00521
59

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"ESTUDIO ELECTROQUIMICO DEL COBRE PARA LA OBTENCION DE PATINAS PROTECTORAS"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

SANDRA PATRICIA GOMEZ NAVARRO

MEXICO, D.F.

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2003

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	**Prof. Juan Genescá Llongueras.**
Vocal:	**Prof. Aurora de los Angeles Ramos Mejía.**
Secretario:	**Prof. Francisco Javier Rodríguez Gómez.**
1er. Suplente:	**Prof. Carlos Rodríguez Rivera.**
2do. Suplente:	**Prof.José Luis García Villalobos.**

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Corrosión 211, Edificio D, Facultad de Química, UNAM.

Asesor del tema.
Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

Sustentante
Sandra Patricia Gómez Navarro

AGRADECIMIENTOS.

A **México** por darme tantos años de cobijo y por la gente maravillosa que he conocido.

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, especialmente a la **Facultad de Química**.

Al **Laboratorio de Corrosión de Ingeniería Metalúrgica** por la ayuda en el desarrollo experimental de este trabajo.

De manera muy especial a mi asesor el **Dr. Francisco J. Rodríguez G.** quiero agradecer su amistad, apoyo, confianza, orientación en la realización de este trabajo, y sobretodo por su paciencia.

Al honorable jurado: **Dr. Juan Genescá** y la **M. Aurora Ramos** por el tiempo que dedicaron para la revisión y corrección de este trabajo.

Al **I.Q.M. Carlos Rodríguez Rivera** por sus asesorías, cooperación y la ayuda brindada siempre, gracias prof.

A las personas del Taller del Conjunto D, en especial al **Sr. Gabriel Nieto** por su apoyo desinteresado.

A todas las personas que han intervenido de alguna manera en mi desarrollo profesional. **Gracias.**

DEDICATORIAS.

A **Dios** por darme el don de vivir y ponerme en donde estoy, gracias por tú amor.

A **Venezuela** mi patria querida.

Aunque la distancia nos separe, siempre están en mí corazón y mis pensamientos:
A **mi Mami** y a **mi Papi**, porque gracias a ustedes he salido adelante, por su apoyo, confianza, cariño, sacrificio y amor. Además de las aventuras tan bellas que hemos vivido juntos, por darme la oportunidad de ser parte de esta familia que es la mejor.
A **Caya** porque no hay mejor amiga y hermana que tu, gracias por los consejos, por el apoyo, por siempre estar conmigo y ser mi paño de lágrimas, esta va por ti Lic.
Los amo mucho.

A mis hermanos del alma, los cuales siempre han estado conmigo en los peores momentos y me soportan día con día:
Toty por ser mi ejemplo a seguir, porque sin tu apoyo y ayuda esto no hubiese sido posible, nunca te podré pagar todo lo que haces por mí. Gracias Doctor.
Lucho por todo lo que vivimos, porque siempre me alientas y me haces reír hasta en los peores momentos, mi felicidad no sería la misma sin ti. Sigue adelante yo sé que puedes y confío en ti, pronto te llegará tú hora I.Q.P.
Los adoro con todo mi ser.

A ti **Amor** gracias por tu cariño, por estar a mi lado, por tu apoyo, consejos, comentarios y ayuda. Tu sabes que sin ti nada de esto sería posible. M. en M.(casi Dr.) **Alfonso López Juárez** gracias por enseñarme lo que es el amor, porque no hay cielo que cubra lo que siento por ti, ni palabras que decir, el tiempo que me queda por vivir, no bastará.
Te amo con todas mis fuerzas vida mía.

A **Nancy Lagunes** porque eres la hermana que nunca tuve, gracias por todas las odiseas que hemos pasado juntas y por todos los momentos compartidos. T. Q. M. **Hermana.**

A las **familias: Navarro Celay** y **Gómez Hernández**, así como toda su descendencia donde quiera que se encuentre. En especial a mis **abuelitos** queridos **Tulia / Juan** y **Maruja / Luis**, gracias porque desde chica me han dado mucho amor y me den la oportunidad de verlos pronto.
Un apartado muy especial a la **familia Navarro Vázquez** por hacerme sentir como en casa, gracias por la confianza depositada en mi y por todo su amor que es bien correspondido, **Tulis** sabes que siempre estaré contigo.
A mis tíos queridos que se encuentran en México y a cada uno de los miembros de cada familia, gracias.
Los quiero mucho a todos.

A la familia **López Juárez** por sus atenciones y cariño para conmigo. **Muchas gracias.**

A **Morgan** con amor.

D

A mis amigos más antiguos: **Elizabeth, Miriam, Edgar e Iván**, gracias por todos los gratos momentos que pasamos juntos, por ser tan auténticos y carismáticos. Siempre están en mi mente.

A **Susana Cano** por estos 8 años de amistad tan sincera, por su confianza, apoyo y cariño. Gracias amiga eres la mejor, porque hasta en los peores momentos estamos conectadas, espero no fallarte nunca, **te quiero mucho Sus**.

A **Rosa Ma. Valdés** por compartir conmigo tantas cosas, por escucharme, soportarme y tenderme la mano cuando la necesito, espero que dure para toda la vida. Gracias **Rosy** siempre serás mi amiga incondicional. **T.Q.Q.J**.

A mis amigos de la carrera por las risas, aventuras, reuniones y cariño mostrado: **Chucho, Rubén, Isaac y Pepe**. De todo corazón les doy las gracias, nunca olvidaré lo que han hecho por mí. **Son lo máximo**.

A **Samantha** porque a pesar de todo te considero mi amiga. **Gracias**.

A **Ireis** a quien le agradezco los ratos tan felices que pasamos juntas y las reconfortantes llamadas a media noche.

De manera muy especial a los amigos del edificio D: **Carmen, Celia y Fernanda (Las chicas súper poderosas), Manuel, Trini, Israel, Miguel y Alfredo**. Por la ayuda, consejo, bonitas palabras de aliento, gracias por estar aquí y dejarme compartir con ustedes tantas cosas inolvidables.

A los amigos de Corrosión y a los vecinos de Extractiva por el apoyo incondicional que me han brindado: **Marco, Edgar, José L. G., Carlitos, Ricardo, Ventura, José L. A. y Gerardo**.

A mis amigos de la Maestría porque somos un excelente equipo y nos llevamos tan bien: **Griselda, Vianey, Fidel, Lázaro, Pío y Téllez**. Gracias amiguitos y mucha suerte.

A **todos** los que estuvieron a mi lado en algún momento, que me ayudaron y compartieron conmigo un poco de todo, **muchas gracias**.

El cuerpo se purifica con el conocimiento y se enaltece ensayando mediante ese conocimiento; los instintos del hombre que tiene conocimiento se santifican; el alma del hombre elevado se torna alegre.

Friederich Nietzsche.

INDICE.

Objetivos e Hipótesis. iii

Introducción. iv

Capítulo I.- Fundamentos Teóricos. 1 - 23

1.1.- *Corrosión.*

1.1.1.- Definición.

1.1.1.1.- *Corrosión del cobre.*

1.1.2.- Tipos.

1.2.- *Cobre.*

1.2.1.- Obtención.

1.2.1.1.- *Metalurgia por vía seca.*

1.2.1.2.- *Metalurgia por vía húmeda.*

1.2.2.- Diagrama E-pH, *Cu-H_2O.*

1.2.3.- Propiedades.

1.2.2.1.- *Propiedades generales.*

1.2.2.2.- *Propiedades eléctricas.*

1.2.2.3.- *Propiedades mecánicas.*

1.2.2.4.- *Propiedades térmicas.*

1.2.4.- Usos.

1.3.- **Pátinas de cobre.**

1.3.1.- Definición.

1.3.2.- Tipos.

1.3.2.1.- *Pátinas Naturales.*

1.3.2.2.- *Pátinas Artificiales.*

1.3.2.2.1.- *Métodos de obtención.*

1.3.3.- Ventajas y Desventajas.

1.4.- **Técnicas de evaluación.**

1.4.1.- *Gravimetría.*

1.4.2.- *Resistencia a la polarización.*

1.4.3.- *Extrapolación de Tafel.*

Capítulo II.- Técnica Experimental. 24 - 27

2.1.- Pérdida de peso.

2.2.- Técnicas electroquímicas.

2.2.1.- Resistencia a la polarización.

2.2.2.- Curvas de polarización.

Capítulo III.- Resultados y Discusión. 28 - 44

3.1.- Nitrato, cloruro, sulfato y mezcla de sales.

3.1.1.- Pérdida de peso.

3.1.2.- Potencial de corrosión contra tiempo.

3.1.3.- Rp contra tiempo.

3.1.4.- Curvas de polarización.

3.2.- Carbonato y bicarbonato.

3.2.1.- Pérdida de peso.

3.2.2.- Potencial de corrosión contra tiempo.

3.2.3.- Rp contra tiempo.

3.2.4.- Curvas de polarización.

3.3.- Mezcla de sales y mezcla acidulada.

3.3.1.- Pérdida de peso.

3.3.2.- Potencial de corrosión contra tiempo.

3.3.3.- Rp contra tiempo.

3.3.4.- Curvas de polarización.

3.4.- Discusión del diagrama de equilibrio del cobre.

3.5.- Discusión de los colores de los productos.

Capítulo IV.- Conclusiones. 45

Capítulo V.- Bibliografía. 46 - 48

OBJETIVOS.

- ✓ Evaluar electroquímicamente el comportamiento del cobre en diferentes electrolitos.
- ✓ Obtener pátinas de cobre en diferentes agentes agresivos.
- ✓ Determinar el efecto de algunas variables sobre los productos obtenidos.

HIPÓTESIS.

El cobre, y en consecuencia la pátina formada, presentan comportamiento electroquímico diferente en función del electrolito de prueba.

El pH del electrolito resulta una variable determinante en las características de la pátina formada.

INTRODUCCIÓN.

El Cobre es un metal de mucha importancia ya que tiene una gran variedad de usos, tanto en la vida cotidiana como en la industria (tuberías, utensilios de cocina, alambres de cobre para electricidad, etc.), sin embargo, bajo ciertas condiciones es fácilmente corroible.

Se pretende encontrar un recubrimiento protector para el cobre y con ello obtener un beneficio para la humanidad (durabilidad, conservación, resistencia). Este recubrimiento será lo que se conoce como "pátina".

En este trabajo se utilizarán tres técnicas las cuales permitirán conocer el comportamiento del cobre en diferentes electrolitos y así poder determinar el efecto de algunas variables sobre los productos obtenidos (pátinas). Los métodos son:

- Método Gravimétrico
- Método de Resistencia de Polarización.
- Método de Extrapolación de Tafel.

Al comparar los resultados obtenidos se decidirá aquel electrolito donde se obtenga la mejor pátina protectora para el cobre y con esto lograr una buena propuesta que satisfaga los objetivos antes descritos, protegiendo todo objeto hecho de cobre.

La aplicación más importante en las que son empleadas las pátinas naturales y artificiales es, en su mayoría, trabajos puramente artísticos, ya sea para la realización de esculturas o monumentos (obras de arte), así como para la restauración de los mismos. En este trabajo, lo que se busca es que las pátinas artificiales sean las más convenientes para dichos trabajos.

CAPÍTULO I.

PAGINACIÓN DISCONTINUA

FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

1.1.- CORROSIÓN.

1.1.1.- Definición.

La corrosión es la causa general de la alteración y destrucción de la mayor parte de los materiales naturales ó fabricados por el hombre. [1]

Los metales son inestables en contacto con atmósferas húmedas que contengan oxígeno. A excepción de los metales nobles, todos los metales presentan una tendencia termodinámica a volver a convertirse en los compuestos de que proceden. La mayoría de los metales se presentan en la naturaleza en forma de óxidos, sulfuros, cloruros, carbonatos, etc. [1]

Esta reversión se produce como consecuencia de su reacción química con oxígeno ó con agua. La atmósfera húmeda origina películas superficiales que albergan iones disueltos que contiene el aire y esto hace que el ambiente en el que se encuentran dichos metales se vuelva un conductor y que se produzcan reacciones electroquímicas locales, entre las principales se encuentran la disolución anódica del metal que pasa a la película de humedad. Cuando en lugar de estar en contacto con la película de humedad, el metal se encuentra introducido en una disolución iónica verdadera, por ejemplo agua de mar, el ambiente puede resultar aún más corrosivo. En esencia esta es la forma en la que actúa la corrosión.

