# DETERIORO DE MATERIALES

# PRACTICA “CORROSIÓN EN COBRE ELECTROLÍTICO”

## 1. Introducción

Como parte de la formación de los ingenieros mecánicos, el estudio de la ciencia de materiales es un factor importante, siendo de Deterioro de Materiales una asignatura en la cual se profundiza en el estudio de los principales mecanismos que afectan a los materiales, así como técnicas para detectar e identificar las posibles causas de la falla de un componente.

El trabajo presente pretende abordar el tema de corrosión mediante un ensayo con Cobre, apegándonos a las normas mexicanas e internacionales en ensayos de corrosión, con el objetivo de analizar cómo se comporta este material ante distintos ambientes corrosivos.

La corrosión es un proceso de gran importancia en los materiales, ya que, está siempre estará presente sin poder evitarla. Sin embargo, a lo largo del tiempo las personas han venido estudiándolo con el objetivo principal de reducirla en la medida de lo posible para que los materiales sean más duraderos. Pero también, en otras ocasiones se favorece a la corrosión como una forma de protección de ciertos materiales.

En la primera parte de este proyecto, ondearemos en los antecedentes históricos sobre corrosión, describiremos brevemente los tipos en los que se presenta, así como nos enfocaremos en un análisis de un material más particular, el comportamiento del cobre ante diferentes ambientes corrosivos.

La segunda parte, consta del ensayo experimental de laboratorio, en el cual se describe la metodología empleada en el análisis, los materiales empleados. Para finalmente mostrar los resultados obtenidos, realizar una discusión de cada uno de ellos y compararlos con resultados esperados en base a la literatura.

## 2. Objetivos

- Generar pátinas de cobre.
- Analizar el efecto del pH en la oxidación controlada del cobre.
- Comparar la diferencia entre pátinas generadas en un ambiente rico en carbonatos o en cloruros.
- Identificar patinas protectoras y destructivas, así como el ambiente generador y los métodos propicios para generar o evitar dichas patinas.

## 3. Antecedentes

La corrosión se define como una reacción química o electroquímica que sucede entre un material y su medio ambiente, que resulta en la degradación del material y de sus propiedades. Se conoce también como un proceso metalúrgico inverso ya que, el material tiende a si estado más estable (estado de menor energía). La imagen siguiente es un diagrama en el cual podemos observar cómo influye la energía libre en un proceso de corrosión.

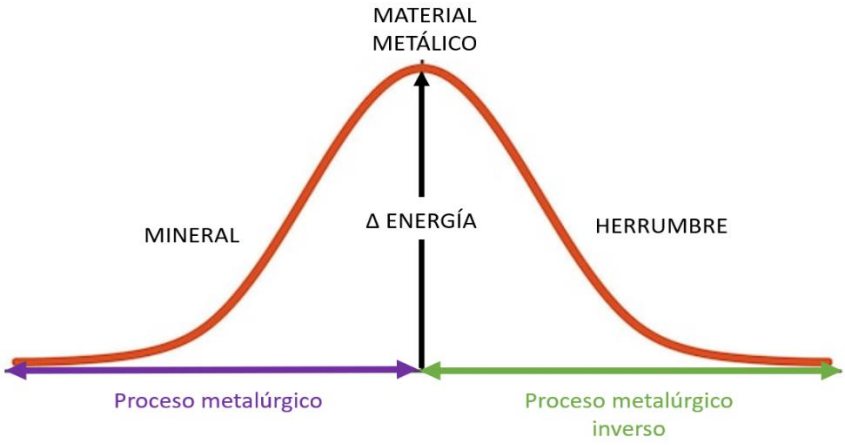



**Figura 1. Proceso metalúrgico y procesos metalúrgico inverso**

Los fenómenos de corrosión pueden clasificarse de acuerdo con muy variados criterios. Por la morfología de ataque: ataque uniforme, ataque localizado, ataque intergranular, etc. Por medio atacante: corrosión por ácidos, por sales fundidas, atmosférica, etc. Por las acciones físicas que junto con las químicas motivan el deterioro del metal: corrosión bajo tensión, fatiga con corrosión, corrosión por cavitación, etc. Por los mecanismos de reacción: respecto a estos interesa referirse a dos mecanismos fundamentalmente distintos, tanto en cuanto al modo de actuar como a las condiciones experimentales en que, por lo común, cada uno de ellos se desarrolla. [1]

Oxidación directa. Implica un proceso de reacción puramente químico y supone una oxidación (en un sentido más estricto de pérdida de electrones por parte del metal) de toda la superficie por igual. Esta situación ocurre cuando los metales trabajan a elevadas temperaturas, en las que no es posible la existencia de agua en estado líquido. Es característico de este mecanismo que los productos de corrosión queden adheridos a la superficie, en ocasiones, incluso formando una barrera física que se opone al progreso del ataque posterior. [2]

Corrosión electroquímica. La corrosión de debe a la actuación de pilas electroquímicas en las que la disolución metálica ocurre en las regiones anódicas; en este caso el proceso no afecta por igual a toda la superficie, ya que en las regiones catódicas no hay ataque. Este tipo de corrosión a nivel global ocurre con mayor frecuencia.[1]

## 3.1. Corrosión electroquímica

Según parece el primero en atribuir la corrosión a un mecanismo electroquímico fue De la Rive (1830). Este mecanismo de corrosión es detectado en la mayoría de los casos, ya que, el agua en estado líquido esta casi omnipresente en todos los medios naturales o sintéticos que nos rodean (suelos, atmosfera, ríos, mar, ácidos, bases, sales, etc.)

