

La corrosión de cobre en vapor de ácido propiónico en condiciones de alta humedad relativa

Alejandro Echavarría, Astrid Rueda*, Félix Echeverría*, Carlos Arroyave*, José María Bastidas**, Emilio Cano***

(Recibido el 2 de octubre de 2002)

Resumen

Los compuestos volátiles de ácidos orgánicos son contaminantes atmosféricos que contribuyen significativamente a la agresividad del ambiente. Los ácidos orgánicos más comúnmente encontrados en la atmósfera son el fórmico y el acético y en cantidades menores, los ácidos propiónico, butírico y oxálico. Los compuestos orgánicos de cobre se observan frecuentemente en las pátinas de las esculturas de bronce y en los productos de corrosión de muchas otras aplicaciones estructurales y funcionales del cobre, como techos, cables, contactos eléctricos y dispositivos electrónicos entre otros. El presente estudio muestra los resultados de la exposición de probetas de cobre en vapores de ácido propiónico en el intervalo de diez a trescientas partes por millón (ppm) a una humedad relativa cercana a la saturación.

A los mayores niveles de contaminación evaluados la tasa de corrosión fue cercana a tres miligramos por decímetro cuadrado por día (mdd). Las técnicas de reducción coulométrica y barrido catódico mostraron que la cantidad de productos de corrosión aumenta con el tiempo de exposición y con el nivel de contaminante.

----- *Palabras clave:* corrosión atmosférica, cobre, ácido propiónico, técnicas electroquímicas, tropicorr.

Corrosion of copper in propionic acid vapor at high relative humidity

Abstract

Volatile acid organic compounds are atmospheric pollutants contributing significantly to the environmental aggressiveness. The most common organic acids found in the atmosphere are formic and acetic and in minor quantities, propionic, butyric and oxalic acids. Organic copper compounds are frequently observed in bronze patinas in sculptures and many other structural and

* Grupo de Corrosión y Protección. Universidad de Antioquia. A.A. 1226. Medellín. Colombia. aechave@udea.edu.co.

** Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CENIM. CSIC. Avenida Gregorio del Amo 8, 28040. Madrid, España.

functional copper applications, including roofs, electric cables and contacts, electronic devices and so on. The present study shows results of the exposure of copper samples to propionic acid vapor in the range of 10 to 300 ppm at a relative humidity near saturation.

At the higher pollutant levels tested the corrosion rate is approximate 3 mdd. Cathodic scan and coulometric reduction techniques showed that the amount of the corrosion products grew with both the exposure time and pollutant level.

----- *Key words:* atmospheric corrosion, copper, propionic acid, electrochemical techniques, tropicorr.

Introducción

La corrosión atmosférica de los metales es un fenómeno originado por la deposición de contaminantes sobre la superficie metálica y la subsiguiente reacción química a lo largo y ancho de ella. En el caso del cobre, se forma eventualmente una capa delgada de corrosión que es conocida como pátina. Los compuestos volátiles de ácidos orgánicos son contaminantes atmosféricos que contribuyen significativamente a la agresividad del ambiente. Los ácidos orgánicos más comúnmente encontrados en la atmósfera son el fórmico y el acético y en cantidades menores, los ácidos propiónico, butírico y oxálico, los cuales se emiten biogénicamente (normalmente, a partir de los bosques) o antropogénicamente (a partir de industrias procesadoras de papel o madera). Ciertos procesos fotoquímicos, influyen también en la producción de dichos ácidos. En los sistemas atmosféricos acuosos, los aldehídos se transforman fácilmente en sus respectivos ácidos por acción de los metales de transición, radicales OH y otros reactantes [1]. Estos ácidos son moderada a pobremente solubles en el agua, por tanto tienden a precipitarse rápidamente sobre la pátina. El compuesto formado depende del tipo de precursor. Tales procesos están probablemente implicados en la formación de las cantidades sustanciales de los compuestos orgánicos observados en varias muestras de pátinas de cobre [1].

Los ácidos fórmico, acético y propiónico han sido asociados con la temprana falla por corrosión de los tubos de cobre usados en los sistemas intercambiadores de calor [2, 3]. El comportamiento del cobre en solución de ácido propiónico aireada fue estudiado por Baah [4]. Sin embargo, los datos bibliográficos indican la escasez de información detallada del efecto del vapor de ácido propiónico en el cobre.

El propósito de este trabajo es contribuir a mejorar el entendimiento de la corrosión del cobre en vapor de ácido propiónico, en un ambiente con alto contenido de humedad, durante cortos tiempos de exposición.

Experimentación

Los pasos ejecutados para llevar a cabo la experimentación se citan a continuación:

Generación del vapor de ácido propiónico

Los ambientes corrosivos se generaron en un desecador de vidrio de seis litros [2, 3]. Para obtener la concentración del vapor de ácido propiónico se asumió que la presión parcial del vapor del solvente en equilibrio con la solución diluida es directamente proporcional a la fracción molar del solvente en la solución.

$$P = \chi \cdot P_o \quad (1)$$

Donde P es la presión parcial del ácido propiónico de la solución en milímetros de mercurio (mmHg), P_o es la presión de vapor del solvente puro (ácido propiónico), y χ es la fracción molar del solvente en la solución acuosa (ácido propiónico puro y agua destilada).