La fuerza conductora que causa que un metal se oxide es consecuencia de su existencia natural de manera combinada para alcanzar este estado metálico, a partir de su presencia en la naturaleza en forma de diferentes compuestos químicos es necesario que el metal absorba y almacene una determinada cantidad de energía. Esta energía le permitirá el posterior regreso a su estado original a través de un proceso de oxidación (corrosión). De las diversas operaciones que deben realizarse para extraer el metal del mineral, la primordial se puede resumir en una sola palabra: reducción; inversamente, las transformaciones sufridas por el metal que retorna a su estado original, también puede resumirse en la oxidación.

El término corrosión en un medio acuoso podría definirse como la destrucción de un metal mediante una ó más reacciones electroquímicas con su medio ambiente con el consiguiente deterioro de sus propiedades mecánicas. [1]

1.1.1.1.-Corrosión del cobre.

El cobre y sus aleaciones tienen muchas aplicaciones debido a su excelente resistencia a la corrosión, la cual se combina con sus otras propiedades. El cobre tiene baja velocidad de corrosión en aire contaminado, agua y ácidos no oxidantes deaireados. Las aleaciones de cobre han sido fabricadas durante miles de años, y bajo atmósferas rurales tiene velocidades de corrosión menores a 0.4mm en 200 años [2]. Resisten muchas soluciones salinas, alcalinas Y compuestos orgánicos. Por otra parte son susceptibles a un ataque en ácidos oxidantes, sales de metales pesados oxidados, sulfuros, amoníaco y algunos compuestos de azufre. La resistencia a las soluciones ácidas depende de la severidad del oxidante en la solución. La reacción del cobre con los compuestos del azufre lleva a la formación de sulfuros de cobre (CuS y Cu_2S).

En ambientes húmedos a temperatura ambiente, el producto de corrosión predominante responsable de la protección es el óxido cuproso (Cu_2O) [3]. Esta capa es adherente y sigue una cinética de crecimiento parabólico. El óxido cuproso es de tipo semiconductor formándose mediante los procesos electroquímicos.

$$4Cu+2H_2O \Rightarrow 2Cu_2O+4H^++4e^- \text{ (ánodo)}$$

y

$$O_2+4H^++4e^- \Rightarrow 2H_2O \text{ (cátodo)}$$

donde la reacción neta es:

$$4Cu+O_2 \Rightarrow 2Cu_2O$$

Por las reacciones de corrosión en el proceso, los iones cobre y los electrones tienen que migrar a través de la capa de Cu_2O. En la práctica se agregan aleantes de aluminio, zinc, estaño, hierro y níquel para incrementar la capa y éstos reducen la velocidad de corrosión significativamente .

El cobre refinado Electrolíticamente es casi inmune a la corrosión por esfuerzos y por hendidura, sin embargo, con una pequeña cantidad de fósforo (0.004%) el cobre se torna susceptible a la corrosión mencionada anteriormente. [4]

En resumen, el cobre es resistente a:

1) Agua de mar.
2) Aguas potables, calientes, frías, suaves y aireadas.
3) H_2SO_4, H_3PO_4, CH_3COOH, otros ácidos no oxidantes diluidos y a la desaireación en caliente o frío.
4) Exposición atmosférica.
5) Halógenos bajo condiciones específicas. [5]

El cobre no es resistente a:

1) Ácidos oxidantes, por ejemplo: HNO_3 y H_2SO_4 calientes y ácidos oxidantes aireados (incluyendo ácidos carbónicos).
2) NH_4OH (más O_2), NH_3^{2+} y forma el ion complejo $Cu(NH_3)_4^{2+}$; estos componentes causan la corrosión bajo esfuerzos y las que lo sufren más son las aleaciones.
3) Sales oxidantes y metales pesados, por ejemplo $FeCl_3$ y $Fe_2(SO_4)_3$.
4) Sulfuro de hidrógeno, azufre y otros compuestos de azufre. [6]

1.1.2.- Tipos.

La corrosión se presenta de diferentes formas. [7] Su clasificación está basada normalmente en uno de estos tres factores:

a) "La naturaleza del agente corrosivo".

La corrosión húmeda ocurre en presencia de agua o vapor de agua. Ésta usualmente incluye soluciones acuosas ó electrolitos. Un ejemplo común es la corrosión del acero en agua de mar.

La corrosión seca ocurre en un medio a altas temperaturas sin la presencia de la fase líquida, ó por encima del punto de rocío del medio ambiente en el que se lleva a cabo el fenómeno de corrosión. Vapores ó gases son generalmente los agentes corrosivos.

b) "Mecanismos de corrosión", este incluye reacciones tanto electroquímicas como reacciones químicas directas.

c) "Apariencia del metal corroído", puede ser uniforme o localizada. Dentro de esta clasificación es preciso hacer una distinción entre corrosión localizada macroscópica y ataque microscópico local.

La corrosión uniforme ocurre a lo largo de áreas completas en la superficie del metal y puede ser húmeda ó seca, electroquímica ó química. Este tipo de corrosión es la más fácil de cuantificar.

La corrosión localizada es el fenómeno en el cual la corrosión sólo afecta pequeñas áreas del metal.

En la corrosión microscópica local la cantidad de material disuelto es diminuta y el daño considerable puede ocurrir después de que el problema resulta evidente a simple vista, en este tipo de corrosión el ataque rara vez se extiende a toda la superficie del metal.

La corrosión galvánica puede ocurrir cuando dos metales diferentes están en contacto e inmersos en una solución electrolítica (conductora de la corriente eléctrica) en la cual existe una diferencia de potencial eléctrico que ocasiona el paso de una corriente a través de la solución.

Este flujo de corriente provocará la corrosión en uno de los metales que forman el circuito eléctrico. Si la diferencia de potencial entre los metales es grande, mayor será la probabilidad de tener corrosión galvánica.

La Corrosión por erosión aparece cuando un agente corrosivo se encuentra en movimiento sobre la superficie del metal aumentando la velocidad del ataque debido al desgaste mecánico y al fenómeno mismo de la corrosión.

En la Corrosión en hendiduras el ataque comienza en zonas dañadas del material ocasionadas por depósitos de suciedad, productos de corrosión y por pinturas en mal estado, así como cambios de acidez en la grieta y la falta del inhibidor en la misma.

La Corrosión por picadura es la formación de agujeros de diferentes formas y tamaños en la superficie del metal, sin que la superficie restante sea atacada.

Corrosión exfoliante es un ataque corrosivo por debajo de la superficie que, sin embargo, comienza sobre ésta y tiende a propagarse al interior de la misma. Esta difiere de la picadura en que el ataque presentado es en forma de pequeñas láminas en el interior del metal.

Corrosión por ataque intergranular ó intercristalino es cuando el ataque se extiende hacia adentro, siguiendo el límite ó borde de grano.

1.2.- COBRE.

1.2.1.- Obtención.

Existen dos métodos de producción de cobre: vía seca y vía húmeda. La primera es la más utilizada en la transformación de los minerales sulfurados, mientras que la segunda se emplea exclusivamente para la transformación de los minerales de óxido de cobre. [8]

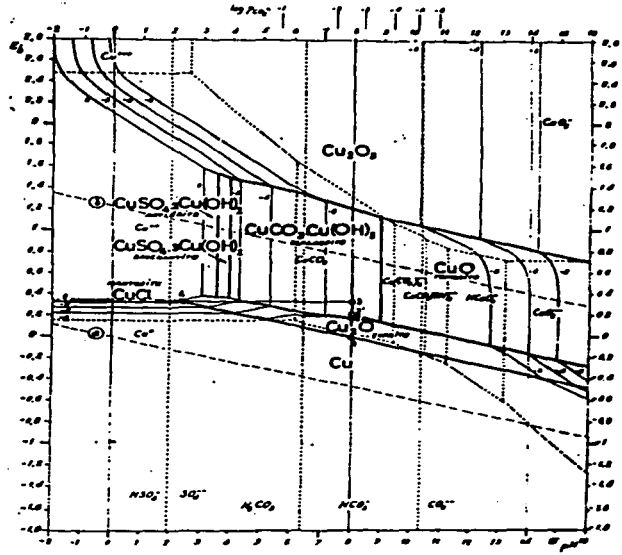
1.2.2.- Diagrama E-pH, Cu-H_2O.[9]

Existen herramientas termodinámicas como los diagramas de E vs. pH, mejor conocido con el nombre de diagrama de Pourbaix, que sirven para poder predecir las zonas de estabilidad termodinámica a diferentes valores de pH.

En este caso se presenta un diagrama de equilibrio del Cu con 4 diferentes componentes (Cl^-, CO_2, SO_3 y H_2O). Figura 1.2.2.1.

Para entender un poco la interpretación del diagrama de la figura 2.4.1. se hará un ejemplo ilustrativo de un componente que será el HCO_3^-, que es estable a valores de pH entre 6-8. En este caso se observan las zonas de predominancia siguientes:

A valores de potencial por debajo de 0V aproximadamente, se puede decir que el cobre se encuentra en la zona de inmunidad, mientras que arriba de ese valor hasta 0.24V se puede obtener Cu_2O. Para el intervalo de 0.24-0.35V se puede obtener además el $CuCO_3$ y para potenciales mayores de 0.35V también se encuentra el Cu_2O_3 .



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 1.2.2.1 Diagrama de equilibrio del cobre con cinco componentes Cu-Cl-CO_2-SO_2-H_2O a 25°C.

1.2.3.-Propiedades.

El cobre es un metal que posee una elevada conductividad térmica y eléctrica, las cuales se ven muy afectadas por la presencia de impurezas. Presenta un color rojo característico, es muy maleable y dúctil en estado de alta pureza. [10]

En condiciones atmosféricas normales es bastante resistente a la corrosión, pero cuando la atmósfera es húmeda se recubre con una capa verde de pátina, compuesta por carbonato básico de cobre fuertemente adherida que lo protege de ulteriores ataques. Los vapores de ácido sulfhídrico lo ennegrecen con una ligera capa de sulfuro de cobre que lo protege. [10]

Si después de su vaciado se enfría bruscamente desde la temperatura al rojo, el cobre se vuelve más suave y plástico, pero si se enfría de manera lenta se vuelve quebradizo, debido a la estructura cristalina gruesa que se genera con el enfriamiento lento; el cobre cristaliza en la red cúbica de caras centradas y por su plasticidad fácilmente se le puede trabajar en frío. [10]

El cobre tiene nula resistencia a la corrosión por azufre y sus compuestos, debido a la gran afinidad por el mismo. Los ácidos clorhídrico y sulfúrico lo afectan muy despacio, pero es soluble en el sulfúrico concentrado y caliente, el ácido nítrico lo disuelve en forma violenta aún diluido. Algunos ácidos orgánicos como los de los alimentos (vinagre) lo atacan. Todos sus compuestos son tóxicos. El cobre resiste la acción de las soluciones alcalinas, exceptuando las del amoníaco. [10]

Propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas del cobre tenaz refinado electrolíticamente. [10]

Propiedades generales	
Estructura cristalina	Cúbica centrada en las caras
Constante de la celda (20°C)	3.6153×10^{-10}m
Densidad	
Líquido (1083°C)	7.93×10^{3} kg/m^3
Sólido (1083°C)	8.32×10^{3} kg/m^3
Sólido (20°C)	8.89×10^{3} kg/m^3

Propiedades Eléctricas

Resistividad eléctrica (20°C, recocido)	1.71×10^{-6} ohm cm/°C
Conductividad eléctrica (20°C, recocido)	5.8001×10^{5} 1/ohm cm
Coeficiente de temperatura de la resistividad eléctrica (20°C)	0.0392×10^{-6} ohm cm/°C
Conductividad eléctrica del cobre tenaz refinado electroliticamente	5.85×10^{5} 1/ohm cm

Propiedades mecánicas del cobre tenaz recocido

20°C (tamaño de grano: 0.0025 cm de diámetro):	
Módulo elástico	1.2×10^{11} Newton/m^2 (17×10^{6} lb/in^2)
Resistencia a la tensión	2.3×10^{8} Newton/m^2 (34×10^{3} lb/in^2)
Límite elástico	7.6×10^{7} Newton/m^2 (11×10^{3} lb/in^2)
Alargamiento	50% (a la falla)
Dureza Rockwell F.	45
Intervalo de temperatura de trabajo en caliente	750-950°C

Propiedades térmicas

Temperatura de líquidus	1083°C
Temperatura de sólidus	1065°C
Calor latente de fusión	48.9 kcal/kg
Temperatura de ebullición	2595°C
Calor latente de vaporización	1150 kcal/kg
Calor específico (20°C)	0.092 kcal/kg°C
Cp (Cu Sólido)	$8.51\times10^{-2}+2.36\times10^{-5}$ TK (kcal/kg°C)
Cp (Cu Líquido)	0.118 kcal/kg°C
Coeficiente de expansión térmica lineal:	
20-100°C (promedio)	16.8×10^{-6} 1/°C
20-300°C (promedio)	17.7×10^{-6} 1/°C

Conductividad térmica:	
(Cu Sólido, 20°C)	9.34×10^{-2} kcal/m seg. °C
(Cu Líquido, 1200°C)	3.2×10^{-2} kcal/m seg. °C
Emisividad total (como fracción de la emisividad de cuerpo negro)	
Sólido (100°C)	0.02
Líquido	0.15
Sólido oxidado (200-600°C)	0.6

1.2.4.- Usos.