Todo proceso de oxidación y de reducción supone un movimiento de electrones, y en este sentido podría hablarse siempre de reacción electroquímica. Sin embargo, este adjetivo se reserva los mecanismos que implican el movimiento de electrones desde una región anódica (donde tiene lugar la oxidación) a otra catódica (lugar de la reducción) a través de regiones de metal no reaccionante. Estas regiones pueden extenderse desde unas pocas distancias interatómicas hasta varios kilómetros. De esta manera se forma un ¨pila¨ la cual para que funcione ininterrumpidamente requiere que el contacto eléctrico entre ánodo y cátodo se mantenga y, además, se cierre el circuito a través del mismo electrolito mediante la circulación de iones. Las figuras 2 y 3, ilustran como es el mecanismo de corrosión electroquímico; los productos de la corrosión se distribuyen heterogéneamente por la superficie y estos pueden actuar de tan forma que funcionen como protector o no tener este carácter. [1], [2]

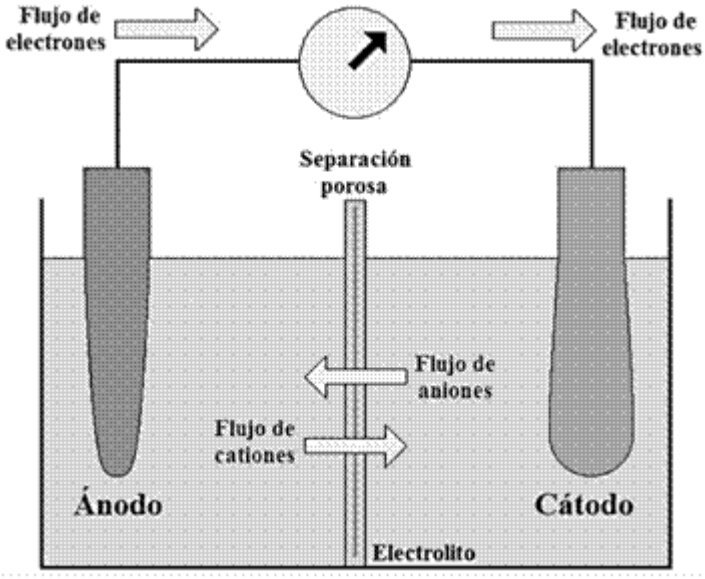



**Figura 2. Representación de una celda electroquímica.** [3]

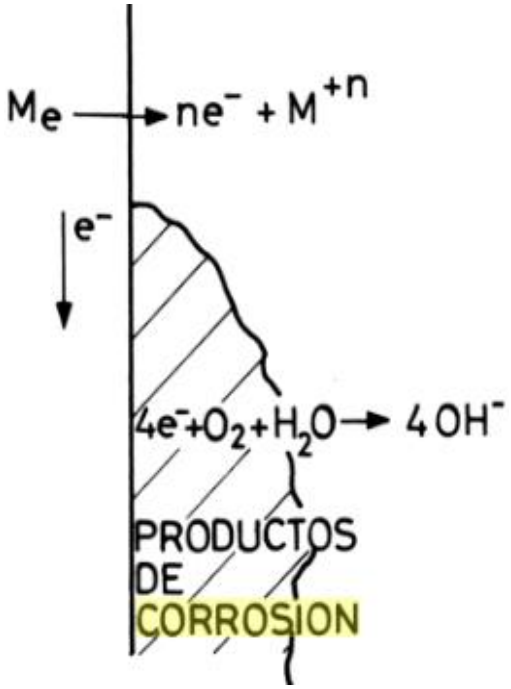



**Figura 3. Corrosión electroquímica de un metal.** [2]

Como podemos observar en la imagen, el contacto entre metales distintos, o cuando existen regiones de actividad diversa en la superficie de un mismo metal, las áreas más activas tienden a ser los ánodos de las pilas de corrosión que se forman. Sobre ellas se localiza, por tanto, el ataque electroquímico, que necesariamente ha de estar acompañado por un proceso de reducción en el cátodo. De este modo se pueden formular las dos reacciones siguientes.[1]

**Reacción anódica (oxidación)**

La disolución del metal

$$\mathrm{Me} \rightarrow \mathrm{Me^{z}} + \mathrm{z\,e} \ldots (1)$$

**Reacción catódica (reducción)**

Por ejemplo:

$$\text{Forma oxida} + \mathrm{z\,e} \rightarrow \text{Forma reducida}$$

$$2\,\mathrm{H^{+}} + 2\,\mathrm{e} \rightarrow \mathrm{H_2} \ldots (2)$$

## 3.2. Potenciales Electroquímicos

Las diferencias de potencial electroquímico van a determinar las regiones que van a actuar como ánodo o como cátodo dentro de una serie galvánica, en otras palabras, los potenciales electroquímicos definen la susceptibilidad o la resistencia de un material metálico a la

corrosión, cuyo valor varía en dependencia de la composición del electrolito. El conocer el potencial de los electrodos es de gran importancia, ya que, a partir de ellas podemos determinar el grado de polarización del electrodo e incluso estimar la velocidad de corrosión metálica, además con ella podemos estudiar el efecto sobre el metal de ciertas sustancias inhibidoras o estimuladoras de los procesos de corrosión.

La serie galvánica es una tabla de potenciales normales de electrodos. Cuanto más positivo sea el valor de dicho potencial, más noble (resistente) es el material. Mientras que, en el caso contrario, cuanto más negativo sea este, más reactivo es el material a la corrosión. [1], [3]

**Tabla 1. Serie galvánica. Medidos con respecto al potencial del hidrogeno.**[1]

| Electrodo | Potencial (voltios) |
|---|---|
| (lado activo) | |
| $Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$ | −2,76 |
| $Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$ | −2,34 |
| $Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$ | −1,67 |
| $Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$ | −0,76 |
| $Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$ | −0,44 |
| $Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$ | −0,14 |
| $Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$ | −0,13 |
| $2H^{+} + 2e \rightleftharpoons H_2$ | 0,00 |
| $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$ | +0,34 |
| $Ag^{+} + e \rightleftharpoons Ag$ | +0,80 |
| $Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$ | +0,85 |
| $Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$ | +1,50 |
| (lado noble) | |

En la práctica, los potenciales de un metal no se miden con respecto al de hidrogeno por la dificultad operatoria de este elemento. Para ello se recurre a ciertos electrodos cuyo potencial permanece fijo al estar basado en reacciones reversibles, los más usuales son los calomelanos, por mencionar alguno diremos el basado en la reacción de Cu y CuSO4; Cabe resaltar que el potencial de este electrodo es medido a condiciones estándar (25 °C con respecto al del hidrógeno) y otorga un valor de +0.316 V. La figura siguiente muestra cómo es que se prepara el electrodo de referencia cobre/sulfato.[2]