La concentración de ácido propiónico en fase vapor (C) expresada en ppm (partes por millón, 10^6 por peso) puede indicarse como:

$$C = \frac{\left(\frac{P}{P_t}\right) 74,08}{28,97} \times 10^6 \quad (2)$$

Donde P es la presión parcial del ácido propiónico de la solución en mmHg, 74,08 es el peso molecular en g/mol del ácido propiónico, P_t es la presión atmosférica en mmHg y 28,97 es el peso molecular (en g/mol) del aire [2].

Si G es la masa del ácido propiónico, expresada como número de gramos en 1.000 ml de solución, entonces, χ puede indicarse como:

$$\chi = \frac{G/74,08}{1000/18,02} = 2,43 \times 10^{-4} G \quad (3)$$

Donde 18,02 es el peso molecular del agua. Tomando en cuenta las ecuaciones 1, 2 y 3 es posible decir :

$$G = 1,61 \times 10^{-3} \frac{C \cdot Pt}{P_o} \quad (4)$$

El valor de P_o es obtenido por la ecuación de Classius-Clapeyron (ecuación 5) usando datos de la literatura [5].

$$\log P_o = 8,85190 - \frac{2454,02}{T} \quad (5)$$

Bajo las condiciones del laboratorio, que está localizado en el área metropolitana de Medellín (Colombia), la presión atmosférica normal es de $P_t = 640$ mmHg y $T = 303$ K, esto hace posible que:

$$G = 0,182 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (6)$$

La humedad relativa (HR) de aproximadamente 100% se obtuvo ubicando 500 ml de solución en el fondo del desecador de vidrio.

Se estudiaron cuatro concentraciones de ácido propiónico: 10, 50, 150 y 300 ppm. Estas concentraciones se obtuvieron mezclando la cantidad respectiva del ácido propiónico (Merck 99,5% de pureza, 0,99 g/ml) en agua destilada para completar un volumen de 500 ml de solución. En todos los ensayos, la solución acuosa de ácido propiónico se renovó una vez por semana.

Las muestras

Las láminas de cobre (Merck) expuestas (1 x 1,5 x 0,01 cm) se pulieron con papel de lija hasta el grado 600. Luego se suspendieron verticalmente de una placa de PMMA y se expusieron a la acción del vapor de ácido propiónico por veintidós días. La temperatura se mantuvo constante a 30 °C durante los experimentos por inmersión del desecador de vidrio en un baño de agua controlado termostáticamente.

Técnicas

Los análisis gravimétricos se llevaron a cabo tomando mediciones al comienzo y al final de los ensayos de acuerdo con la norma ASTM G1-90. Todos los experimentos se desarrollaron por triplicado. La balanza electrónica utilizada tenía una precisión de $\pm 0,1$ mg.

Los estudios electroquímicos de reducción catódica se desarrollaron usando un potenciostato Research ACM Instruments en conjunto con un ACM Instruments AUTO ZRA. Se empleó una celda de tres electrodos estándar, la cual contenía una solución de KCl 0,1 M y se purgó con N_2 grado 5. Como electrodo auxiliar se usó un par de contraelectrodos de grafito de alta pureza de 0,25 pulgadas de diámetro. El electrodo de referencia utilizado fue el de Calomel Saturado (SCE). En todos los casos, la muestra problema era el electrodo de trabajo, con un área total de 3 cm². Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Por otro lado, los ensayos electroquímicos de barrido catódico se hicieron utilizando un Analizador Voltamétrico BAS CV-50W, con una velocidad de 1 mV/s en el rango de $-0,2 V_{SCE}$ a $-1,1 V_{SCE}$, usando la solución y las condiciones descritas anteriormente.

Resultados

La apariencia visual de las muestras de cobre expuestas a la acción del vapor del ácido propiónico cambió con el incremento del nivel de contaminación. Después de la exposición a una atmósfera de vapor de ácido propiónico a 10 ppm, la superficie del cobre muestra una parte sombreada de color café. Esta se hace más oscura con el incremento del tiempo de exposición, indicando que la pátina de cobre se está comenzando a formar. En las muestras de cobre expuestas a vapor de ácido propiónico a 50 ppm se encontraron manchas verdes sólidas no adherentes con una capa café delgada en su interior.

En las exposiciones de 150 y 300 ppm la cantidad de productos de corrosión es mayor a medi-

da que se incrementa la concentración. Después de veintidós días de exposición toda la superficie de cobre se cubrió con una pátina uniforme verdosa y relativamente porosa. Debajo de esta pátina se observó una capa café. Ambas capas de corrosión se encuentran físicamente delaminadas.