La utilización del cobre es tan amplia en la ingeniería como en la industria y puede atribuirse a la combinación de sus excelentes propiedades como son: la alta conductividad térmica y eléctrica; gran resistencia a la corrosión; magnífica plasticidad para trabajarse en frío y en caliente; se presta para alearse con otros metales dando lugar a muchas aleaciones; además, gran facilidad para soldarse.

Un elevado porcentaje de la producción mundial de cobre se utiliza para propósitos eléctricos (alambres, cables, tubos, cintas, tiras, etc.), también en la fabricación de aparatos tales como destiladores, evaporadores, radiadores, alambiques, condensadores, láminas para formar recipientes. En la construcción naval y de edificios, aparatos domésticos y en la industria bélica.

Algunas de las calidades del cobre son: [11]

a) Cobre electrolítico y de baja resistividad. Ambos contienen alrededor de 99.9% de cobre con plata y se usa en conductores eléctricos.

b) Cobre arsenical que contiene de 0.25 a 0.5% de arsénico. Este tipo de cobre se emplea para elevar la resistencia mecánica y la resistencia al calor, se utiliza para tubos de condensador.

c) Cobre afinado al fuego que no ha sido purificado por electrólisis contiene casi el 99.1% de cobre y plata, con un máximo de 0.1% de arsénico; se utiliza para fines mecánicos.

d) Cobre desoxidado y exento de oxígeno, con 0.0001% de oxígeno. Posee excepcional plasticidad y buenas propiedades para soldarlo y no está sometido a la fragilidad resultante de la exposición de una atmósfera reductora.

e) Cobre tenaz que puede contener hasta 0.07% de oxígeno. Si este tipo de cobre se calienta en una atmósfera reductora por encima de 399°C los gases reductores reaccionan con las películas de óxido en la periferia de los granos y forman hendiduras, las cuales son causa de que la pieza resulte frágil. La presencia de pequeñas cantidades de oxígeno es esencial para obtener piezas coladas sanas con hornos de afino ordinario y da como resultado buenas propiedades mecánicas.

1.3.- PÁTINAS DE COBRE.

1.3.1.- Definición

i. Del latín pátina: plato, por el barniz de que están revestidos los platos antiguos; barniz duro, de color aceitunado y reluciente, que por la acción de la humedad se forma en los objetos antiguos de bronce. [12]

ii. Es un producto de corrosión característico del cobre y sus aleaciones (bronces y latones) de color verde aceitunado y obtenido por la acción de la humedad (exposición atmosférica). [3]

1.3.2.-Tipos.

1.3.2.1.-Pátinas Naturales.

Cuando se exponen cobre y aleaciones de cobre a la atmósfera por un tiempo prolongado, se formarán capas delgadas de productos de corrosión, por lo general de color verde pardusco o azul verdoso. A esta capa se le conoce como pátina. Se considera que la pátina da aspecto agradable y estético a las esculturas y a la arquitectura. Una vez que la pátina se establece en el objeto, tiende a ser muy estable para volverse parte permanente de la edificación u objeto a la cual se le haya formado. Algunos cambios significativos pueden sufrir las pátinas bajo ciertas condiciones ambientales, que pueden ser perjudiciales. La escala de tiempos para la formación de la pátina varía substancialmente dependiendo de la localización geográfica, así como también la velocidad de corrosión se ha incrementado a partir de los años cincuenta. El tiempo requerido para la formación de la pátina donde en 1920 era de menos de 10 años [13], y esto fue por tres décadas hasta que Fresman y Kirby dieron otra escala de entre 10 y 14 años [14]; Holmes estableció que la escala es entre 6 y 7 años [10]. Con ello se establece que a medida que pasa el tiempo real, disminuye el tiempo para el desarrollo de la pátina.

Se han realizado numerosos programas de campo sobre la exposición del cobre en la atmósfera sobre áreas específicas y los resultados de estos programas son presentados por Uhlig [16], Leidheiser [17], Mattsson y Holm [18] en los que se dan las velocidades de corrosión en diferentes ambientes y son:

$0.5\mu m\ año^{-1}$ en atmósfera rural

$1.0\mu m\ año^{-1}$ en atmósfera marina

$1\text{-}2\mu m\ año^{-1}$ en atmósfera urbana

$2.5\mu m\ año^{-1}$ en atmósfera industrial

Un acuerdo generalizado es que en los primeros años de exposición [19] las velocidades son muy altas y después de 10 años bajan hasta el punto de ser despreciables. [16] Los datos anteriores se determinaron mediante la técnica de pérdida de peso.

Se han realizado un número considerable de investigaciones y especulaciones sobre la naturaleza química y estado físico de las pátinas por corrosión y existen ciertos criterios los cuales pueden ser establecidos con un moderado grado de confianza en cuanto a la distinción entre una pátina formada por procesos naturales ocurridos durante la exposición prolongada y aquellas que han sido inducidas artificialmente.

Las pátinas de cobre son estructuras complejas químicamente hablando. Su mayor constituyente químico es bien conocido y se le relaciona con especies encontradas en la atmósfera. Los componentes de la pátina no reflejan directamente la composición atmosférica, sin embargo, estos constituyentes poseen cierta solubilidad, estructura cristalina, reactividades químicas y velocidades de formación.

Para la producción de los componentes que se encuentran en las pátinas de cobre se necesita lo siguiente: [20]

a) Un suministro de iones cobre.
b) Una capa acuosa en la superficie del cobre o de productos de corrosión subsecuentes. Esta capa se produce quizás por la adsorción del vapor de agua bajo condiciones de humedad elevada o puede ser por el resultado de la precipitación activa.
c) Una fuente de azufre. La procedencia podría ser de un gas atmosférico, partículas atmosféricas o rastros de iones en precipitación.
d) Un oxidante, quizás un gas atmosférico o un componente precipitado.

e) Una fuente de ácidos orgánicos, ya sea presente en la atmósfera o como constituyente de precipitación.
f) Una fuente de iones cloruros. Estas fuentes pueden ser en fase gaseosa, en zonas marinas, sal y aerosoles (partículas presentes de manera significativa).
g) Una fuente de iones nitrato. Se puede obtener de cualquier gas atmosférico o iones nitrato en precipitación.
h) Dióxido de carbón disuelto. Los carbonatos no son abundantes y son el resultado de procesos que involucran al CO_2 disuelto en la atmósfera para el desarrollo de la pátina.

Las pátinas naturales de cobre no tienen una apariencia lisa y uniforme, pero son bastante heterogéneas. La superficie muestra una estructura con una alta porosidad, esto es común para pátinas formadas en la atmósfera. [21] Esta porosidad puede ser muy fácil de demostrar por la capacidad de absorber cantidades significativas de agua.

Cuando se exponen superficies largas de cobre en combinación con una variedad de inclinaciones a la exposición solar, la patinación no procederá uniformemente. En cambio en una posición horizontal la superficie se patinará más rápido que una vertical. [22,23]

Estudios de laboratorio indican que los rayos solares pueden acelerar la corrosión del cobre en un ambiente controlado, [24] sin embargo, exámenes cuidadosos han demostrado que los fotones no tienen un papel preponderante en el proceso de patinación bajo condiciones normales; la adherencia de la pátina es muy alta además de ser estable al rozamiento o bajo condiciones secas o en la presencia de agua o alcohol, sin embargo, se exfolia fácilmente si se humedece con acetona.

La composición y estructura cristalina de las pátinas de cobre dependerá en gran medida de las sustancias que se utilizaron para el ataque, de las cuales se mencionan a continuación las más comunes:

- ✓ Óxidos de cobre y azufre.
- ✓ Sales inorgánicas de cobre.
- ✓ Otros sulfatos.
- ✓ Cloruros.
- ✓ Nitratos.
- ✓ Carbonatos.
- ✓ Sales orgánicas de cobre.

- ✓ *Acetato.*
- ✓ *Oxalato.*

1.3.2.2.- Pátinas Artificiales.

La patinación es un proceso de coloreado o cambio de apariencia artificial y superficial de un metal o aleación. La pátina, o capa adherida, es casi invariablemente el resultado de una corrosión química, pero este cambio de apariencia puede efectuarse también por medio de otras técnicas como la electrodepositación de otro metal. [25]

Los colores que se producen por la exposición a sustancias químicas son por lo general películas superficiales delgadas de óxidos y sulfuros, en ocasiones se producen combinaciones de ambas y con menor frecuencia, la formación de nitratos, fosfatos, cloruros, carbonatos y otros. [25]

La patinación artificial fue practicada en varias culturas para el tratamiento superficial de los objetos en la escultura y la arquitectura. En estos ámbitos se incluyen la protección y el embellecimiento que se le daban a tales objetos, para igualar a las pátinas naturales de la antigüedad.

Los principales métodos de patinación artificial llegan a ser tan precisos como los casos típicos en pátinas naturales.

Métodos de obtención.

Para la patinación artificial existen algunos métodos que son utilizados en objetos de arte para darles un acabado más atractivo y de paso para protegerlos de las inclemencias del medio ambiente al que van a ser expuestos.

Existen tres métodos fundamentales [26] para aplicar una pátina en metales, estos consisten en:

1) Aplicación de químicos a la superficie calentada ("método en caliente").
2) Aplicación de químicos a la superficie fría, por aplicación local o inmersión ("método en frío"). Una variación de éste consiste en aplicar los químicos a la superficie fría y después calentarla.
3) Exposición de la pieza a una atmósfera cargada de vapores químicos en cámara sellada ("método en cámara").

Los agentes químicos pueden aplicarse usando una brocha suave. Es importante evitar brochas o pinceles con elementos metálicos, como fierro, porque al aplicar los ácidos se puede contaminar el metal y los químicos y alterar el efecto esperado. Es preferible usar alguna herramienta de madera o plástico (este último sólo para los procesos en frío); también se puede utilizar un aspersor para aplicar los químicos, el cual es más lento pero produce pátinas más uniformes y homogéneas..

Método en caliente.

Cuando los químicos se aplican sobre la superficie calentada, el metal debe estar a una temperatura muy alta para que el líquido escurra; para lograr una superficie uniforme se empareja la cantidad del líquido sobre la superficie con una brocha.

En este método se debe enjuagar periódicamente la pieza para prevenir una sobre-oxidación de la superficie, la cual dará como resultado concentraciones gruesas que pueden escamarse, dando un aspecto desigual a la superficie. Esto se debe a las altas temperaturas involucradas, que promueven una concentración demasiado alta en la solución por la evaporación del agua que contiene. Los procesos de alta temperatura en general se consideran no sólo muy peligrosos, sino muy drásticos para la pieza, pues frecuentemente llegan a destruirla, sin embargo, dependiendo de la fórmula utilizada, en este método se logran pátinas muy homogéneas con pocas aplicaciones y en un corto tiempo. En otras fórmulas la aplicación de calor no se recomienda, porque no se logra ningún efecto o la pátina producida se quema con mucha facilidad.