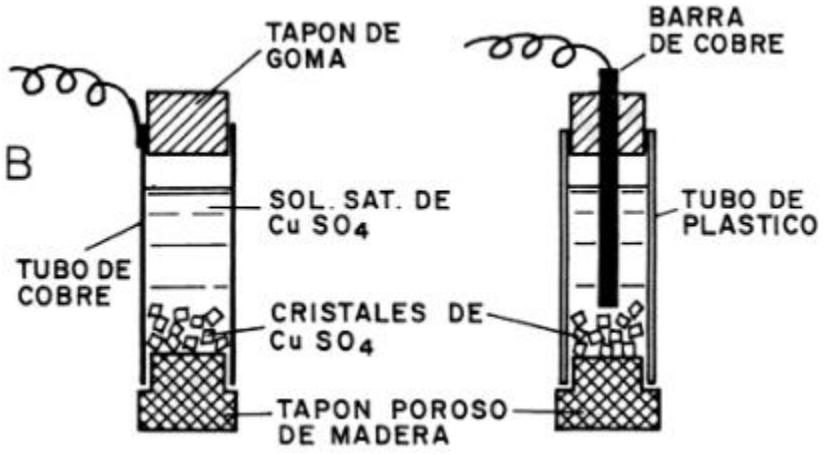



**Figura 4. Electrodo de referencia a 25°C del calomerano, cobre/sulfato de cobre.** [2]

### 3.3. Diagramas de Pourbaix

Al tener lugar la corrosión en un medio acuoso, los iones del medio intervienen directa o indirectamente en el proceso de corrosión, por lo que la reacción es función del pH del medio. Cómo el potencial que alcanza el metal (que nos informará sobre su tendencia a oxidarse) depende de todas las reacciones que se producen en su superficie, se puede establecer una relación entre potencial y pH. [2]

Un diagrama de Pourbaix es una representación gráfica del potencial (ordenada) en función del pH (abscisa) para un metal dado bajo condiciones termodinámicas standard (usualmente agua a 25 ºC). El diagrama tiene en cuenta los equilibrios químicos y electroquímicos y define el dominio de estabilidad para el electrólito (normalmente agua), el metal y los compuestos relacionados, por ejemplo, óxidos, hidróxidos e hidruros. Tales diagramas puedes construirlos a partir de cálculos basados en la ecuación de Nernst y en las constantes de equilibrio de distintos compuestos metálicos. [4]

Los diagramas de Pourbaix son útiles principalmente en el estudio del comportamiento frente a la corrosión de materiales metálicos, ya que permiten predecir las zonas de inmunidad, corrosión y pasivación de un metal en un medio agresivo determinado. Si el metal en su forma elemental es la fase termodinámicamente estable, esto indicará condiciones de inmunidad. La corrosión ocurrirá si un catión soluble del metal es la fase termodinámicamente estable. Si un anión complejo soluble del catión en medio alcalino es la fase termodinámicamente estable, lo que ocurre en el caso de metales anfóteros, como, por ejemplo, hierro, aluminio, cinc, etc., esto indicará condiciones de corrosión alcalina. La pasivación ocurrirá si un compuesto sólido del metal es la fase termodinámicamente estable, como, por ejemplo, óxido, hidróxido o hidruros. Esta es la razón por la cual habitualmente en los estudios de corrosión los diagramas de Pourbaix aparecen de forma simplificada mostrando las regiones descritas y sin precisar cuáles son las especies estables en cada condición. [4]

### 3.3.1. Pasos para la construcción del diagrama de Pourbaix para el sistema cobre-agua a 25°C

Lo primero que se necesita es establecer un listado de todas especies posibles a considerar de cobre-agua, y hacer una búsqueda de energías libres de Gibbs de formación estándar a 25°C, y de los números de oxidación. [5]

**Tabla 2. Energías libres de Gibbs de formación a 25°C para el sistema cobre-agua.** [5]

| Especies | Número de oxidación | Estado[1] | $\Delta G_f°$ |
|---|---|---|---|
| $H^+$ | | ac | 0 |
| $H_2$ | | g | 0 |
| $O_2$ | | g | 0 |
| $H_2O$ | | l | – 237,178 |
| $OH^-$ | | ac | – 157,293 |
| Cu | 0 | s | 0 |
| $Cu_2O$ | +1 | s | – 148,1 |
| CuO | +2 | s | – 134 |
| $Cu(OH)_2$ | +2 | s | – 359,5 |
| $Cu^+$ | +1 | ac | 50,3 |
| $Cu^{2+}$ | +2 | ac | 65,7 |
| $HCuO_2^-$ | +2 | ac | – 258,9 |
| $CuO_2^{2-}$ | +2 | ac | – 183,9 |

[1] ac = acuoso, s = sólido, l = líquido y g = gas.

Una vez teniendo las energías libres de Gibbs, se necesitan establecer las ecuaciones de las distintas reacciones. En cada reacción se debe considerar una pareja (A Y B), junto con el ion $H^+$, la carga eléctrica ($e^-$) y el agua. Quedando las ecuaciones de la siguiente forma.

$$\mathrm{a\,A + m\,H^+ + n\,e^- \leftrightarrow b\,B + c\,H_2O} \ldots (3)$$

Donde A y B son dos especies conteniendo el elemento metálico implicadas en la reacción. Para un sistema meta-agua dado, si el número de especies es n, Entonces el número de reacciones viene dado por la ecuación.

$$\text{Número de reacciones} = \frac{n(n-1)}{2} \ldots (4)$$

Para el caso particular del cobre-agua el número de reacciones es 28, los cuales se tienen que ordenar en 5 grupos.

- Reacciones electroquímicas con H+. Estas reacciones dependen tanto del potencial como del pH.
- Reacciones electroquímicas sin H+. Estas reacciones dependen del potencial y son independientes del pH.
- Reacciones químicas con H+. Estas reacciones son independientes del potencial y dependen del pH.
- Reacciones químicas sin H+. Estas reacciones son independientes tanto del potencial como del pH

Además, dentro de cada uno de los cuatro tipos de reacciones debes clasificarlas en:

- Reacciones homogéneas, con todas las especies solubles.
- Reacciones heterogéneas en las que intervienen dos sustancias sólidas.
- Reacciones heterogéneas en las que sólo interviene una sustancia sólida.

Una vez establecidas las ecuaciones de las reacciones posibles, el siguiente paso es calcular las condiciones de equilibrio de dichas reacciones a partir de los datos de ΔG. Para ello vamos a diferenciar entre reacciones electroquímicas y reacciones químicas.