La figura 1 reporta la velocidad de corrosión a partir de los datos gravimétricos expresados en mdd (mg/dm² día), para el cobre expuesto en

vapor de ácido propiónico durante veintidós días de experimentación. En ella se puede observar que la velocidad corrosiva crece a medida que la concentración del vapor de ácido aumenta, alcanzando valores de velocidad de corrosión hasta de 3,3 mdd.

Las curvas de reducción coulométricas para las muestras de cobre expuestas a 10 ppm de vapor de ácido propiónico a uno y veintidós días se muestran en las figuras 2 y 3.

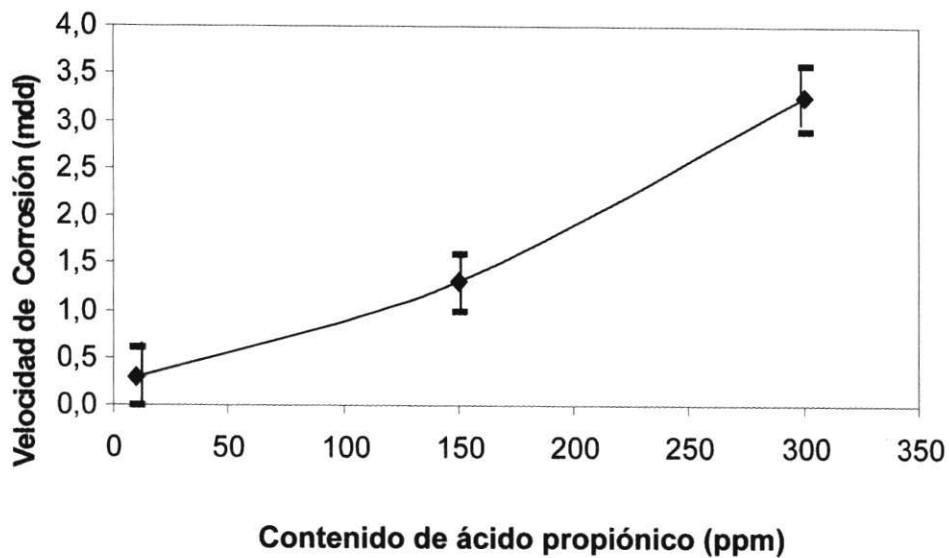


Figura 1 Velocidad de corrosión del cobre estimada del contenido de ácido propiónico en la atmósfera de un desecador de vidrio de 6 L, después de veintidós días de exposición al 100% HR

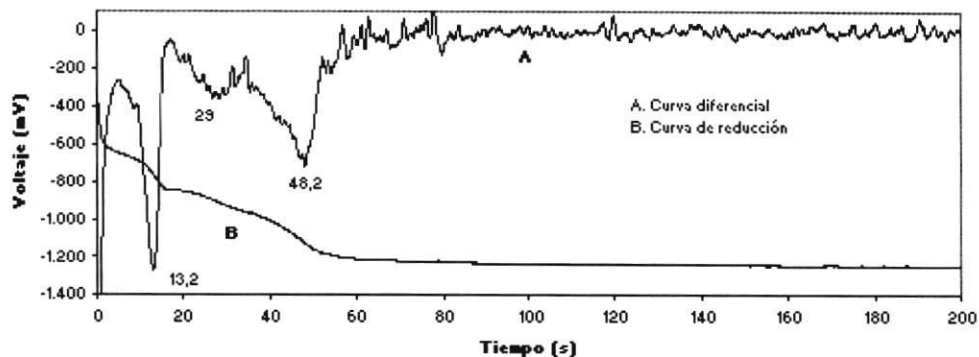


Figura 2 Curva de reducción coulométrica del cobre expuesto en 10 ppm de ácido propiónico a un día de exposición. La curva diferencial muestra los tiempos de reducción obtenidos. La densidad de corriente aplicada fue 250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

En las figuras 4 y 5 se muestran las curvas de reducción coulométricas del cobre expuesto por uno y veintiún días en vapor de ácido propiónico a 50 ppm a 650 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

En las figuras 6 y 7 se reportan todas las curvas de reducción coulométrica obtenidas a lo largo de los 21 días de exposición del cobre en vapor de ácido propiónico a 10 y 50 ppm.