Con respecto a esta última afirmación cabe destacar que es muy importante controlar la cantidad de calor aplicada, no sólo por el riesgo para el metal y para la pátina misma, sino porque la variación de la temperatura influye en el tono de color logrado.

Las fuentes de calor utilizadas para este método son muy variadas, pueden usarse pistolas de aire caliente, distintos tipos de sopletes, gas, gasolina o aceite, aparatos para soldadura de acetileno, o en general cualquier aparato que produzca calor. De todos estos el más recomendable es la pistola de aire caliente con regulador de temperatura.

Método en frío.

La aplicación de químicos sobre la superficie fría es más difícil de controlar, necesitan ser aplicados en forma sutil y luego calentar la pieza de manera ligera para acelerar la oxidación. No se debe sobre-calentar el metal cuando se hace de esta manera y se debe dejar enfriar totalmente antes de aplicar más solución. Es el método más lento, pero la pátina que se obtiene es más fina.

La aplicación de los químicos sobre la superficie fría del metal sin aplicación posterior de calor, actúa muy lento por un período largo de tiempo y producirá pátinas delgadas. Dependiendo del tipo de fórmula usada y de su concentración, se requerirá de una o varias aplicaciones sucesivas. Se deja secar a temperatura ambiente y se puede cubrir con algún material que permita un secado más lento y homogéneo.

Método en cámara.

La aplicación de pátinas por exposición del metal a atmósferas cargadas de vapores de químicos en cámara sellada es un método que permite la formación de colores muy uniformes, de capas muy delgadas y homogéneas sin riesgo para la superficie.

Usualmente este proceso se aplica a objetos de pequeño formato. El bronce puede introducirse a la cámara frío o caliente, seco o mojado, según el tono de color deseado y de la fórmula utilizada.

En general este método funciona mejor para soluciones ácidas con o sin sales, que para soluciones acuosas, porque estas sales se depositan en el fondo y lo que se evapora es sólo el agua, debido a que al estar dentro de una cámara aún cuando se haya aplicado caliente, se enfrían, se depositan y la concentración de la solución cambia radicalmente.

En este tipo de pátinas, cuando se usan ácidos concentrados, bases o combinación de ambos, con o sin sales, se logra un color uniforme. Por esto es necesario vigilar continuamente las piezas en la cámara, pues si se pasa el tiempo requerido hay riesgo de perder el efecto logrado.

SUSTANCIA	FÓRMULA	COLOR REPRESENTATIVO
Óxidos		
Cuprita	Cu_2O	Roja en diferentes tonos
Sulfuros		
Calcocita	Cu_2S	Manchas azules o verde
Covelita	CuS	Azul índigo u oscuro, manchas púrpura
Sulfatos		
Brocantita	$CuSO_4.3Cu(OH)_2$	Verde brillante o negruzco, esmeralda oscuro
Cloruros		
Nantokita	$CuCl$	Incoloro a blanco grisáceo
Atacamita	$CuCl_2.3Cu(OH)_2$	Verde brillante o negruzco, esmeralda oscuro
Paratacamita	$CuCl.3Cu(OH)_2$	Verde brillante o negruzco, esmeralda oscuro
Carbonatos		
Malaquita	$CuCO3.Cu(OH)_2$	Verde brillante
Azurita	$2CuCO_3.Cu(OH)_2$	Azul cielo
Nitratos		
Gerardita	$Cu(NO_3)_2.3Cu(OH)_2$	Verde esmeralda

Tabla 1.3.2 Pátinas más comunes. [27]

1.3.3.- Ventajas y Desventajas

Los usos que tuvo y tiene el cobre a lo largo de la historia son innegables: el empleo que hicieron de éste artistas y arquitectos resultó en un gran valor económico y estético. Su uso es tan amplio que el cobre y sus aleaciones estarán sometidos a la acción de agentes corrosivos: el suelo, atmósferas urbanas, industriales y marinas.

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". 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".

La diferencia en una obra de arte de metal y un bien cultural de metal en los tipos de pátina, radica en la naturaleza misma del objeto. Una obra de arte o escultura conlleva una serie de aspectos que no están presentes en un bien cultural cualquiera.

En una escultura, todos sus elementos tanto materiales como conceptuales, como forma, imagen, técnica de manufactura y la pátina misma, están determinadas únicamente por un interés artístico y es por eso que debe ser este concepto el que prevalezca como guía teórica y práctica, ante una intervención de restauración. Un bien cultural, en cambio, está determinado en todos sus aspectos, diseño, forma, acabado, etc., por su funcionalidad. En ambos casos se deben tener en cuenta las consideraciones que normalmente se aplican en un proceso de restauración, como son el respeto a la información histórica del objeto, la imagen (forma o diseño), la tecnología empleada en su manufactura y el paso del tiempo, todos estos aspectos importantes para la teoría de la restauración en general.

La pátina puede estar arriesgando la estabilidad de la obra de arte, por lo que es necesario hacer una consideración adicional al plantear su remoción, tomando en cuenta que es una parte integral del objeto y fue concebida para formar parte de él. Será necesario entonces establecer un proceso de intervención cuyas bases teóricas incluyan estas ideas para resolver si este tipo de pátina debe conservarse, restaurarse o removerse y volverse a aplicar en un caso parcial o total.

En cualquiera de estos casos será necesario, además de establecer los parámetros teóricos de la intervención, investigar las características materiales de este tipo de pátinas, a fin de determinar su comportamiento, composición, efectos sobre la superficie metálica, aspecto original, el paso del tiempo y especialmente si la pátina tuvo un buen desarrollo, para que contribuya a aislar a la superficie del contacto con el medio ambiente y, por lo tanto, protegerla y estabilizarla.

Tomando en cuenta toda la importancia y el uso del cobre se deben analizar una serie de ventajas y desventajas que posee cada tipo de pátina ya que tendrán limitaciones de acuerdo a la necesidad del usuario.

La principal ventaja de la pátina artificial es el tiempo, ya que como se comentó con anterioridad, la natural necesita un período más prolongado para lograr una formación uniforme y completa, mientras que en la artificial no es necesario esperar tanto para obtener el recubrimiento deseado.

Una de las grandes desventajas de utilizar la patinación artificial es la cantidad de componentes que se deben usar para obtenerla, tomando en cuenta que debe hacerse con mucho cuidado y precisión para que ésta cumpla con las características deseadas. Por otra parte, los métodos de obtención y aplicación de la misma en los metales son muy específicos por lo que dificulta también este proceso; por ello es más conveniente utilizar una pátina natural.

Otra desventaja de la pátina natural es que debido a que varía de acuerdo a la atmósfera en la que está expuesta, así como el clima en cada ambiente, todo esto provoca que la formación de la pátina no sea uniforme. Así que los cambios significativos que sufren las pátinas naturales bajo ciertas condiciones ambientales pueden ser perjudiciales para la formación de la misma, siendo en menor proporción el daño en las pátinas artificiales.

Por último, pero no menos importante se debe considerar la parte económica que en este caso es bastante significativa, debido a que una pátina artificial sí implica un gasto, mientras que en la pátina natural no es necesario.

1.4.-TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

Los tres métodos más utilizados para evaluar la velocidad de corrosión son: [88]

- Método gravimétrico o pérdida de peso.
- Resistencia a la polarización.
- Extrapolación de Tafel.

Los dos últimos son métodos electroquímicos y miden la velocidad de corrosión instantánea. Cabe señalar que estos dos métodos electroquímicos utilizan corriente continua.

1.4.1.-Gravimetría

La pérdida de peso de un material en contacto con una disolución corrosiva es una manera de tener una evaluación cuantitativa del proceso de corrosión. Relacionando la cantidad de material disuelto por corrosión en un tiempo dado, con la densidad y el área del material, se calcula la pérdida de espesor del material por unidad de tiempo.

$$(\text{Penetración(cm)/tiempo}) = (\text{g. perdidos}/\rho(\text{gr/cm}^3) * \text{área(cm}^2))/\theta;$$

donde: ρ = densidad del metal y θ tiempo.

Las unidades de penetración / tiempo suponen corrosión uniforme; si la corrosión no es uniforme, por ejemplo por picaduras, donde se ataca una pequeña zona del metal, las velocidades de corrosión reportadas serán más bajas que en la realidad, por lo tanto, la falla por picadura será antes del plazo esperado. Este método, no proporciona idea alguna sobre el mecanismo de corrosión y no es posible hacer mediciones teóricas acerca de materiales nuevos.

La posibilidad de utilizar este método se limita por la sensibilidad de la balanza. Los valores de corrosión obtenidos son valores promedio y no se puede conocer los cambios de velocidad de corrosión en cada momento, perdiendo así información valiosa sobre la cinética del proceso. Las variables que se controlan en este método son el peso de la muestra y el tiempo de inmersión. El parámetro experimental es el área geométrica de la muestra.

El método es muy sensible a la forma de manipular las muestras y sobre todo en su limpieza química cuando existen procesos de corrosión. Se requieren tiempos de experimentación muy largos para obtener resultados confiables.

1.4.2.-Resistencia a la polarización

La resistencia a la polarización, Rp, se define como la tangente de la curva de polarización en el potencial de corrosión, E_{corr}.

En el caso de una reacción sencilla controlada por transferencia de carga, la densidad de corriente de corrosión está relacionada con Rp por la ecuación de Stern y Geary.

$$j_{corr} = \frac{ba * bc}{2.303(ba + bc)} * \frac{1}{Rp} = \frac{B}{Rp}$$

Donde ba y bc son las pendientes de Tafel de las reacciones anódica y catódica, j_{corr} es la densidad de corriente de corrosión. Si el proceso catódico está controlado por difusión, la ecuación anterior se reduce a:

$$j_{corr} = \frac{ba}{2.303} * \frac{1}{Rp}$$

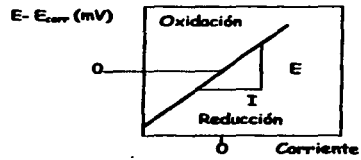


Figura 1.4.2.1. Gráfica representativa de la Rp.

La determinación de la Rp se lleva a cabo en las proximidades de la E_{corr}, de preferencia con un barrido potenciodinámico. Para una determinación cuantitativa de la I_{corr}, de acuerdo a las ecuaciones anteriores, Rp y B deben ser determinadas simultáneamente. Debe hacerse notar que las medidas de Rp experimentales contienen contribuciones de resistencias óhmicas tales como las de la capa del electrolito entre el capilar de Luggin y el electrodo de trabajo, capas superficiales, etc. El error debido a la no compensación de estas resistencias puede ser considerable, con la consiguiente evaluación de velocidades de corrosión por defecto. En cambio las modificaciones radicales del sistema en corrosión debida a una excesiva polarización están normalmente ausentes en las medidas de la Rp. De aquí que la mayoría de los instrumentos comerciales estén basados en la determinación de la Rp para determinar la velocidad de corrosión.

Este método presenta ciertas ventajas prácticas, como lo es la posibilidad de conocer la velocidad de corrosión en el momento de realizar la medida y por otra parte, la rapidez de las mismas, su sensibilidad, posibilidad de registro y por tanto de seguir la evolución de la velocidad instantánea de corrosión. Es un método no destructivo debido a que se aplica un potencial pequeño y no se expone por mucho tiempo la prueba.

La Rp es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión:

$$\frac{1}{Rp} = \left(\frac{dI}{dE}\right)_{E_{corr}}$$

1.4.3.-Extrapolación de Tafel

En este método se utiliza el concepto de potencial mixto, en el cual se postula que la reacción neta de corrosión es el resultado de dos ó más reacciones electroquímicas parciales, las cuales son en principio independientes entre sí.

Esta teoría asume que las reacciones anódica y catódica ocurren en cualquier punto de la superficie en constante cambio con una distribución estadística de posición y tiempo, contrario a la teoría de los ánodos y cátodos locales. Utilizando las relaciones de densidad de corriente y potencial (velocidad de reacción electroquímica y fuerza electromotriz), se puede describir la interacción que ocurre entre las reacciones de oxidación y reducción en el metal que se corroe.