#### 3.3.1.1. Reacciones electroquímicas con H+

Para las reacciones electroquímicas con H+, los coeficientes estequiométricos n y m en la ecuación son distintos de cero. El potencial de equilibrio (E) vendrá dado por la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{(A)^a(H^+)^m}{(B)^b(H_2O)^c}\right] \qquad E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} \ldots (5)$$

$$pH = -\log(H^+) \qquad E = E^0 + \frac{2.303R\,T}{nF}\log\left[\frac{(A)^a}{(B)^b(H_2O)^c}\right] - \left[\frac{m\ 2.303\ R\ T}{nF}\right]pH \ldots (6)$$

Donde $E^0$ es el potencial estándar (V), R es la constante de los gases (8,3144 J/mol·K), T es la temperatura absoluta (298 K = 25 ºC), n es el número de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday (96,485 C/mol) y (A), ($H^+$), (B) y (H2O) son las actividades de las especies que intervienen en la reacción (en el caso del H2O y de las especies sólidas la actividad es 1) y $\Delta G^0$ es la energía libre de Gibbs estándar.

#### 3.3.1.2. Reacciones electroquímicas sin H+

En el caso particular de las reacciones electroquímicas sin H+, el coeficiente estequiométrico m en la ecuación 1 es cero y la condición de equilibrio de la ecuación 6 se simplifica de la forma indicada siguiente:

$$E = E^0 + \frac{2.303 R\,T}{nF} \log\left[\frac{(A)^a}{(B)^b (H_2O)^c}\right] \ldots (7)$$

En este caso, E es independiente del pH. Estas reacciones tienes que representarlas mediante líneas horizontales en un diagrama de Pourbaix.

### 3.3.1.3. Reacciones químicas con H+

Para las reacciones químicas con H+, el coeficiente estequiométrico n es cero en la ecuación, mientras que m es distinto de cero. La constante de equilibrio (K) vendrá dada por:

$$K = \left[\frac{(B)^b (H_2O)^c}{(A)^a (H^+)^m}\right] \qquad \log K = -\frac{\Delta G^0}{2.303\ R\ T} \ldots (8)$$

$$pH = -\log(H^+) \qquad pH = \frac{\log K - \log\left[\frac{(B)^b (H_2O)^c}{(A)^a}\right]}{m} \ldots (9)$$

En este caso, pH es independiente de E. Estas reacciones tienes que representarlas mediante líneas verticales en un diagrama de Pourbaix.

### 3.3.1.4. Reacciones químicas sin H+

En el caso particular de las reacciones químicas sin H+, el coeficiente estequiométrico m es cero y la constante de equilibrio de la ecuación anterior se simplifica como:

$$K = \left[\frac{(B)^b (H_2O)^c}{(A)^a}\right] \ldots (10)$$

Este tipo de reacciones no tienes que representarlas en un diagrama de Pourbaix, pero debes considerarlas para calcular las condiciones de equilibrio de los otros tres tipos de reacciones.

### 3.3.1.5. Reacciones del agua

Además de las reacciones del sistema metal-agua en estudio, hay que considerar las reacciones del agua. El agua puede descomponerse en oxígeno y en hidrógeno, de acuerdo con las reacciones siguientes.

*Reacción de descomposición del agua con desprendimiento de oxígeno.*

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O \ldots (11)$$

*Cálculo de las condiciones de equilibrio en la reacción de descomposición del agua con desprendimiento de oxígeno.*

$$E_a = 1.228 - 0.0591\ pH \ldots (12)$$

*Reacción de descomposición del agua con desprendimiento de hidrógeno.*

$$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2 \ldots (13)$$

*Cálculo de las condiciones de equilibrio en la reacción de descomposición del agua con desprendimiento de hidrógeno.*

$$E_b = 0.000 - 0.0591\ pH \ldots (14)$$

### 3.3.2. Representación del diagrama de Pourbaix

Una vez calculadas las condiciones de equilibrio para las distintas reacciones, el siguiente paso es realizar la representación del diagrama de Pourbaix. Para ello se representan en un diagrama potencial-pH las distintas líneas (oblicuas, horizontales o verticales) correspondientes a los equilibrios comentados anteriormente.

Para la construcción de dicho diagrama se han tenido en cuenta finalmente las reacciones mostradas en la Tabla siguiente al diagrama. En el diagrama aparecen líneas con distinto trazado: continuo y discontinuo. Las líneas continuas representan reacciones heterogéneas bien entre dos especies sólidas o bien entre una especie sólida y una especie soluble con distintos valores de actividad (10–6, 10–4, 10–2 y 100). Las líneas discontinuas finas representan un equilibrio entre dos especies solubles (reacciones homogéneas). Por último, las reacciones de descomposición del agua con desprendimiento de oxígeno y de hidrógeno, las cuales se representan mediante líneas discontinuas gruesas y señalarlas como “a” y “b”, respectivamente. [5]