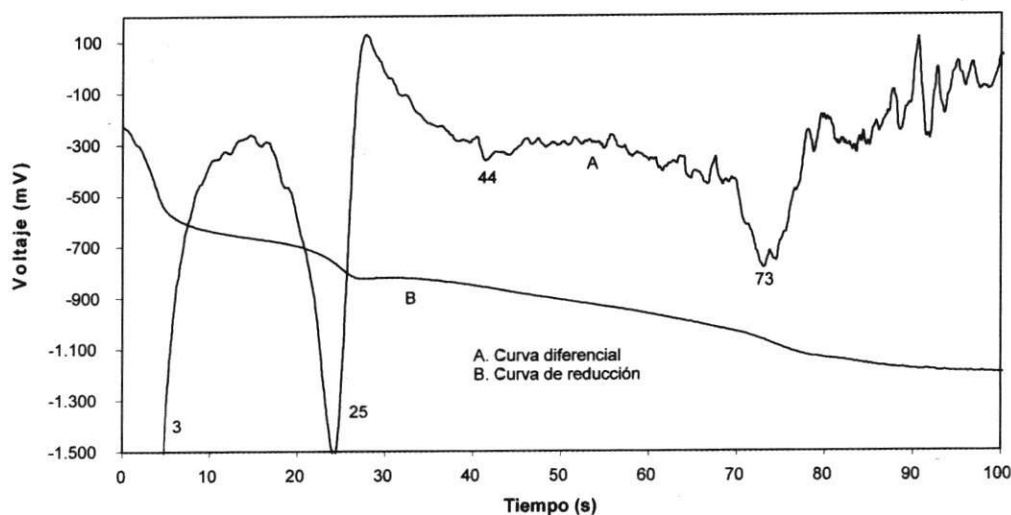


Figura 3 Curva de reducción coulométrica del cobre con veintiún días de exposición en vapor de ácido propiónico a 10 ppm. La curva diferencial muestra los tiempos de reducción obtenidos. La densidad de corriente aplicada fue 250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

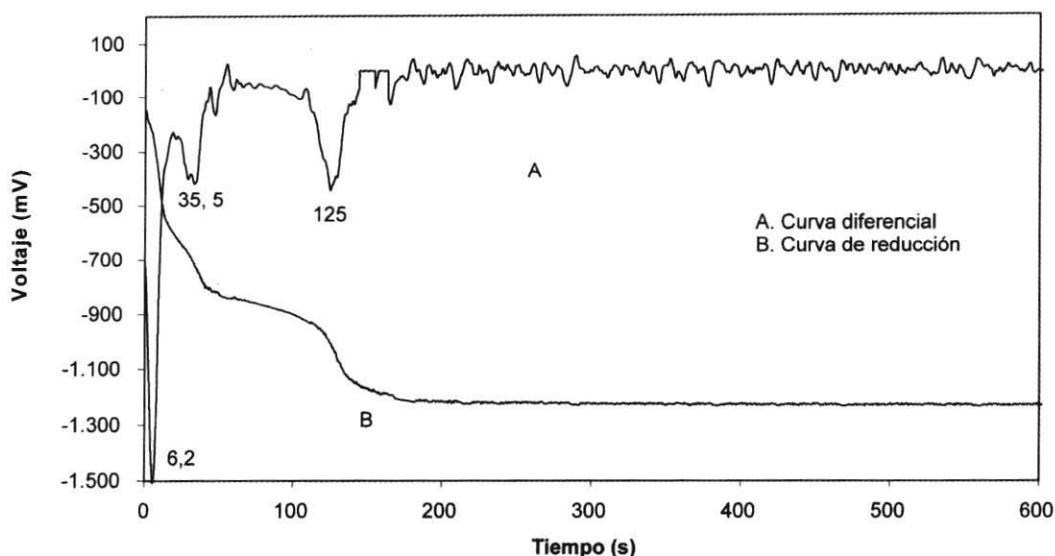


Figura 4 Curva de reducción coulométrica del cobre a un día de exposición en vapor de ácido propiónico a 50 ppm. La curva diferencial muestra los tiempos de reducción obtenidos. La densidad de corriente aplicada fue 650 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

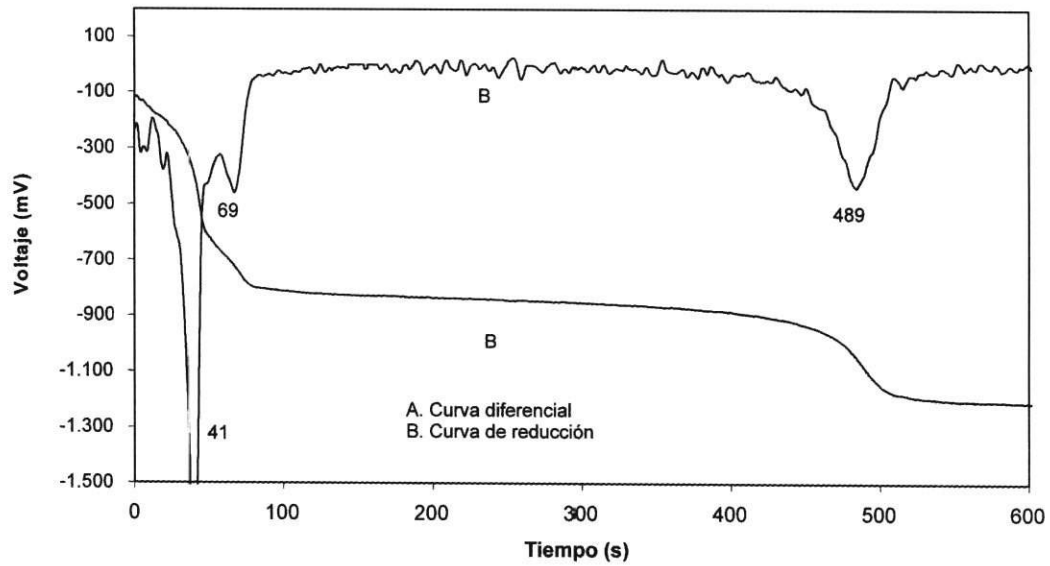


Figura 5 Curva de reducción coulométrica del cobre a veintiún días de exposición en vapor de ácido propiónico a 50 ppm. La curva diferencial muestra los tiempos de reducción obtenidos. La densidad de corriente aplicada fue $650 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