En el par de reacciones electroquímicas:

$RED_1 \rightarrow OX_1 + n_1e^-$ simultáneamente con: $OX_2 + n_2e^- \rightarrow RED_2$

La relación entre la corriente (I) y el potencial (Ψ) se describe con las ecuaciones de Butler-Volmer de cinética electroquímica.

$$I_1 = I_{1a} + I_{1c} = I_{01}\left[e\left(\frac{\psi-\psi_{01}}{b'1a}\right) - e\left(\frac{\psi-\psi_{01}}{b'1c}\right)\right]$$

$$I_2 = I_{2a} + I_{2c} = I_{02}\left[e\left(\frac{\psi-\psi_{02}}{b'2a}\right) - e\left(\frac{\psi-\psi_{02}}{b'2c}\right)\right]$$

$$I_t = I_1 + I_2$$

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

donde:

I_{1a}, I_{2a}= corrientes anódicas de los pares OX_1/RED_1 y OX_2/RED_2.

I_{1c}, I_{2c}= corrientes catódicas de los pares OX_1/RED_1 y OX_2/RED_2.

I_t= corriente total(se mide experimentalmente).

Ψ_{01},Ψ_{02}= potencial de equilibrio OX/RED.

I_{01}, I_{02}= corriente de intercambio para el par OX/RED en su respectivo Ψ.

$$b'1a = \frac{RT}{(1-\alpha_1)n_1F} \qquad b'2a = \frac{RT}{(1-\alpha_2)n_2F}$$

$$b'1c = \frac{RT}{(-\alpha_1)n_1F} \qquad b'2c = \frac{RT}{(-\alpha_2)n_2F}$$

Estas pendientes están relacionadas con las pendientes de Tafel (b) de la siguiente manera:

$$b = 2.203b'$$

De estas pendientes depende el mecanismo de reacción. Haciendo el desarrollo matemático con las ecuaciones básicas de la cinética electroquímica se llega a la ecuación del proceso de corrosión.

El Ψ_{corr} es un potencial mixto, por lo tanto debe estar situado entre los potenciales de equilibrio de las reacciones involucradas en el proceso de corrosión.

Ψ_{corr} = Potencial mixto $\therefore$ $\Psi_{01} < \Psi_{corr} < \Psi_{02}$

En el valor Ψ_{corr}, la corriente total es igual a cero.

$$I_{1a}(\psi_{corr}) = |I_{2c}(\psi_{corr})| = I_{corr}$$

$$I_t = I_{corr}\left[e^{\left(\frac{\psi-\psi_{corr}}{b'1a}\right)} - e^{\left(\frac{\psi-\psi_{corr}}{b'2c}\right)}\right]$$

Cabe resaltar que esta ecuación matemática está basada en las siguientes hipótesis:

- Las ecuaciones de Butler Volmer de cinética electroquímica son aplicables, por tanto existe control activacional.
- No se producen caídas óhmicas en el electrolito, ni en capas superficiales del electrodo. No existe control resistivo.
- No hay polarización por concentración, por tanto no existe control por transporte.
- $|I_{1c}| = I_{2a} \cong 0$.
- El metal funciona simultáneamente como ánodo y como cátodo.
- No ocurren reacciones electroquímicas secundarias.

Esta ecuación tiene como objetivo determinar la I_{corr} por el método de extrapolación de Tafel, para ello se representa el desarrollo matemático de forma gráfica con el diagrama de Evans.

El diagrama de Evans (Ψ vs. Log I) linealiza los comportamientos exponenciales de la ecuación (I_T), sin embargo, en la práctica el comportamiento lineal sólo se observa cuando una de las componentes de la I_T predomina sobre la otra y sólo existe control por transferencia de electrones. A la zona lineal se le conoce como recta de Tafel en la rama anódica y catódica. Para determinar la I_{corr}, se grafica un diagrama de Evans, se ajustan a la curva las pendientes de Tafel en la rama anódica y catódica, en el punto de cruce con la línea de potencial de corrosión, se traza una línea hacia el eje X (Log I),dicho valor es el que nos interesa.

Por último el valor de la velocidad de corrosión se determina mediante:

$$V_{corr} = 0.13 * \frac{P.E}{d} * I_{corr}$$

donde:

V_{corr} se reporta en mpy (milipulgadas por año).

P.E= peso equivalente de la sustancia que se corroe en gramos/equivalentes.

d= densidad de la especie g/cm^3.

I_{corr}= densidad de corriente de corrosión en A/cm^2.

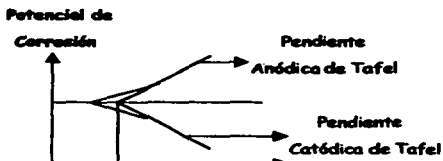


Figura 1.4.3.1. Gráfica características de Tafel.

CAPÍTULO II.

TÉCNICA EXPERIMENTAL.

Este trabajo consistió, primeramente, en la producción de pátinas artificiales a partir de diferentes electrolitos para su posterior evaluación empleando tres distintos métodos.

Las soluciones que se utilizaron para la producción de pátinas son las siguientes:

Electrolito	Concentración, mM.	pH.
NaCl	4	6
Na_2SO_4	4.5	6
$NaNO_3$	6	6
$NaHCO_3$	4	7
Na_2CO_3	4	9
Mezcla de sales (NaCl, Na_2SO_4, $NaNO_3$)	4, 4.5, 6 (respectivamente)	7
Mezcla de sales acidulada (NaCl, Na_2SO_4, $NaNO_3$)	4, 4.5, 6 "	2

Nota: Todos los reactivos utilizados para la elaboración de los electrolitos fueron grado analítico.

Las concentraciones de las sales empleadas para la realización de las mezclas fueron las mismas señaladas en la tabla.

A lo largo de la experimentación se realizó un seguimiento del pH en cada solución. Así, se vió que los valores de este parámetro se mantienen constantes en las mediciones realizadas: al principio, durante las pruebas y al final de ellas. Las soluciones mostraron esos valores de pH y no se modificaron de ninguna manera. El equipo que se empleó fue un pH-metro: *Cole Palmer, 05669-20*, figura 2.0.

Figura 2.0. pH-metro: Cole Palmer, 05669-20.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las probetas de cobre que fueron empleadas para la producción de pátinas tienen las siguientes formas:

Las dimensiones de las placas utilizadas en el método gravimétrico fueron de 1cm X 1cm. Por otro lado, las placas usadas en las técnicas electroquímicas fueron de 2cm X 2cm, como se muestra en las figuras anteriores, P1 y P2 respectivamente.

2.1.- Pérdida de peso.

Para la evaluación de pérdida de peso se utilizó un frasco de vidrio como celda de trabajo. En dicho frasco se colocó el electrolito correspondiente y las probetas fueron suspendidas dentro de éste por medio de un hilo nylon. Las placas fueron colocadas por triplicado en cada frasco para con ello obtener un promedio de la masa perdida. Como se muestra en la figura 2.1.

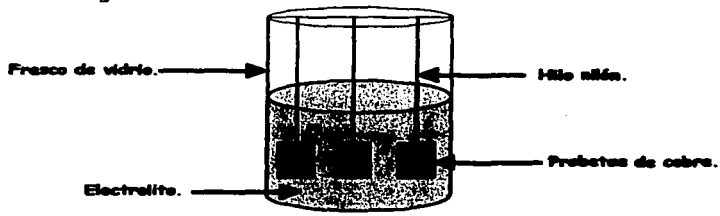


Figura 2.1. Representación esquemática del sistema empleado como celda de trabajo.

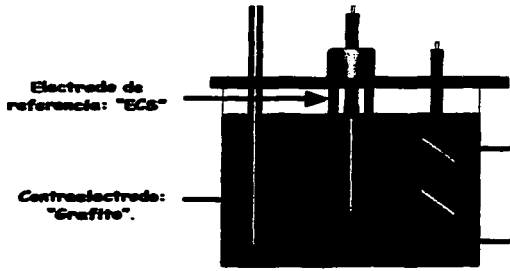
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las probetas empleadas en esta técnica fueron lijadas en toda su superficie y bordes hasta dejarlas a espejo con una lija de agua 600; desengrasadas sumergiéndolas en un recipiente con acetona. Con ayuda de una pinza y guantes (para no contaminarlas) se pesaron en una balanza analítica antes de sumergirlas en el electrolito. El tiempo de exposición de las placas de cobre fue de 1, 2, 3 y 4 semanas en cada solución.

Al retirar las placas del electrolito fueron decapadas y nuevamente pesadas. La solución decapante empleada fue de H_2SO_4 al 5% en volumen.

2.2.- Técnicas electroquímicas.

Para la evaluación electroquímica de las pátinas se emplearon técnicas de corriente directa (resistencia a la polarización y curvas de polarización). El montaje utilizado fue la típica celda electroquímica (figura 2.2.) con un arreglo de tres electrodos, empleando como electrodo de trabajo la probeta de cobre de 4cm² de área total expuesta, como electrodo de referencia se usó un electrodo de calomel saturado (ESC) y como contraelectrodo, un electrodo de grafito.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 2.2. Celda electroquímica típica.

2.2.1.- Resistencia a la polarización, Rp.

Se realizaron mediciones diarias durante un mes del potencial de reposo (E_{cp}), de los potenciales correspondientes a las corrientes anódica y catódica, realizando un barrido de -10 a 10 mV a partir de su E_{cp} por cada celda de trabajo. El equipo utilizado para las mediciones de Rp fue un potencióstato / galvanóstato: *PAR (Princeton Applied Research), modelo 173.* Figura 2.2.1.

Figura 2.2.1. Potencióstato / galvanóstato: PAR (Princeton Applied Research), modelo 173.

2.2.2.- Curvas de polarización.

Para realizar esta prueba se utilizaron placas de las mismas dimensiones y arreglo que en Rp. En este caso las placas no se mantuvieron sumergidas durante un mes como en el caso anterior, éstas se colocaron en el electrolito justo en el momento en que se inició la prueba y solo hasta que concluyó la misma: esto por cada placa y solución.

En cada medio y por triplicado, el barrido que se aplicó fue de -500mV a 1000mV, con una velocidad de 60mV/min. El equipo empleado en ésta prueba fue un Potencióstato: *ACM Auto Tafel*, el cual se encuentra conectado a una computadora que trabaja en ambiente Windows y que posee un software para el análisis y procesamiento de datos. Los resultados se obtuvieron directamente del software así como las gráficas de los mismos. Figura 2.2.2.

Figura 2.2.2. Potencióstato *ACM Auto Tafel* y computadora con el software.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

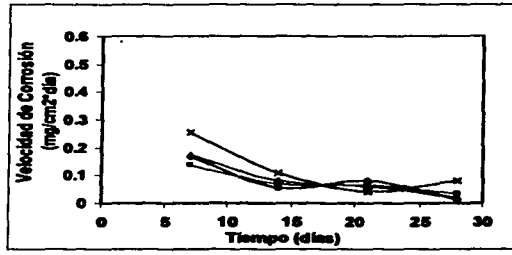
Las placas al finalizar las pruebas fueron observadas con un microscopio estereoscópico para con ello poder tener una mejor caracterización de las mismas.

CAPÍTULO III.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1.- Nitrato, cloruro, sulfato y mezcla de sales.

3.1.1.- Pérdida de peso.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

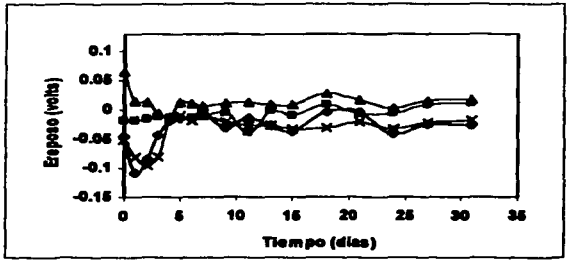
Figura 3.1.1. Velocidad de Corrosión vs. Tiempo. ♦ Mezcla, ■ Na_2SO_4, ▲ $NaNO_3$ y x NaCl.

La velocidad de corrosión del cobre en todos los electrolitos tiende a disminuir con el tiempo (figura 3.1.1.). En los cloruros no se obtuvo lo esperado, ya que no se detectó ninguna picadura en una evaluación visual, como si no se hubiera alcanzado el umbral de picado, de acuerdo a lo observado en la superficie de las placas; en la solución de cloruros se aprecia una mayor corrosión, pero en el día 21 se ve una similitud con todas las velocidades de corrosión de las diferentes curvas. En cuanto a las otras soluciones tienen valores muy semejantes de velocidad de corrosión, aunque la mezcla debería poseer un mayor valor de velocidad de corrosión por su composición, debido a que es más agresivo por contener todas las sales; claro que esto se puede explicar con la suposición hecha con anterioridad con respecto a los cloruros.