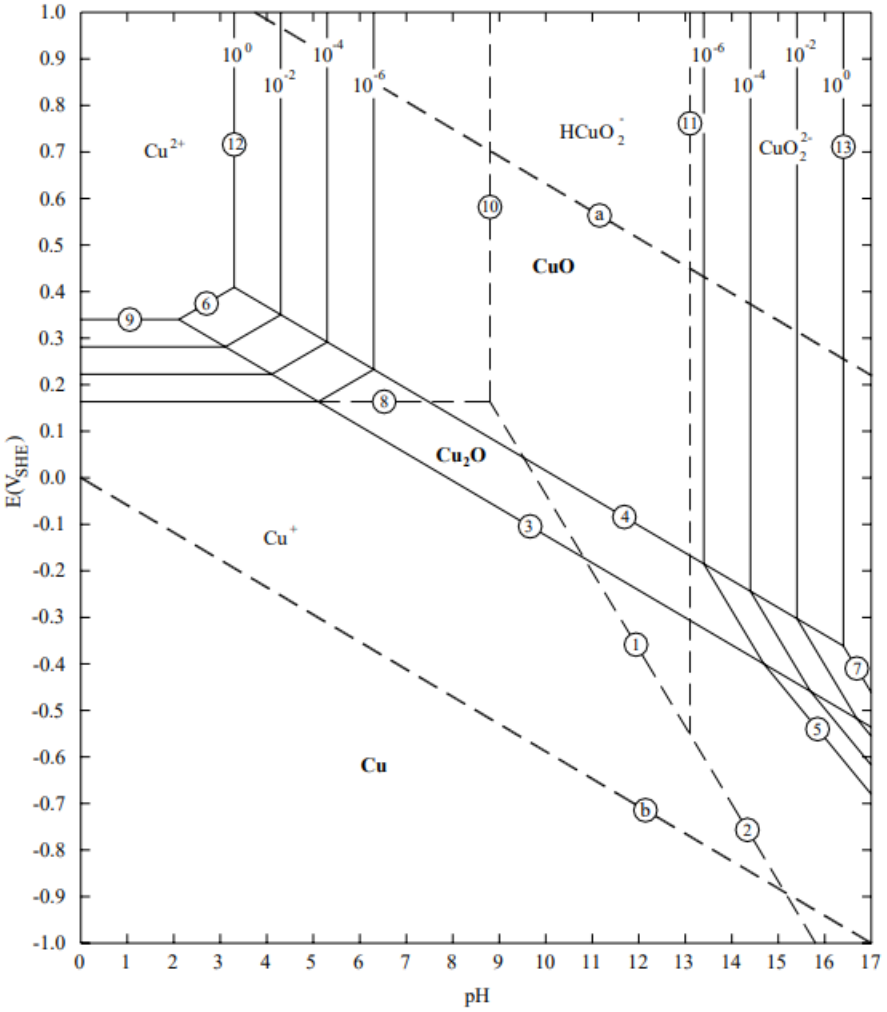



**Figura 5. Diagrama de Pourbaix para el sistema cobre-agua a 25 ºC.** [5]

**Tabla 3. Reacciones consideradas en la construcción del diagrama de Pourbaix para el sistema cobre-agua a 25 ºC.** [5]

| **Reacciones electroquímicas con H⁺** | | |
|---|---|---|
| **Tipo** | **Ecuación** | **Número** |
| Homogénea | $HCuO_2^- + 3H^+ + e^- \rightleftarrows Cu^+ + 2H_2O$ | 1 |
| | $CuO_2^{2-} + 4H^+ + e^- \rightleftarrows Cu^+ + 2H_2O$ | 2 |
| Heterogénea con dos especies sólidas | $\mathbf{Cu_2O} + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows 2\,\mathbf{Cu} + H_2O$ | 3 |
| | $2\,\mathbf{CuO} + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows \mathbf{Cu_2O} + H_2O$ | 4 |
| Heterogénea con una especie sólida | $CuO_2^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftarrows \mathbf{Cu} + 2H_2O$ | 5 |
| | $2Cu^{2+} + H_2O + 2e^- \rightleftarrows \mathbf{Cu_2O} + 2H^+$ | 6 |
| | $2CuO_2^{2-} + 6H^+ + 2e^- \rightleftarrows \mathbf{Cu_2O} + 3H_2O$ | 7 |
| **Reacciones electroquímicas sin H⁺** | | |
| **Tipo** | **Ecuación** | **Número** |
| Homogénea | $Cu^{2+} + e^- \rightleftarrows Cu^+$ | 8 |
| Heterogénea con una especie sólida | $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows \mathbf{Cu}$ | 9 |
| **Reacciones químicas con H⁺** | | |
| **Tipo** | **Ecuación** | **Número** |
| Homogénea | $Cu^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows HCuO_2^- + 3H^+$ | 10 |
| | $HCuO_2^- \rightleftarrows CuO_2^{2-} + H^+$ | 11 |
| Heterogénea con una especie sólida | $Cu^{2+} + H_2O \rightleftarrows \mathbf{CuO} + 2H^+$ | 12 |
| | $\mathbf{CuO} + H_2O \rightleftarrows CuO_2^{2-} + 2H^+$ | 13 |

[1] Las especies sólidas están marcadas en negrita.

## 3.4. Patinas en el cobre

Texto Una pátina es una capa de sales que se genera sobre la superficie de un metal tras el proceso de su corrosión espontánea, lo que ocurre debido a la tendencia de todos los metales

a regresar a su estado original en la naturaleza, es decir, es de los primeros indicios visuales de corrosión.

El cobre se caracteriza por tener una alta resistencia a la corrosión tal cual se puede observar en las tablas de potencial estándar cabe destacar que no es inmune y su velocidad de corrosión en ambientes rurales es de 0.4 mm por 200 años, sin embargo, son susceptibles a ataques de ácidos oxidantes, sales de metales pesados oxidados, sulfuros y algunos compuestos de azufre.

Por otra parte, en el cobre existen óxidos que sirven como capa aislante, por ejemplo; en un ambiente húmedo y a una temperatura ambiente se genera oxido cuproso, o cuprita, (Cu2O) que es una capa aislante y tiene una excelente adherencia a la superficie, además de que su cinética de crecimiento es parabólico. Asimismo, el cobre utilizado en la industria es aleado con otros metales como: aluminio, zinc, estaño, hierro y níquel lo que disminuye la velocidad de corrosión y aumenta el espesor del recubrimiento.

El cobre expuesto al medio ambiente es propenso a formar capas muy delgadas de óxidos en su superficie dichas capas se llaman pátinas; estas por lo general son de color verde-pardusco, azul-verdoso. Un ejemplo de dichas patinas es el color verdusco de la estatua de la libertad, como se muestra en la Figura 6.

**Figura 6. Estatua de la libertad.**

Las patinas del cobre no tienen las características para determinarse como campa pasiva, por tal razón solo se les conoce como capa aislante débil y más que eso, son utilizadas como un recubrimiento superficial estético por su color.

### 3.4.1. Generación de patinas artificiales

Las patinas que vemos en estatuas o monumentos se generan de manera natural gracias a la interacción con el medio ambiente y se tardan aproximadamente en generarse entre 6 y 7 años, sin embargo, hay ocasiones donde se necesita que su generación sea mucho más rápida y es por lo que existen métodos que permiten la generación de dicha capa a continuación se describirán los principales procesos de generación de patinas artificiales:

- Electrodeposición: es un método donde se aplica electricidad para depositar una capa controlada de óxidos o especies en la superficie de un metal. Prácticamente es realizar una celda galvánica, pero con el ánodo y cátodo en el mismo recipiente sin una barrera que los separe (cuba electrolítica).
- Aplicación de químicos a la superficie caliente: este método consiste en colocar un químico que generara una reacción con el metal y así obtener la pátina. Cabe destacar que el calor de la pieza sirve como catalizador para la reaccionen la superficie.
- Aplicación de químicos a la superficie fría: en esta técnica se agregan sustancias que provoquen oxidación en la superficie, la superficie debe de estar fría lo que causara que la reacción sea más tardada pero homogénea.
- Exposición de la pieza a una atmosfera cargada de vapores químicos en cámara sellada: este método sirve para soluciones ácidas donde se mete la pieza en una cámara a alta o baja temperatura dependiendo de la sustancia que generara la interacción en la superficie. En la parte inferior de la cámara se pondrá la sustancia en solución la cual se ira evaporando y recubrirá la pieza.