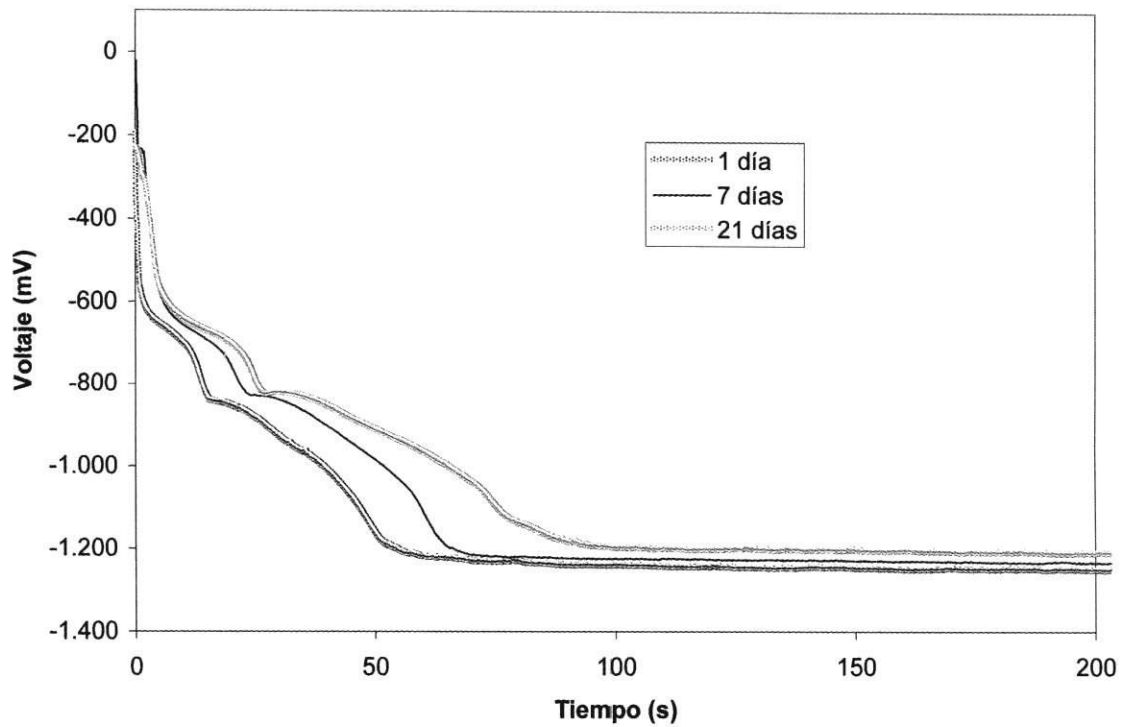


Figura 6 Curva de reducción coulométrica del cobre expuesto a la acción del vapor de ácido propiónico a 10 ppm, aplicando una densidad de corriente de $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

La tabla 1 muestra los tiempos y los voltajes de reducción de los compuestos que se pueden extraer de las curvas de reducción coulométrica (figuras 2 a 7). Las posibles especies que pue-

den inferirse *O*, *A*, *B* y *C* están ordenadas desde los máximos hasta los mínimos voltajes de reducción. Todas las muestras presentan evolución de hidrógeno a voltajes de $-1,21$ y $-1,23$ V_{SCE} .