3.1.2.-Potencial de corrosión contra tiempo.

En estas curvas (figura 3.1.2.) se ve que el potencial de corrosión o de reposo tarda entre 6 y 9 días en alcanzar un estado estacionario. Para el nitrato con valores entre -10 y 20 mV vs ECS, mientras que para el cloruro de -40 y -10 mV vs ECS (tardó 6 días en

estabilizarse). En cuanto a los sulfatos, llama la atención que el potencial es constante alrededor de -10 mV vs ECS durante 7 días, y presente un mínimo a 11 días de casi -40 mV vs ECS. La mezcla se comporta igual que la solución de cloruro de sodio en los primeros 7 días, en tanto que el resto de la experimentación muestra variaciones que caen dentro de las gráficas correspondientes a las tres sales, para finalmente acercarse al comportamiento del cloruro, esto se puede atribuir a la influencia del cloruro al principio para romper películas preexistentes y promover la formación de nuevas, se observaron bajos valores de potencial, pero éste valor cambia al máximo en 30mv.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.1.2. Potencial de reposo vs. Tiempo. ♦ Mezcla, ■ Na_2SO_4, ▲ $NaNO_3$ y x NaCl.

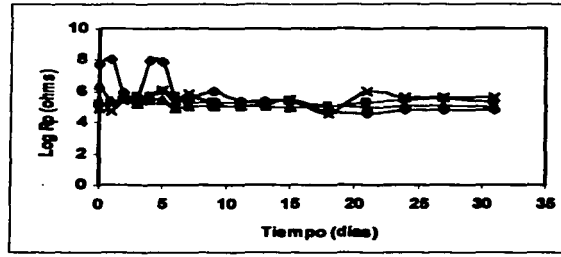
. También es importante comentar que en los primeros cinco días, en las curvas (exceptuando a la de sulfatos) se observa una clara inestabilidad del cobre en las soluciones, esto podría atribuirse a la reacción inmediata de las sales al contacto con el cobre, después al quinto día todas llegan a una estabilidad similar muy sorprendente.

3.1.3.- Rp contra tiempo.

En la figura 3.1.3. con nitratos se aprecia una similitud de variación con respecto a la curva de potencial de corrosión contra tiempo, figura 3.1.2. Por otra parte, la curva de Rp con cloruros varía y no se aprecia un valor claro, aunque parece aumentar ligeramente, éstas variaciones pueden ser debidas a picaduras que se estuvieran formando, aunque no fueron

detectadas en la observación al microscopio. En los sulfatos no se observan las correspondientes variaciones de Rp en el mismo periodo que en el Ecorr, que indican a su vez un aumento en el potencial, mientras que la Rp permanece constante después de 7 días y no refleja el máximo del día 11 que se ve en la figura 3.1.2.

La mezcla muestra un alto valor de Rp cercano a 1 Mohm al cuarto día, pero se aprecian importantes variaciones de Rp hasta de 2 órdenes de magnitud en 14 días.

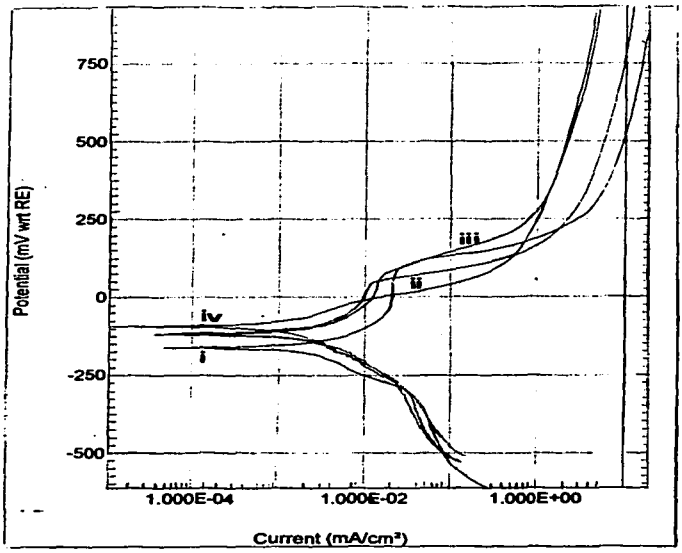


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.1.3. Rp vs. Tiempo. ♦ Mezcla, ■ Na_2SO_4, ▲ $NaNO_3$ y x NaCl.

3.1.4.- Curvas de polarización.

En todas las curvas (figura 3.1.4.) se muestra una pseudopasivación entre los intervalos 0-175 mV vs ECS, excepto en la curva de cloruros en la cual no se observa ésta zona de pseudopasivación; en esta zona, la salida de corriente permanece constante. Los potenciales de corrosión del sulfato y del nitrato son casi idénticos, del orden de -175 mV vs ECS, mientras que el que posee un mayor potencial es el cloruro (-145 mV vs ECS) y el más negativo es el de la mezcla de las sales con aproximadamente -200 mV vs ECS. La zona de pasivación analizada en la curva de cloruros no es muy amplia, por lo tanto la densidad de corriente varía.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.1.4. Curvas de polarización de: i) Mezcla, ii) Na_2SO_4, iii) $NaNO_3$ y iv) NaCl.

3.2.- Carbonato y bicarbonato.

3.2.1- Pérdida de peso.

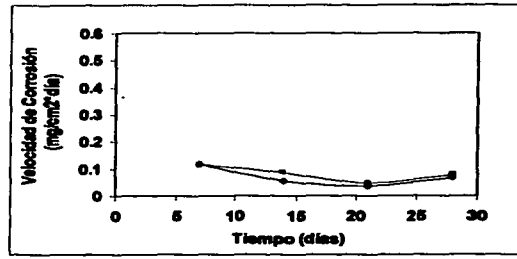


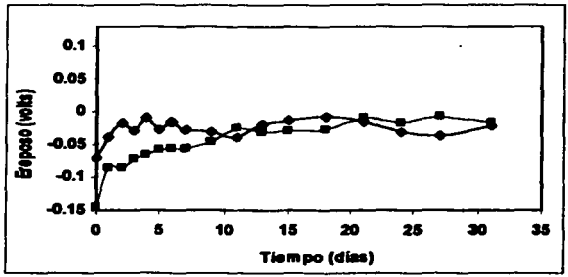
Figura 3.2.1. Velocidad de Corrosión vs. Tiempo. ♦ $NaHCO_3$ y ■ Na_2CO_3.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

De la figura 3.2.1. se aprecia una mayor corrosión en las probetas inmersas en soluciones de carbonato que en aquellas sumergidas en bicarbonato. Al parecer, los productos de corrosión formados en la solución de carbonato protegen al substrato y una vez que se forman, la velocidad de corrosión disminuye, lo que explica que la pérdida de material sea baja hacia el final de la experimentación, este producto puede que sea no adherente, debido a que se observó que se desprendía una película de la placa que se depositaba en el fondo del recipiente.

3.2.2.- Potencial de corrosión contra tiempo.

Los resultados que se analizan aquí en la figura 3.2.2. son los que se obtienen como base para realizar la prueba de polarización lineal. Aunque se aprecian diferencias en los potenciales de libre corrosión cuando se comienza la prueba, desaparecen al segundo día y no parece haber diferencias posteriores entre un electrolito y otro. Llama la atención el hecho de que al parecer las probetas se activan y rápidamente pasan a valores más positivos de potenciales mostrando una clara tendencia a la estabilidad. Éstas sólo se ven diferentes hasta el día nueve, a partir de allí el comportamiento entre ambas es análogo y se confunden unos puntos con otros.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.2.2. Potencial de reposo vs. Tiempo. ♦$NaHCO_3$ y ■Na_2CO_3.

3.2.3.- Rp contra tiempo.

Efectivamente, los valores de Rp (figura 3.2.3.) se vuelven muy bajos de acuerdo a lo que se observa en la gráfica, esto se puede atribuir a que el cobre inmerso en solución de carbonato de sodio se activa: muestra un aumento en la resistencia que resulta en una disminución de la velocidad de corrosión a partir del tercer día. En otras palabras, se aprecia concordancia entre los resultados de Rp y de pérdida de peso. Es conveniente recordar que, por ejemplo, para una película de pintura buena presenta un valor de Rp del orden de 10^8. [29]

En la disolución de bicarbonato, un incremento análogo al mostrado en carbonato se aprecia en el día cuarto y hay tendencia a la estabilización del potencial, lo que también refleja estabilización de la película superficial. Ciertamente esta tendencia a la estabilidad es más marcada en la disolución de carbonatos que en aquella de bicarbonatos, pero no puede negarse su existencia.

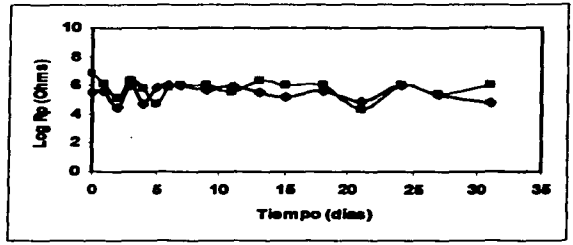


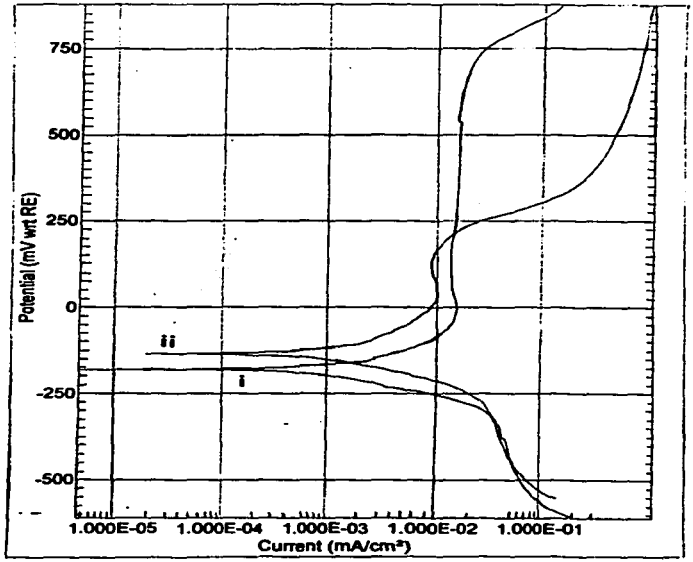
Figura 3.2.3. Rp vs. Tiempo. ♦$NaHCO_3$ y ▫Na_2CO_3.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.2.4.- Curvas de polarización.

Al analizar las curvas de polarización obtenidas (figura 3.2.4.) en la disolución de carbonato de sodio, puede decirse que hay buena reproducibilidad desde el potencial de corrosión (-175 mV vs ECS) hasta la zona de transpasivación, que se define por arriba de los 500 mV vs ECS. Se aprecia un amplia zona de pasivación con productos de corrosión que impiden el aumento de la densidad de corriente y la mantienen entre 10 y 20 $\mu A/cm^2$, que son valores muy altos para poder ser considerados pasivantes, sin embargo, el hecho de que se mantengan constantes en un amplio intervalo ya resulta positivo. Cuando se ubican sobre la curva los potenciales medidos en la prueba de Rp, se encuentran pasando de la zona de activación a la de pasivación (o al menos pseudo-pasivación).

Por su parte las curvas de polarización de cobre en disolución de bicarbonato muestran una zona estrecha de pasivación, que abarca apenas 200 mV en comparación con la amplia zona descrita en las curvas del carbonato. La salida de corriente que se puede medir en la zona de pasivación, se encuentra entre 10 y 20 $\mu A/cm^2$. El potencial de corrosión se encuentra entre -125 y -150 mV vs ECS.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

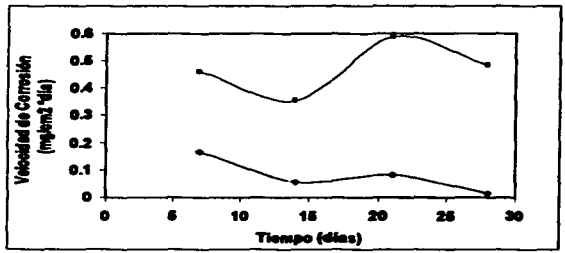
Figura 3.2.4. Curvas de polarización de: i) Na_2CO_3 y ii) $NaHCO_3$.

