

## **Reducción coulométrica de productos de corrosión de cobre en ambientes de ácido acético y ácido sulfhídrico**

*Alejandro Echavarría\**, *Idalina Vieira Aoki\*\**  
y *Hugo Vilca-Meléndez\*\*\**

(Recibido el 11 de octubre de 2002)

### **Resumen**

En ambientes contaminados, es normal encontrar cantidades elevadas de compuestos gaseosos tanto orgánicos como inorgánicos. Los compuestos orgánicos de ácidos volátiles (principalmente acético y fórmico) contribuyen significativamente a la agresividad del ambiente. Por su parte, el ácido sulfhídrico es otro poderoso contaminante capaz de producir productos de corrosión en el cobre tanto en ambientes secos como húmedos. El presente estudio muestra los resultados de la caracterización de los productos de corrosión al exponer muestras de cobre en una corriente de aire con diversos contenidos de ácido acético (HAc) y ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) a 80% de humedad relativa y 30 °C, empleando la técnica de la reducción coulométrica. Particularmente se encontró que los productos de corrosión son cuprita ( $Cu_2O$ ) y tenorita ( $CuO$ ) en los ambientes no contaminados o contaminados con HAc (hasta 400 ppbv). El espesor de estos compuestos crece con un aumento en el contenido de HAc. En el caso de la mezcla con HAc (200 ppbv) y  $H_2S$  (400 ppbv) se detectaron, aparte de la cuprita y la tenorita, dos nuevos compuestos:  $Cu_2S$  y uno denominado *X* (no identificado). De todas las condiciones evaluadas en el presente estudio, esta combinación resultó ser la más agresiva.

----- *Palabras clave:* corrosión atmosférica, cobre, ácido acético, ácido sulfhídrico, reducción coulométrica, cámara de mezclado por flujo de gases, tropicorr.

## **Coulometric reduction of copper corrosion products obtained in acetic acid and hydrogen sulfide environments**

### **Abstract**

In highly polluted urban areas, organic and inorganic volatile compounds are commonly present as pollutants in the air. Acetic and formic acids are the

---

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

\*\* Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. idavaoki@esp.br.

\*\*\* Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade de Guarulhos. São Paulo. hmelendez@yahoo.com.br.

major constituent compounds among the organic volatile compounds. Nevertheless, the hydrogen sulfide acid gas is other powerful pollutant that contributes more significantly to the aggressiveness of these environments. In consequence, the copper metal suffers the corrosion process. The aim of the present study was to characterize the corrosion products that were developed on copper samples exposed to different environments. A previously purified air stream was mixed with acetic and acetic plus hydrogen sulfide gas, at 80% of relative humidity and 30 °C, in the order of ppbv. The coulometric reduction was the technique employed in this study. Particularly, the corrosion products developed on the copper samples exposed in the uncontaminated and acetic acid polluted environments, are cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) and tenorite ( $\text{CuO}$ ). When the flowing mixed gas contains HAc (200 ppbv) and  $\text{H}_2\text{S}$  (400 ppbv), two additional compounds were detected, apart of those attributed to the cuprite and tenorite. One of them is associated to copper sulphide,  $\text{Cu}_2\text{S}$  and other, named  $X$  was not identified. Among all conditions evaluated in this study, the acetic acid plus hydrogen sulfide gas environment was the most aggressive.

----- *Key words:* atmospheric corrosion, copper, acetic acid, hydrogen sulfide, coulometric reduction techniques, flowing mixed gas chamber, tropicorr.

## Introducción

Entre los compuestos inorgánicos encontrados en atmósferas de urbes altamente contaminadas, se detectan cantidades apreciables de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}_2$  y compuestos orgánicos volátiles, de producción prioritariamente antropogénica. La emisión del  $\text{H}_2\text{S}$  se asocia a productos provenientes de la descomposición de compuestos orgánicos y se pueden encontrar concentraciones de 0,1 a 2 ppbv en dichos ambientes. En otras ciudades (por ejemplo, São Paulo, Brasil) se reportan valores mucho más altos, en el orden de los 15 ppb [1].

En el caso de los contaminantes gaseosos orgánicos, los ácidos volátiles contribuyen a la agresividad ambiental, siendo los más comunes el fórmico, el acético y en menor cantidad, los ácidos propiónico, butírico y oxálico. La producción de los ácidos orgánicos tiene sus orígenes en causas antropogénicas (por la combustión de hidrocarburos como metanol, gasolina, diesel o mezclas gasolina/alcohol), biogénicas (combustión de biomasa o emisión natural a partir de bosques) o por procesos fotoquímicos a partir de ciertos precursores orgánicos (como el radical acetilperóxido) o por procesos oxidativos (a partir del acetaldehído o la ozonólisis de las olefinas) [2].

En ciudades contaminadas es normal encontrar 0,6 a 15 ppbv de ácido acético en la atmósfera y concentraciones de 0,4 a 31  $\mu\text{M}$  de acetato en el agua lluvia. En la niebla puede encontrarse hasta 43  $\mu\text{M}$  de acetato y en el aerosol, 0,07 a 1  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^3$ . Se estima que los ácidos fórmico y acético podrían contribuir hasta el 35% de la acidez del agua lluvia en regiones altamente industrializadas [3].