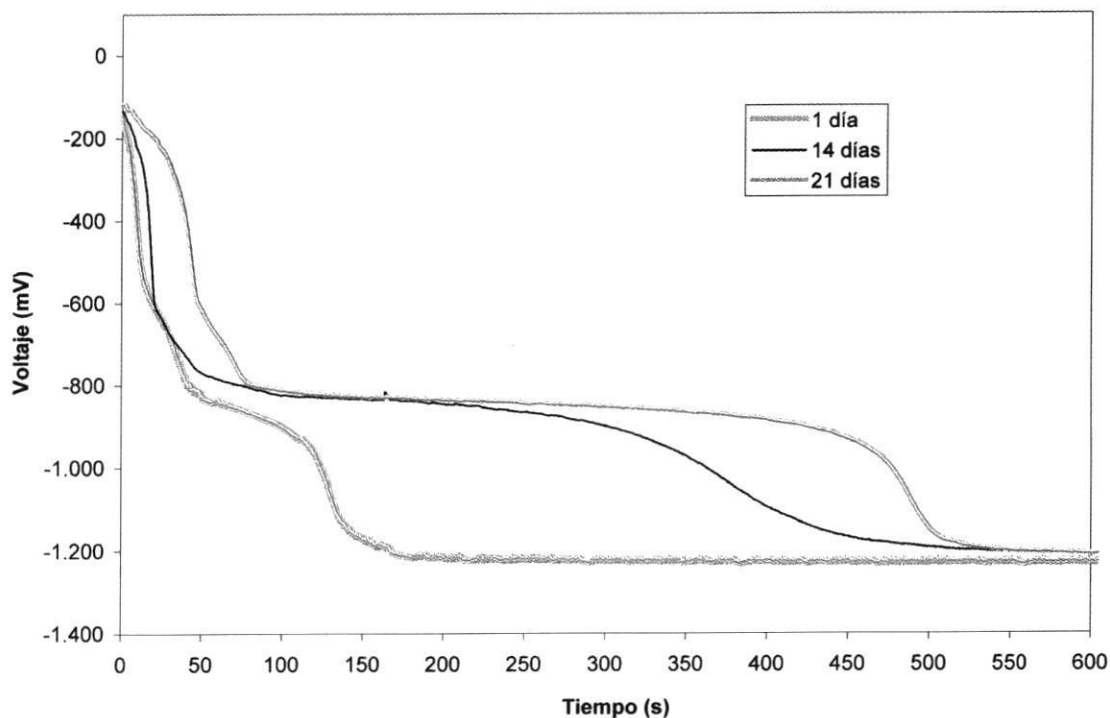


Figura 7 Curva de reducción coulométrica del cobre expuesto a la acción del vapor de ácido propiónico a 50 ppm, aplicando una densidad de corriente de $650 \mu A/cm^2$

Tabla 1 Tiempo y voltajes de reducción correspondientes a las posibles especies que pueden inferirse de uno a veintiún días de exposición a 10 y 50 ppm de vapor de ácido propiónico

Condición	Compuesto							
	O		A		B		C	
	V_{SCE}	Tiempo (s)	V_{SCE}	Tiempo (s)	V_{SCE}	Tiempo (s)	V_{SCE}	Tiempo (s)
1 día-10 ppm	>-0,20	0	-0,65	13,2	-0,85	15,8	-0,93	19,2
7 días-10 ppm	>-0,22	3	-0,67	16	-0,84	21,0	-0,97	18,0
21 días-10 ppm	>-0,25	3	-0,68	21,8	-0,82	19,0	-0,90	29,0
1 día-50 ppm	>-0,28	6	-0,60	29,3	-0,83	90,1		
14 días-50 ppm	>-0,34	18	-0,72	24,0	-0,99	345,0		
21 días-50 ppm	>-0,40	41	-0,68	28,0	-0,85	420,0		

La figura 8 ilustra los intervalos de tiempo donde se observan los compuestos *O*, *A*, *B* y deducidos en los gráficos de reducción coulométrica (2 a 7).

Los voltajes de reducción reportados en la literatura [2, 3, 6-8] sugieren que el sólido *O* puede relacionarse con una cuprita amorfa (Cu_xO) o un hidróxido de cobre $\text{Cu}(\text{OH})_2$, el sólido *A* puede ser cuprita (Cu_2O), el sólido *B* es posiblemente tenorita (CuO) o un propionato de cobre y el sólido *C* es probablemente un hidroxipropionato de cobre.

Las curvas de barrido catódico (para las muestras de cobre expuestas a 10 y 50 ppm de vapor de ácido propiónico) se muestran en las figuras 9 y 10, respectivamente.

Comparando las figuras 2 a 10, se observa que el voltaje necesario para la reducción de los sólidos formados en la superficie de las probetas es más alto con el nivel de contaminación y el in-

cremento del tiempo de exposición. Los sólidos formados a 50 ppm requieren una densidad de corriente en un orden de magnitud más elevado comparado con el nivel de 10 ppm. Es importante notar que el compuesto *O* incrementa de un tiempo de reducción inicialmente igual a cero en la menor condición agresiva (1 día y 10 ppm) a un valor de 41 segundos para la mayor condición agresiva (21 días y 50 ppm). En algunas condiciones, el sólido *A* incrementa dos veces el tiempo de reducción. Indicando que su espesor es 100% mayor en condiciones de bajo contenido de ácido propiónico. Sin embargo su espesor es prácticamente el mismo desde uno a veintiún días a alta concentración de vapor de ácido.

El sólido *B* es prácticamente constante a 10 ppm pero incrementa linealmente a 50 ppm, al aumentar el tiempo de exposición.