Ambas curvas tienen en común la salida de corriente de pasivación y el potencial de corrosión. Este comportamiento podría explicarse en la posible formación de un producto de corrosión análogo en ambos casos, que sin embargo muestra diferencias en la estructura final, lo que resulta en un intervalo de pasivación mucho menor. Tal vez estas diferencias se encuentran motivadas por una variable que refleja de manera indirecta la estabilidad: pH.

La solución de bicarbonato de sodio tuvo pH = 7 y la de carbonato un valor de pH igual a 9. Podría tratarse del mismo producto de corrosión, que siendo similar en ambos casos, muestra estabilidad en pH alcalino, en tanto que a pH neutro no resulta protector pues en su formación deja espacios vacíos en la película protectora. Esta hipótesis podría ser confirmada mediante un estudio de Rayos X de ángulo rasante (para identificar el producto) y de inspección superficial al microscopio electrónico de barrido (morfología de los productos de corrosión).

3.3.- Mezcla de sales y mezcla acidulada.

3.3.1.- Pérdida de peso.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.3.1. Velocidad de Corrosión vs. Tiempo. ♦Mezcla y ● Mezcla acidulada.

La pérdida de peso cuando se emplea una mezcla de sales a pH natural (7) se muestra prácticamente constante alrededor de un valor de $2.5x10^{-3}$ (gramos/cm^2 *día), lo que implica la formación de una película en los primeros días de inmersión que mantiene aislado al sustrato. Esto se refleja en una tendencia a disminuir en la velocidad de corrosión, apreciable en la figura 3.3.1.

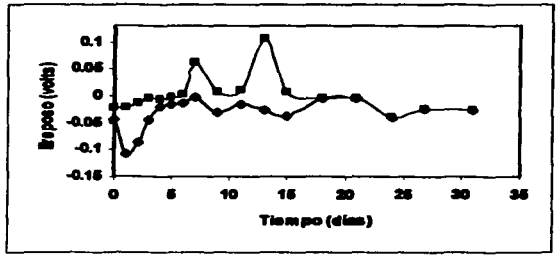
Por otra parte, cuando la misma mezcla de sales se lleva a pH=2 (mediante la adición de ácido sulfúrico) el efecto que se obtiene sobre la superficie de cobre es muy diferente. Para empezar, la pérdida de peso se incrementa constantemente durante el mes de exposición, llegando hasta 2.7×10^{-2} gramos después de 28 días (hay una diferencia de un orden de

magnitud comparada con la mezcla a pH natural). La velocidad de corrosión en la figura 3.3.1. evidencia una tendencia a aumentar, tal vez debida a que el medio ácido imposibilita la formación de un producto de corrosión protector sobre la superficie, el cual posea buenas características protectoras (porosidad, adherencia, etc.).

Si lo que se desea es tener una capa de productos protectores, la recomendación sería usar la mezcla a pH natural, pero la formación del estrato protector se ve acelerada por la acidificación del medio. Se propone como tratamiento para obtener pátinas, la aplicación por aspersión de la solución ácida dejando secar al aire esas probetas. De esta manera los productos de corrosión crecerán rápidamente y al secarse podrán compactarse, cosa que no puede ocurrir en disolución acuosa, como queda demostrado con los resultados mostrados.

3.3.2.- Potencial de corrosión contra tiempo.

Llama la atención que cuando se emplea la mezcla de sales (figura 3.3.2.), en el primer día de exposición el potencial va a valores negativos por la disolución localizada de óxido cuproso, sin embargo, tiende a formarse una película en el transcurso de 3 ó 4 días que intenta estabilizar el potencial para que permanezca constante en -20 mV vs ECS a través del periodo de inmersión.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

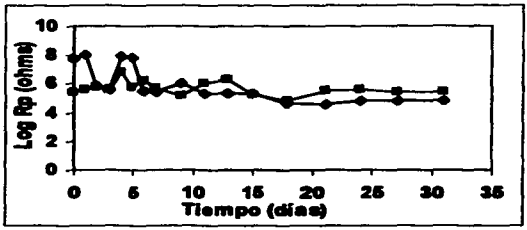
Figura 3.3.2. Potencial de reposo vs. Tiempo. ♦Mezcla y ■ Mezcla acidulada.

La estabilidad del potencial es un resultado experimental que debe resaltarse, pues se esperaba que no ocurriera de manera tan clara, dada la presencia de cloruros en la mezcla analizada. Ciertamente el contenido de cloruros es bajo (6mM), pero también están presentes los iones sulfato y nitrato que al parecer compensan la presencia de los cloruros. La mezcla se comporta en los primeros 7 días igual que la solución de cloruro de sodio, en tanto que el resto de la experimentación muestra variaciones que caen dentro de las gráficas correspondientes a las tres sales, para finalmente acercarse al comportamiento del cloruro. Esto se puede atribuir a la influencia del cloruro al principio, para romper películas preexistentes y promover la formación de nuevas, se observaron bajos valores de potencial, pero éste valor cambia al máximo en 30mv.

En lo que respecta a la mezcla acidulada, los valores de potencial se mueven alrededor de 10 mV y permanecen casi constantes en breves periodos mostrando un poco de inestabilidad los días 7 y 13. Quizá esta inestabilidad tiene que ver con la imposibilidad de formar un producto compacto cuando las muestras se encuentran en solución acuosa y se manifiesta descubriendo zonas de sustrato que son atacadas por el electrolito formando más producto de corrosión, que continúa sin ser protector. Comparando los potenciales de reposo de ambas mezclas se ve que tardan 18 días en tener el mismo comportamiento, porque en la gráfica se juntan las dos después de 18 días. Como la reacción anódica debería ser siempre la misma, se supone la modificación de la catódica, pero si se aceptara que la reacción catódica es la reducción del protón, entonces la diferencia en potencial se debe a los diferentes pHs de prueba, pero para que se junten las curvas el pH debería cambiar al menos 4 unidades, lo cual es casi imposible a menos que la probeta haya estado completamente estática y que al hacer las medidas no se hubiera movido nada (lo cual no ocurrió). En este caso cabría pensar en la formación del cloruro de cobre que se hidroliza formando ácido clorhídrico y óxido de cobre. Otra posibilidad que valdría la pena analizar es la de otra reacción de reducción. Cabe la posibilidad de que el óxido de cobre sobre la superficie se reduzca y se establezca un equilibrio entre los óxidos.

3.3.3.- Rp contra tiempo.

La mezcla a pH natural (figura 3.3.3.) muestra importantes variaciones antes del día 18, aunque la tendencia final de estos valores permanece prácticamente constante. Se encontró un máximo valor de Rp cercano a 1 Mohm al cuarto día. En cambio, la Rp para la mezcla acidulada muestra variaciones que en ocasiones representan hasta un orden de magnitud, la cual posee una variación de hasta 2 órdenes de magnitud en 14 días, esto no puede explicarse de manera clara y resulta difícil de entender pues los potenciales son poco estables; en contraste, los potenciales de los días 7 y 13 en la misma mezcla acidulada no muestran cambios significativos de Rp, estos valores son muy parecidos entre sí.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.3.3. Rp vs. Tiempo. ♦Mezcla y ■ Mezcla acidulada.

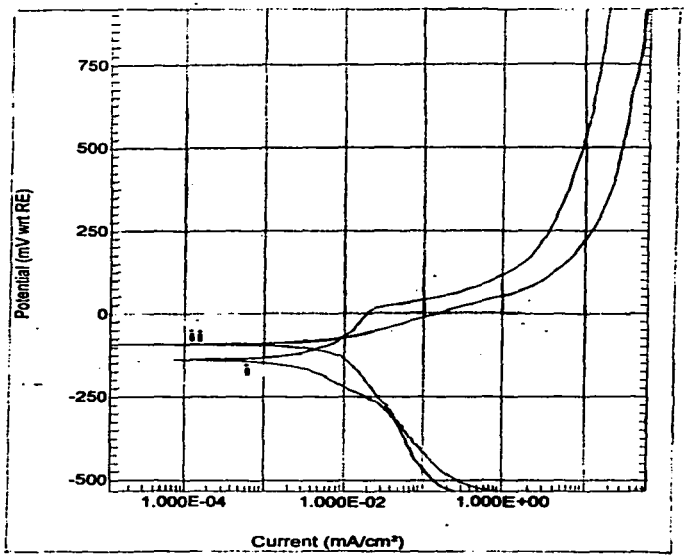
3.3.4.- Curvas de polarización.

Las curvas realizadas (figura 3.3.4.) en la solución acuosa de varias sales a pH natural muestran reproducibilidad con un potencial de corrosión cercano a -200 mV vs ECS. Los potenciales medidos en ensayos paralelos a éste, muestran valores ligeramente positivos, que coinciden perfectamente con la zona de pseudopasivación. Esta zona parece limitada a unos 150 mV, durante los cuales la salida de corriente se mantiene constante en $2x10^{-2}$ mA/cm^2 (20 μA/cm^2).

La zona de pseudopasivación desaparece cuando se trabaja a pH=2. Las curvas muestran reproducibilidad y la zona de pasivación parece reducida a un "hombro" en la cercanía a 0 mV vs ECS. El potencial de corrosión que se encuentra está entre -75 y -100 mV vs ECS.

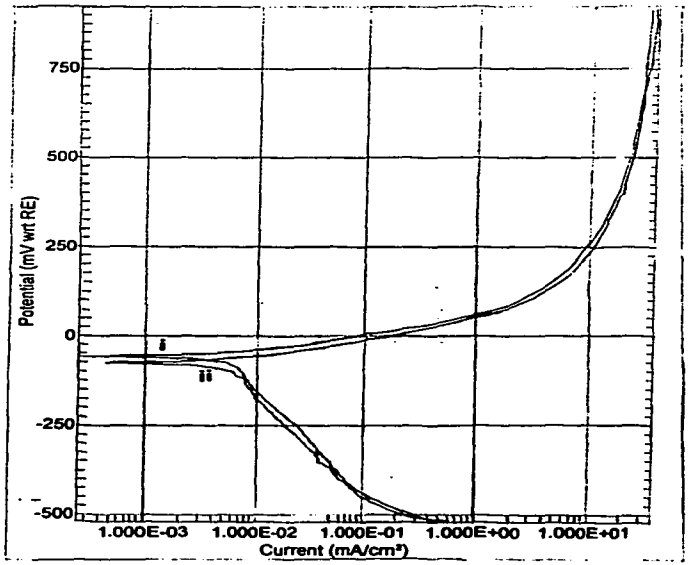
ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Como un experimento adicional, se ha probado a acidular la solución con ácido nítrico en vez de sulfúrico buscando diferencias, que no aparecen en la zona anódica (nuestro principal interés al estar estudiando la formación de las pátinas de cobre), modificando ligeramente la zona catódica. Una comparación entre dos curvas de polarización obtenidas con ácido sulfúrico y nítrico, puede verse en la figura 3.3.5.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.3.4. Curvas de polarización de: i) Mezcla y ii) Mezcla acidulada.

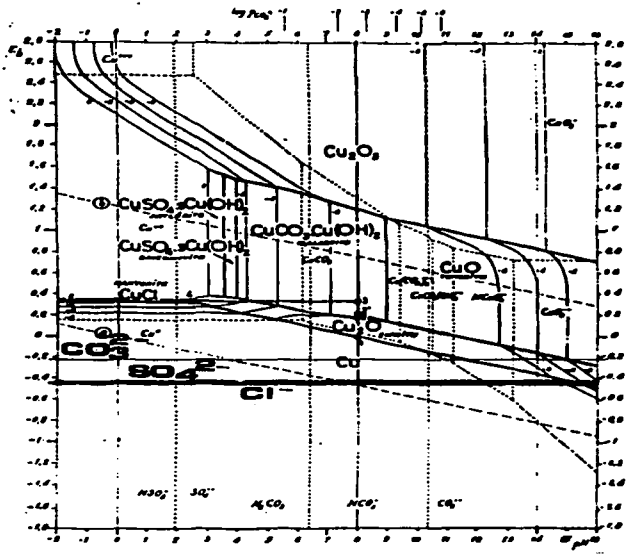


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.3.5. Curvas de polarización de mezclas acidulados a pH=2: i) HNO_3 y ii) H_2SO_4.