# 4. Metodología y materiales

## 4.1. Materiales

**Tabla 4. Materiales.**

| Material | Cantidad |
|---|---|
| Alambre de cobre 1/8” | |
| Bicarbonato de sodio | 50.8 g |
| Cloruro de sodio | 75.3167 g |
| Ácido citrico | |
| Hidroxido de sodio | |
| Agua | 2 L |
| Fuente de poder | |
| Vasos de plastico | 8 piezas |
| Tiras reactivas de pH | |
| Sulfato de cobre (5 H2O) | |

# 5. Procedimiento

### 5.1. Experimento 1

- Recortar el alambre en tramos de 10 cm, se necesitan 2 por vaso (ánodo y cátodo). 16 tramos de alambre.
- Preparar un litro de solución de cloruro de sodio a 1.289 molar, agregando 75g de cloruro de sodio (sal de mesa) en un litro de agua (agua de la llave).
- Llenar los vasos con 150 ml de la solución de cloruro de sodio (suficiente para cubrir unos 7 cm del alambre en la solución).
- Ajustar la fuente de voltaje a 3.8 v aproximadamente (según las capacidades de las fuentes).
- Conectar los cables banana-caimán a los alambres de cobre.
- Introducir las probetas de cobre en la solución (se debe cuidar que no entren en contacto directo las terminales de la fuente).
- Ajustar el pH de las soluciones a 6, 8, 10 y 12.
- Se deja reaccionar por 40 minutos.
- Repetir con la solución de bicarbonato de sodio.
- Concentración molar de la solución con bicarbonato de sodio 0.605, agregar 50 g de Bicarbonato de sodio en 1 L de agua.

### 5.2. Experimento 2

- Preparar 2 vasos más de solución, uno con solución de cloruro de sodio y el otro con solución de bicarbonato y sobresaturar ambas con sulfato de cobre.
- Dejar reaccionar, conectar a la fuente y dejar reaccionar 40 minutos.

## 6. Resultados

Se realizaron 2 experimentos. Ambos utilizando probetas sumergidas en soluciones distintas, principalmente las soluciones son de bicarbonato de sodio o de cloruro de sodio. En un experimento se controló el pH y en la otra se modificó la saturación inicial de iones de cobre. Para todos los experimentos se manejó un tiempo de reacción de 40 minutos.

**Figura 7. Resultados de todos los experimentos.**

El primer experimento de pH controlado se experimentaron 8 soluciones distintas, mitad en solución de cloruro de sodio y la otra mitad en solución de bicarbonato de sodio, con pH inicial de 6, 8, 10 y 13 para cada grupo.

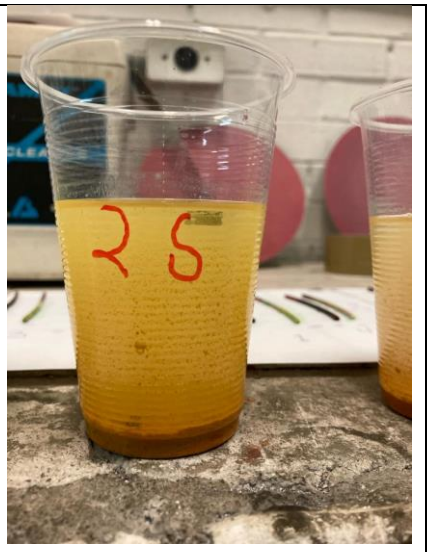
**Tabla 5. pH y voltaje experimento 1.**

| | Cloruro de sodio | | Bicarbonato de sodio | |
|---|---|---|---|---|
| | pH | Voltaje | pH | Voltaje |
| 1 | 10 | 3.75 | 10 | 3.93 |
| 2 | 13 | 5.05 | 7 | 5 |
| 3 | 8 | 3.9 | 13 | 3.8 |
| 4 | 6 | 3.9 | 6 | 3.8 |

A continuación, se presentan imágenes de las soluciones al final del experimento.