El sólido *C*, posiblemente, un hidroxipropionato de cobre [2, 3], también es relativamente cons-

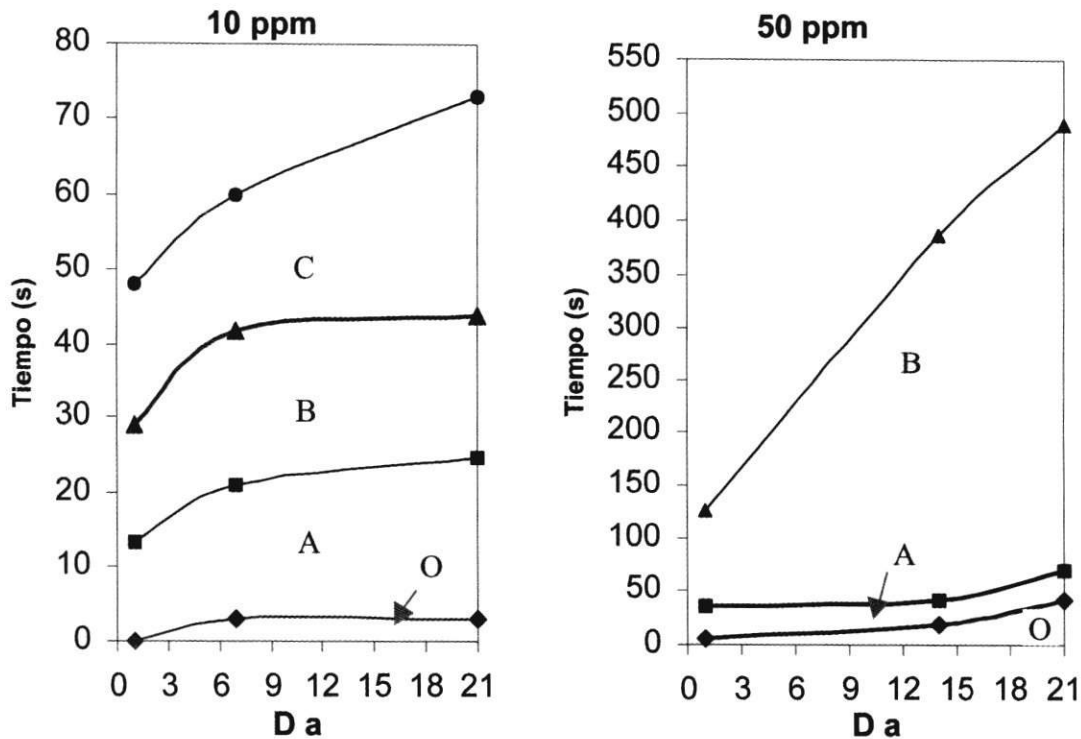


Figura 8 Curvas de los intervalos de tiempo donde se observan los compuestos *O*, *A*, *B* y *C* deducidos en los gráficos de reducción coulométrica (2 a 7). Obsérvese la diferencia de escalas

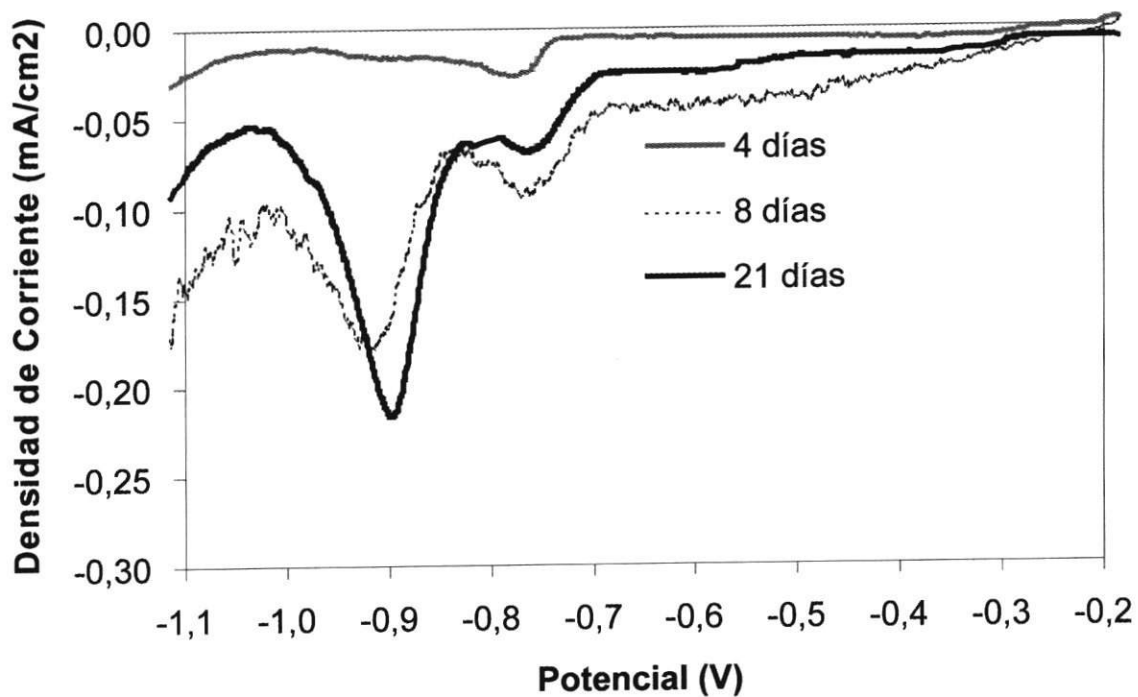


Figura 9 Curvas de barrido catódico para 4, 8, y 21 días de exposición en vapor de ácido propiónico a 10 ppm