3.4.- Discusión del diagrama.

En la figura 3.4.1. aunque no se encuentra a las concentraciones de los electrolitos empleados, se trazaron 3 líneas respectivas para las concentraciones (Cl^-, SO_4^{2-} y CO_3^{2-}) de cada solución y con ello inferir que:



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 3.4.1 Diagrama de equilibrio del Cu con 4 diferentes componentes (Cl^-, CO_2, SO_2 y H_2O).

Para el caso de las sales ($NaCl$ y Na_2SO_4) que están al mismo valor de pH=6, sus potenciales son más o menos los mismos, alrededor de 0.24V vs ENH; de acuerdo a esto se puede decir que es posible la formación de $CuCl$, $CuSO_4$ y Cu_2O, respectivamente.

Tomando el Na_2CO_3 a pH=9, su potencial también es de 0.24V vs ENH aproximadamente, por lo tanto es posible la formación de $CuCO_3$, Cu_2O y CuO.

En el $NaHCO_3$ que tiene un pH=7, a pesar de que posee diferente valor de pH que en el caso de Na_2CO_3, se obtienen los mismos compuestos.

Para la mezcla acidulada a pH=2 el potencial de la misma es de 0.24V vs ENH, es posible que se formen compuestos tanto de $CuCl$ y $CuSO_4$.

Por último, la mezcla de sales que también tiene un potencial igual al de la mezcla acidulada, posibilita la formación de $CuCl$, $CuSO_4$ y Cu_2O.

3.5.- Discusión de los colores de los productos.

De acuerdo a la tabla 1.3.2. y comparando con la inspección visual realizada a las placas, se observa lo siguiente:

Para el caso de HCO_3^- y CO_3^{-2}, las placas no presentaron cambios notorios, ya que éstas se observaron prácticamente intactas durante toda la prueba. Esto puede ser debido a que no se formó ninguna especie y todos los potenciales estuvieron en la zona de inmunidad o bien la película formada era tan delgada que no se apreciaba en la superficie de la placa, debido a que la concentración de la solución es muy baja.

En las sales hay mucha variedad de colores: en el NaCl la mayoría de las probetas presentaron ligeros colores grisáceos, lo cual indica la presencia de una película de cloruro cuproso, aunque en algunas otras placas se observó un color ladrillo.

En la mayoría de los trabajos presentados con cloruros se reportan picaduras en las placas, pero en este caso en la inspección realizada no se detectaron [29].

En el caso del electrolito de $NaNO_3$ se presentaron en su mayoría colores verdes, pero en forma de manchas no uniformemente distribuidas en la superficie de la placa. De acuerdo a la tabla se puede inferir que hubo una formación de nitrato cúprico, pero no de manera uniforme en toda la placa. Mientras que para el Na_2SO_4 aunque sólo fueron algunas manchas, se presentaron tanto de color violeta como verdes, esto quiere

decir que pudieron existir tanto sulfuro cúprico como cuproso, además de sulfato básico.

Hablando de las mezclas, en la acidulada se observó en toda la superficie un color púrpura por lo cual es probable que la película esté formada en su mayoría por sulfuro cúprico.

En la mezcla sin acidular se observó en toda la superficie de la placa un color verde y, de acuerdo a lo reportado con anterioridad, esta capa está formada por casi todos los compuestos de las demás sales (carbonato, sulfato y nitrato cúprico; así como también cloruro y sulfuro cuproso).

CAPÍTULO IV.

CONCLUSIONES.

1. La velocidad de corrosión al principio de las pruebas aumenta, pero con el tiempo desciende debido al comportamiento pasivo de la pátina, su función es proteger al cobre de un ataque mayor.
2. Al evaluar al cobre en diferentes electrolitos se puede decir que el más recomendable para la formación de la pátina protectora es la mezcla de las sales (sulfatos, nitratos y cloruros), por las características que presentó en los resultados, como que presenta una velocidad de corrosión baja, aunque posee comportamientos muy similares a los otros, esta posee una formación de la pátina rápida además de un aspecto agradable y la formación en éste caso fue uniforme y homogénea en la superficie de toda la placa, mientras que en las otras pruebas no.
3. El efecto del pH es una variable determinante para las características de la pátina formada, esto se observó claramente al comparar las placas de la mezcla sin acidular con la de pH=2, donde el comportamiento entre ambas es diferente; obviamente el ácido en la mezcla a pH=2 acelera la formación de la pátina, pero ésta no se forma de manera homogénea, además llega el momento en que la capa protectora se desprende por la disolución debida al electrolito. Esto provoca que no sea recomendable para uso de protección.
4. Los carbonatos no son recomendables para la formación de la pátina, ya que como se observó en este trabajo durante casi todo el periodo de experimentación no mostraron ningún cambio relevante característico de una buena pátina, esto puedo atribuirse a la baja concentración de la solución.
5. Este trabajo recomienda emplear la pátina artificial, ya que posee buenas características y da buenos resultados, además de que se puede formar en un tiempo corto es muy eficiente. Claro está que la pátina natural en la mayoría de los casos es mejor por las características que posee, pero la formación de éstas es más prolongado, por lo que no es factible en algunos casos utilizarlas y resulta mejor crear una pátina artificial que "casi" cumpla con las propiedades que la obra de arte requiera. En otras palabras, se llega a una "solución de compromiso" en la cual se sacrifican las propiedades a favor del tiempo.

CAPÍTULO V.

BIBLIOGRAFÍA.

[1] Ávila J. y Genescá J. "Más Allá de la Herrumbre". Ed. FCE, colección: La Ciencia desde México, [9], (1997).

[2] Mendoza H. "Corrosión atmosférica de un bronce Cu_4Sn". Tesis de Licenciatura, UNAM, FQ (1992).

[3] Rojas M. "Estudio monográfico sobre pátinas de cobre". Tesis de Licenciatura, UNAM, FQ (2000).

[4] Thomphonson D. y Tracy A. "Trans. Am. Inst. Min. Metall Eng.", (1949).

[5] Daniel P. y Rapp. R. "Advances in Corrosion Science and Tecnology". Fontana and R. Staehle, Ed. 5 (1976).

[6] García E., Uruchurtu J. y Genescá J. "Efectos de los componentes del agua de mar durante el fenómeno de corrosión por picadura de cobre". Rev. Metal Madrid, 31, [5] (1995).

[7] Gómez J. "Evaluación en soluciones acuosas de pigmentos anticorrosivos de nueva generación empleados en pinturas". Tesis de Licenciatura, UNAM, FQ (1997).

[8] Biswas A. y Davenport W. "El Cobre, Metalurgia Extractiva", (1993).

[9] Van-Muylder J. "Thermodynamics of corrosion". Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Ed. Plenum Press, 2. New York (1984) .

[10] "Metals Handbook". 8th Ed. ASM, 1 (1961).

[11] Weeks J. "Metalurgia". Ed. Reverté, S.A., Chicago (1961).

[12] Autores varios. "Diccionario Enciclopédico Quillet", Ed. Cumbre, S.A., México (1977).

[13] Graedel T., Nassau K. y Franey P. "Copper patinas formed in the Atmosphere-12". Corros. Sc., 27, [7] (1987).

[14] Cathcart A. "J. Inst. Metals", 49, (1932).

[15] Freeman J. Jr. Y Kirby P. "Metals and alloys 3", 190 (1932).

[16] Uhlig H. "Corrosion and Corrosion Control", (1988).

[17] Leidheisier H. Jr. "The corrosion of copper tin, and their alloys", (1971).

[18] Mattsson E. y Holm R. "Atmospheric corrosion". W. H. Ailor, Ed. Jhon Wiley. New York (1982).

[19] Knotkova D., Gullmann J., Haller P. y Kucera V. "Proc. 9th Inst. Congr. Met. Corr. 3 ". (1984).

[20] Alunno- Rossetti V. y Marabelli M. "Stud. Conserv. 21". (1976).

[21] Nielsen N. "Examination of copper and corrosion product patina from Statue of Liberty Report from E. I. DuPont de Nemours and Co. To US National Park Service". (1981).

[22] Schmidt M. "In copper and Its alloys, pp. 353. Monograph and Report Service, 34". Inst. of Metals (1970).

[23] Mattsson E. "Br. Corr. J. 15". (1980).

[24] Graedel T., Franey J. y Kammlott G. "Science, 224". (1984).

[25] Vera R., Rosales B. Y Mariana G. "Evaluation of the protective properties of natural and artificial patinas on copper. Part I. Patinas formed by immersion". Corros. Sc. 41. Chile (1999).

[26] Brunoro G., Gill G. y Nagliati. " Surf. Technol., 21". (1984).

[27] Dana E. "Tratado de Mineralogía". Compañía Editorial Continental, S.A. México (1979).

[28] Yunni M., López G., Rodríguez P., Ávila M. y Genescá J. "Tres métodos para evaluar una velocidad de corrosión". Ingeniería Hidráulica en México. (1991).

[29] Kendig M. y Scully J. "Corros. Sc.". 46, [7], (1990).

[30] Wills B. "Tecnología de procesamientos de Minerales". Ed. Limusa (1987).

[31] Mariaca L., Genescá J., Uruchurtu J. y Salvador L. "Corrosividad Atmosférica", (1999).

[32] Bockris J. y Readdy K. "Electroquímica Moderna". 2. Ed. Reverté, S. A. España (1980).

[33] Fontana M. "Corr. Eng.". Ed. Mc Graw Hill. E. U. A. (1974).

[34] Hughes R. "Patinación Artificial". Sin fecha. Libro de la biblioteca del colegio de restauración.

[35] Graedel T. "Copper patinas formed in the Atmosphere-II". Corros. Sci., 27, [7], (1987).

[36] Graedel T. "Copper patinas formed in the Atmosphere-III". Corros. Sci., 27, [7], (1987).

[37] Robbiola L., Blengino J. y Fiaud C. "Morphology and mechanism of formación of natural patinas on archaeological Cu-Sn Alloys". Corros. Sc., 40, [12], (1998).

[38] Odnevall I. y Leygraf C. "A study of copper run off in an urban atmospheric" Corros. Sc., 39, [12], (1997).

[39] Bastidas J., López A. y López F. "Characterizacion of artificially patinated layers on artistic bronze exposed to laboratory SO_2 contamination", JOM, 32, (1997).

[40] Rosenquist T. "Fundamentos de Metalurgia", Ed. Limusa (1987).

[41] Henthorne M. "Fundamentals of Corrosion Part 1". Carpenter Tech. Corp. Chem. Eng., (1971).

[42] EG&G Princeton Applied Research, Analytical Instrument Division. "Basic of Corrosion Measurements", (1980).

[43] Mayer C. "Corrosion Prevention by Protective Coatings". (1985).

[44] Felknecht. "The corrosion and conservation of metallic antiquities and works of art". Amsterdam, central research laboratory for objects of art and science. Sin fecha.

[45] Dolske D. y Meakin J. "Acid Deposition Impacts on Historic Bronze and Marble Statuary and Monuments". M.P. November (1991).

[46] Mattsson E. y Holm R. "ASTM STP 435". ASTM, Philadelphia (1968).

[47] Hjelm-Hansen N. "Stud. Conserv. 29". (1984).

[48] Staffeldt E., Calderon O. y Kolher O. "Assessment of corrosion products Congress". Roma (1972).

[49] Graedel T., McMcrory-joy C. y Franey J. "J. Electrochem. Soc. 133". (1986).

[50] Rice D., Cappel R., Kinsolving W. "J. Electrochem. Soc. 127". (1985).

[51] Weil P., Gaspar P., Gulbransen L., Lindberg R. y Zimmerman D. "In Science and Tecnology in the Service of Conservation", pp. 130-134. Inst. for Conserv. of Historic and Artistic London (1982).

[52] Champion F. "Ensayos de corrosión". URMO S. A. De ediciones Bilbao. España (1976).

[53] Bastida R. "Propiedades de los Materiales II". Publicación del IPN (1986).

[54] Malishev A., Nicolalev G. y Schvalov Y. "Tecnología de los Metales". Ed. Mir., Moscú (1975).