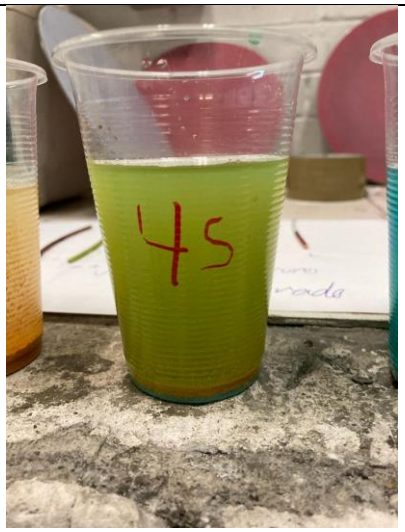
Cloruro de sodio

**A**




**B**

C




D

**Figura 8. Soluciones de cloruro de sodio después de la experimentación.**

Bicarbonato de sodio

A

B

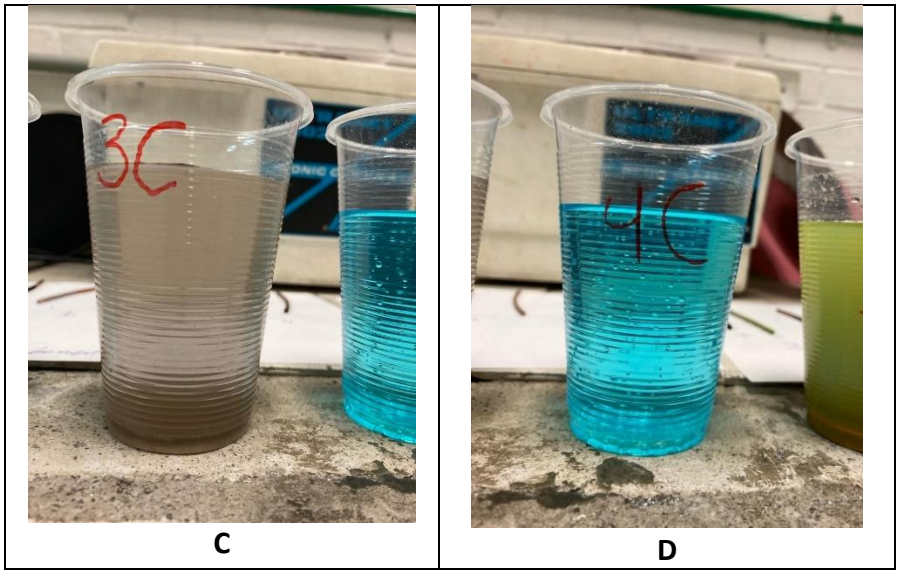


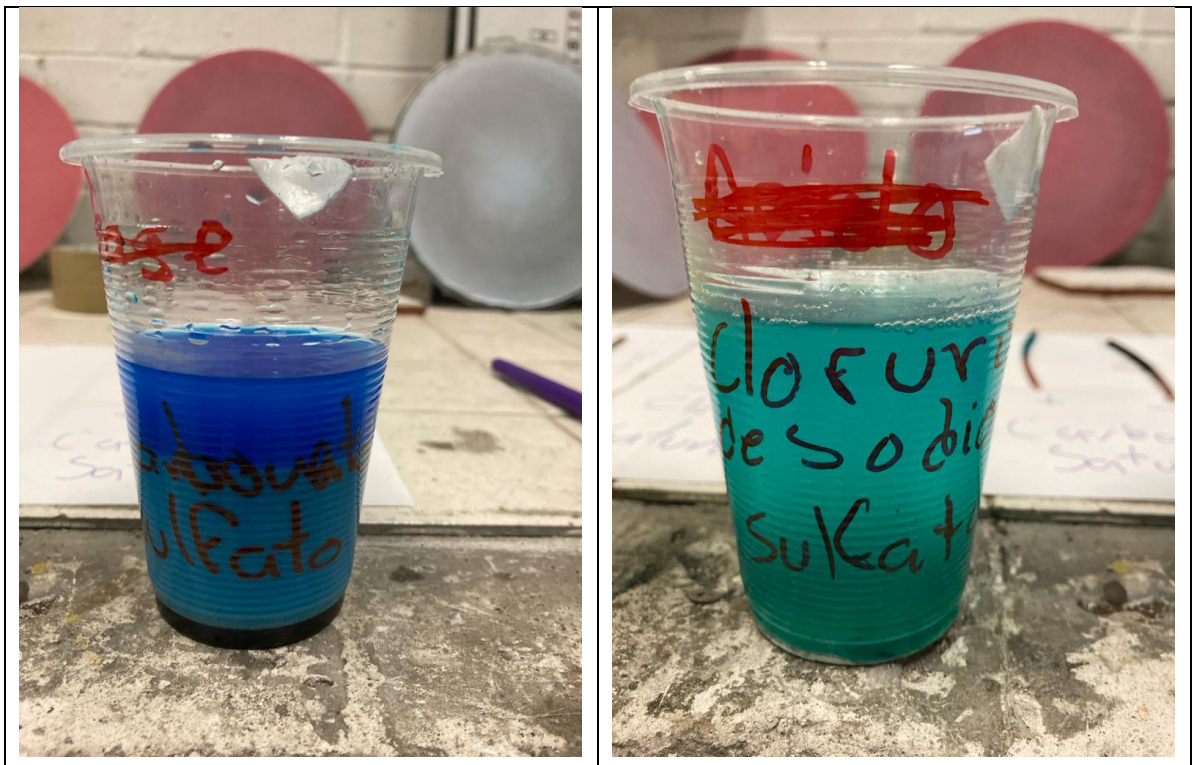

**Figura 9. Soluciones de bicarbonato de sodio después de la experimentación.**

El segundo experimento con las mismas soluciones de cloruro de sodio y bicarbonato de sodio sobresaturando la solución con sulfato de cobre antes de iniciar el experimento.

Se muestran los resultados obtenidos de la solución de cloruro de sodio y bicarbonato de sodio sobresaturando las soluciones con sulfato de cobre.

**Figura 10. Probetas y soluciones de la experimentación correspondiente con soluciones sobresaturadas.**

A continuación, se presentan imágenes de las soluciones al final del experimento.



A B

**Figura 11. Soluciones de la experimentación 2 después de la reacción.**

## 7. Discusión

En el primer experimento se observaron patinas poco gruesas sobre el cobre.

Para el cloruro de sodio se generaron patinas muy delgadas que al momento de dejarlas secar se desprendieron unas zonas por donde escurrió la solución, estas patinas presentaron un color verde un poco amarillento de textura opaca y poco resistentes a cualquier contacto mecánico, después del experimento guardamos las probetas de cobre en caso de necesitar analizarlas después y en el paquete donde se transportaron las probetas de ese experimento se nota gran cantidad de polvo desprendido de las patinas. En cuanto a las soluciones se ven de dos tipos, cafés y verdes claramente separadas por el pH podríamos decir que en algún punto entre un pH 8-10 hay un cambio en la reacción de los elementos disueltos en la solución que genera que cambien de verdes a cafés o viceversa, siendo los cafés correspondientes con pH más básico y los verdes con un pH más acido, aunque aún claramente con una tolerancia en el rango básico, el color verde observado es típico del cloro. En todas las soluciones se observan precipitados y particularmente en la correspondiente al experimento 4 se observa una delgada capa de un precipitado con un color ligeramente azulado, estos precipitados pueden ser las patinas que intentamos depositar sobre el cobre que se lavan constantemente y caen al fondo mientras que la capa de precipitado azul en el experimento 4 puede ser algo relacionado con el pH de la solución porque esta fue la más acida de todas.

Para el bicarbonato de sodio se generaron patinas en los experimentos 1, 3 y 4 el único experimento que conservó las patinas generadas fue el experimento 2 el cual presenta una pátina turquesa de acabado mate con una relativamente buena adherencia, al pasarle el dedo con suavidad sobre la pátina esta se conserva aunque deja un poco de polvo de la pátina sobre el dedo, al observar las soluciones de estos experimentos es claro que la tercera solución figura 9-C hubo un error en la experimentación o una reacción que sucede únicamente en pH muy básicos (esta muestra tenía un pH de 13) que genero un color grisáceo, mientras que las soluciones A, B y D se ven de un color azul característico de los iones de cobre en solución, también se nota que la solución B correspondiente con la probeta 2 (la cual conservo su patina) es de un color mucho más intenso y de acuerdo con la tabla 5 que indica pH y voltaje para cada uno fue esta la de mayor voltaje. Esto sugiere que la pátina no se generó sobre el cobre en los demás experimentos porque la solución primero se debe saturar de iones de cobre y una vez que llega a una concentración adecuada se empieza a generar la pátina sobre el recubrimiento.