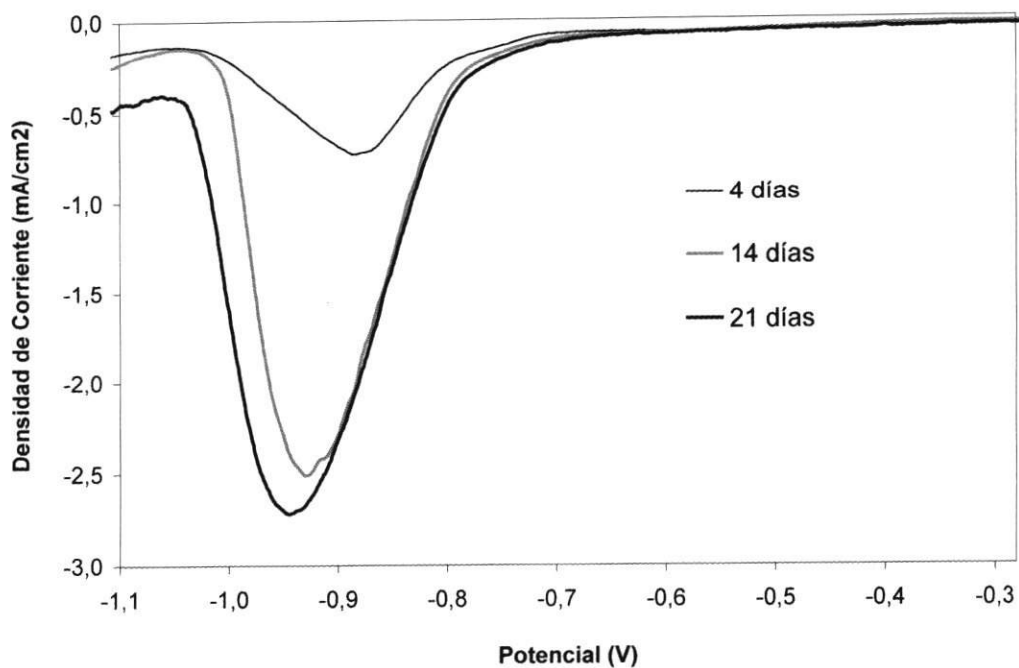


Figura 10 Curvas de barrido catódico para 4, 14 y 21 días de exposición en vapor de ácido propiónico a 50 ppm

tante, este no se observó a 50 ppm debido muy posiblemente, a que el aumento de la densidad de corriente no lo permitió.

No se calculó el espesor de los compuestos mencionados porque es necesario una caracterización adicional de cada uno de estos, como por ejemplo la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), la cual puede llegar a confirmar la presencia de dichos compuestos.

Conclusiones

- La velocidad de corrosión del cobre en vapor de ácido propiónico a alta humedad relativa fue alrededor de 3,3 mdd a un nivel de 300 ppm.
- Los resultados obtenidos de las técnicas electroquímicas, indican la presencia de diferentes compuestos de cobre, posiblemente cuprita amorfa o hidróxido de cobre, cuprita, tenorita o propionato de cobre e hidroxipropionato de cobre.
- A mayor nivel de contaminación de vapor de ácido propiónico y tiempo de exposición, mayor tiempo de reducción de los componentes.

Agradecimientos

Este estudio hace parte de una de las actividades del proyecto TROPICORR. Los autores

expresan su gratitud al CYTED/CNPq por la motivación y el soporte financiero para este trabajo.

Referencias

1. Graedel, T. E. *et al.* "Potential corrosion of metals by atmospheric organic acids". En: *Journal of Electrochemical Society*. Vol. 133, No. 2. 1986. p. 452.
2. Bastidas, J. M. *et al.* "A laboratory study of the effect of acetic acid vapor on atmospheric copper corrosion". En: *Journal of Electrochemical Society*. Vol. 15. No. 12. 1998. p. 4.140.
3. Cano, E. Ph.D. *Efecto de los vapores de los ácidos acético y fórmico en la degradación y patinación del cobre*. Tesis (Doctor en Bellas Artes). Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Bellas Artes. Madrid. 2000.
4. Baah, C. "Behaviour of copper in propionic acid". En: *Materials & design*. Vol. 17. No. 5/6. 1996. p. 251.
5. *Enciclopedia de Tecnología Química*. 2.^a ed. John Wiley, New York. 1968.
6. Krumbein, S. J., *et al.* "Monitoring environmental test by coulometric reduction of metallic control samples". En: *J. Test. Eval.* Vol. 17. 1989. p. 357.
7. Bezerra, F. *et al.* "Electrolytic reduction technique in the characterization of anodically formed oxides on copper". En: 1st International seminary of Equipment and weathering. São Paulo, Brasil. 2000.
8. Echavarría, A. *et al.* "Los ácidos carboxílicos en la atmósfera y su efecto en el deterioro de los materiales". En: *Informetal*. No. 51. 2002. p. 37.