E.; *"Corrosion and protection"*; Springer; Londres; 1976
- [4] Bray, L., J.; *"Metalurgia extractiva de los metales no férricos"*; Ediciones Interciencia; España; 1960
- [5] Burus, R.M.; Bradley, W. W.; *"Protective coatings for metals"*; Reinhold Publishing Corporation; 1967
- [6] Chatterjee, U.K.; et al; *"Environmental degradation of metals"*; Marcel Dekker Inc; 2001
- [7] Chaussin, C.; *"Metalurgia. Elaboración de los metales"*; tomo II; Urmo Ediciones; España; 1975
- [8] Cicileo, Gabriela; et al; *"Comparative study of patinas formed on statuary alloys"*; Corrosion Science; Vol 46; 2004.
- [9] Constantinides; et al; *"Surface characterization of artificial corrosion layers on copper alloy reference material"*; Applied Surface Science; 2002.
- [10] Fitzgerald; et al; *"The chemistry of copper patination"*; Corrosion Science; Vol 40; No. 12; 1998.
- [11] Genesca Llongueras, Joan; *"Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión"*; Facultad de Química, UNAM; México; 2002.
- [12] Gómez Navarro, Sandra Patricia; *"Evaluación electroquímica del cobre para la obtención de pátinas"*; Tesis de Licenciatura; F. Q. UNAM; 2002
- [13] Leidheiser, Henry; *"The corrosion of copper, tin and their alloys"*; John Wiley and Sons; Nueva York; 1978
- [14] Mansfeld, Florian.; *"Corrosion Mechanism"*; Marcel Dekker Inc.; Nueva York; 2000

- 
- [15] Mining, minerals and sustainable development; *“Abriendo brecha: Minería, Minerales y Desarrollo Sustentable”*; 2002  
[http://www.iiied.org/mmsd/mmsd\\_pdfs](http://www.iiied.org/mmsd/mmsd_pdfs)
- [16] Pourbaix, Marcel; *“Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions”*; pergamon press; Londres; 1966
- [17] Pourbaix, Marcel; *“Lectures on electrochemical corrosion”*; NACE International; Estados Unidos; 1995
- [18] Rodríguez Acuña, Fausto; *“Comportamiento electroquímico del bronce...”* Tesis de maestría; F. Q. UNAM; 2005
- [19] Rojas Ramírez, Manuel; *“Estudio monográfico sobre pátinas de cobre”*; Tesis de Licenciatura; F. Q. UNAM; 2000
- [20] Schweitzer, Philip A.; *“Corrosion engineering handbook”*; Marcel Dekker Inc; Nueva York; 1996
- [21] Schweitzer, Philip A.; *“Atmospheric degradation and corrosion control”*; Marcel Dekker Inc; Nueva York; 1999
- [22] Suzuki, Ichiro; *“Corrosion resistant coatings technology”*; Marcel Dekker Inc; Nueva York; 1989
- [23] D. Lago, L. De Miranda, L. Sathler; *“Aplicação de pátinas artificiais na restauração de monumentos de bronze da cidade do Rio de Janeiro”*; Universidad del Estado de Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Química; <http://www.restauraciondemetales.cl/documentos>
- [24] Strandberg, Helena; *“Reactions of copper patina compounds II”*; Atmospheric Environment; Vol 32, No. 20; 1998.
- [25] Trethewey, Kenneth; et al; *“Corrosion for science and engineering”*; Longman; 1998
- [26] Rosales, B.; et al; *“evaluation of the protective of natural and artificial patinas on copper, part I”*; Corrosion Science 41; No 41; 1999.
- [27] Stern M. Geary; *“ Electrochem. Soc. ”*; 1955
- [28] Stern M. Geary; *“ Electrochem. Soc. ”*; 1955
- [29] Stern M. Geary; *“ A method for determining corrosion rates from linear polarization data ”*(1958)

- [30] Lopez G., et al; *“Tres métodos para evaluar una velocidad de corrosión”*;  
Facultad de Química, UNAM.
- [31] J. Vernon y L. Whitby; *Inst metals*; 44: 389 ;1930
- [32] ASTM; *“Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization  
Resistance Measurements”*; ASTM G59; Pennsylvania ; 2000
- [33] [www.codelco.com](http://www.codelco.com)