Para el segundo experimento con soluciones sobresaturadas con sulfato de cobre se obtuvieron pátinas mucho más gruesas.

La solución de coluro de sodio genero una pátina más gruesa aunque aún relativamente delgada, esta patina tiene las mismas características que la obtenida en el primer experimento con la peculiaridad de que el tono amarillento se nota menos y se observa más como un color azul verdoso aunque se puede decir que es el mismo oxido porque las manchas que dejo en el paquete son idénticas a las correspondientes al experimento 1 con cloruro de sodio y parece que el tono amarillento es solo un efecto del espesor y el color de cobre en el fondo que por el grosor de la patina del segundo experimento no se percibe de la misma forma.

Para la solución de bicarbonato de sodio se obtuvo una pátina de color azul turquesa que se podría describir como grumosa, con zonas de espesor muy grande (aprox. 0.5 [mm]) y zonas donde se alcanza a ver el cobre metálico. La solución de este experimento presenta 3 capas, describiéndolas desde abajo hacia arriba, un precipitado oscuro (negro), una zona azul claro y opaca que se puede describir como lechosa y una zona de azul profundo relativamente traslucida, las dos zonas superiores como en las soluciones de cloruro de sodio del experimento uno puede deberse al estado que toman los elementos disueltos según el pH de la solución por que al momento de deshacernos de los residuos se agregó base a esa solución y la proporción de la zona lechosa aumento, en vista de que no se presentó en el primer experimento con los cambios de pH podría indicar que no es propio de los iones de cobre aportados por el sulfato de cobre si no por el sulfato del que se desprenden esos iones en combinación con algún otro elemento en la solución.

Las superficies de los alambres con los cuales se hizo la cuba electrolítica se observa que las patinas son de cuatro colores; azul, verde-amarillenta, blanco y negra. La patina azul o turquesa solo se presentó en el cátodo y creemos que se asocia a un carbonato básico de

cobre o carbonato II ($CuCO_3$), puesto que este color tan especial solo se mostró en las cubas electrolíticas que contenían bicarbonato.

Respecto a la pátina blanca solo se presentó en donde el cobre fue inmerso en salmuera, se cree que es cloruro de cobre I ($CuCl_2$), dado que solo este espécimen tiene dicho color. Al poco tiempo notamos que su colaboración cambio a verde amarillenta al igual que las otras muestras inmersas en salmuera, los que nos hace deducir que esa capa verdosa amarillenta es cloruro de cobre II ($CuCl_2$), dado que $Cu^+$ es muy inestable. A continuación, se mostrará la secuencia de reacciones del cloruro de cobre I y II para una solución acuosa:

$$Cu^{+1} + Cl^{-1} \rightarrow CuCl \ldots (15)$$

$$CuCl \rightarrow Cu^0 + CuCl_2 \ldots (16)$$

Por otra parte, la pátina negra solo se muestra en el alambre que fue ánodo por lo tanto nosotros lo asociamos al proceso de oxidación que sufrió dicho alambre entonces concluimos que dicha capa corresponde a oxido de cobre II u oxido cúprico (CuO) que tiene la característica de presentar un color negro.

De lo anterior se observó que durante el proceso de electrolisis ocurrió una corrosión más rápida cuando el alambre de cobre fue sumergido en el electrolito de cloruro de sodio con sulfato de cobre sobre saturado ya que cerca de los veinte minutos del proceso comenzaba a presentarse un desprendimiento significativo de material en el ánodo.

## 8. Conclusiones

Para la generación de patinas sobre las probetas de cobre se ha hecho uso de distintos electrolitos a mismos voltajes y con ello hemos conseguido patinas de diferentes espesores, colores y adherencia lo cual es un indicativo del tipo de óxido de cobre que se ha generado sobre el cátodo mientras que en el ánodo siempre su obtuvo una reducción en un notable color negro de mayor. Dicho lo anterior, llegamos a la conclusión que el tipo de patina generada es mejor en función del electrolito utilizado en este caso siendo el mejor la solución de bicarbonato de sodio con un pH de 7 y 5 volts; también hay que resaltar que esta patina se generó correctamente debido a que se hizo en un electrolito con iones del mismo elemento utilizado como probeta en saturación acuosa.

A partir de estos resultados podemos comprobar la existencia da patinas estables, como la producida por el bicarbonato de sodio que nos genera un carbonato de cobre, el cual es conocido en la industria como malaquita, por su color verde, o azulita, por su característico color azul. El carbonato de cobre resulta ser una reacción adicional del óxido de cobre pues se forma sobre los óxidos de cobre marrones o rojos. De igual forma, en presencia de sales de cloro, como lo fue el cloruro de sodio (sal de mesa), resulta en una patina bastante destructiva. El cloruro cuproso y el cloruro cúprico, combinados con el oxígeno y el agua del

aire producen ácido clorhídrico ocasionando unas manchas de color verde pálido a azul verdoso, suaves y polvorientas sobre la superficie del objeto, corroyéndolo y produciendo más cloruros de cobre, iniciando de nuevo la reacción para producir más ácido clorhídrico, y así sucesivamente hasta hacer desaparecer el objeto.

Finalmente, en la industria, suelen utilizarse químicos para aplicar sobre las superficies cuprosas a fin de obtener no solo capas que protejan de la intemperie a las estructuras, si no también ofrezcan un acabado estético por su característico color (figura 12).

**Figura 12. Patina artificial en una escultura de bronce.**

## 9. Bibliografía

[1] J. A. G. Fernández, *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*. Editorial CSIC-CSIC Press, 1984.

[2] C. Andrade, S. Feliu, M. C. A. Perdrix, and S. F. Matas, *Corrosión y protección metálicas*, vol. 1. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991.

[3] J. A. Salazar-Jiménez, “Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales,” *Revista Tecnología en Marcha*, vol. 28, no. 3, pp. 127–136, 2015.

[4] M. J. Muñoz Portero, “Características y usos de los diagramas de Pourbaix,” 2011.

[5] J. Hernández, “Diagrama de Pourbaix: herramienta termodinámica aplicada a los problemas de corrosión.,” *Revista Digital de Investigación y Postgrado*, vol. 2, no. 4, pp. 297–306, 2012.