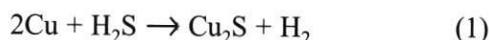
Por su parte, los ácidos orgánicos pueden causar corrosión en los metales, especialmente cuando están expuestos en ambientes interiores. Esto se debe a que los materiales de construcción pueden producir hidrocarburos, compuestos aromáticos, aldehídos y ácidos carboxílicos, en especial el ácido acético [4, 5]. También se pueden

liberar dichos compuestos por reacciones de hidrólisis de la hemicelulosa (constituyente de la madera) en presencia de calentamientos cíclicos, fenómeno especialmente notorio en los estantes antiguos de madera en los museos. En estos casos pueden encontrarse concentraciones hasta de 100 ppbv de ácido acético y en ocasiones, hasta 10 ppm [6]. También las moléculas orgánicas presentes en el aire atmosférico pueden depositarse en las superficies metálicas a partir de las partículas y aerosoles, las cuales se pueden oxidar por radicales  $\text{OH}\cdot$  (entre otros procesos) e inducir el proceso de corrosión en los metales.

La revisión bibliográfica [7-15, 17-18] indica que el cobre experimenta deterioro en presencia de ácidos orgánicos. A contenidos mayores de 0,5 ppm de HAc [7] y 30 °C, se encuentra que la velocidad de corrosión aumenta con la humedad relativa. Por otra parte, los carboxilatos constituyen entre el 0,1 y 1% de la concentración total de los iones en las pátinas desarrolladas en esculturas de bronce y techos de cobre [8] y ejercen una acción cementante de los diferentes compuestos inorgánicos (sulfatos, nitratos, cloruros y carbonatos básicos de cobre), con características medianamente protectoras. Posteriormente, Fukuda [9] y Peerson [10] confirmaron la existencia de carboxilatos de cobre en probetas expuestas en ambientes de interiores en ciudades del sudeste de Asia y Europa respectivamente. Vilca [11] encontró entre los productos de corrosión de probetas de cobre con un año de exposición en un ambiente urbano altamente contaminado, un contenido de acetato de 4,7  $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ , que se correlaciona con un contenido de 18,6  $\mu\text{M}$  de dicho anión en el agua lluvia. López [12] encuentra que la velocidad de corrosión del cobre aumenta con el contenido de ácido acético en condiciones cercanas de la saturación y propone un mecanismo que involucra la formación de un acetato básico de cobre que se forma a partir del óxido de cobre preexistente, para bajas concentraciones de HAc (10-50 ppm) y de un acetato de cobre para altas concentraciones (hasta 300 ppm). Los otros componentes de la

pátina que se encuentran en estas condiciones son la cuprita y el hidróxido de cobre. En particular, se encuentra que el ácido acético entra a participar como cementante de las partículas de óxido de cobre de las capas más interiores, reforzando resultados previos [9].

El cobre también se deteriora en presencia de  $H_2S$  [11, 13-14] y se encuentran entre los productos de corrosión  $Cu_2O$ ,  $CuO$ ,  $Cu_2S$  e hidróxidos y sulfuros en cobre no estequiométricos [13-14]. El sulfuro de cobre se forma según la reacción:



La técnica de la reducción coulométrica [14] de las probetas de cobre expuestas en aire sintético con 100 ppb de  $H_2S$  a 25 °C a 80% de humedad relativa, muestra una meseta de potencial ubicada aproximadamente en los  $-200$  mV (vs. ECS), asociada a la presencia de un oxisulfuro del tipo  $Cu_{0,63}O_{0,12}S_{0,25}$ . Otra meseta localizada en los  $-550$  mV fue asociada a la presencia de  $Cu_2O$ . También se detectaron otros compuestos como  $CuO$  y el  $Cu_2S$ . Este último es el que se reduce en la meseta de potencial más negativo [14, 16]. En los ensayos realizados a 75% de humedad relativa en ausencia de oxígeno, la velocidad de corrosión fue mucho menor y no fue detectado  $Cu_2O$ , sino una mezcla de  $CuO$  en  $Cu_2S$  ( $Cu_{0,63}O_{0,12}S_{0,25}$ ). En ausencia de humedad y de oxígeno, la corrosión fue todavía menor. Los autores concluyen que la presencia de oxígeno es fundamental para que se lleve el proceso de deterioro del cobre en ambientes de  $H_2S$ .

El propósito del presente estudio es contribuir al entendimiento de la corrosión del cobre en ambientes de vapores de ácidos acético y sulfhídrico en presencia de alta humedad relativa, durante cortos tiempos de exposición. Las exposiciones se llevaron a cabo utilizando una cámara de mezclado de flujo de gases con dosificación de contaminantes en el orden de los ppbv (partes por billón en volumen). Los productos de corrosión del cobre fueron evaluados por la técnica de la reducción coulométrica.

## Materiales y métodos

### *Cuerpos de prueba de cobre*

Los cuerpos de prueba de cobre se extrajeron de un cilindro de cobre electrolítico de 15 mm de diámetro y se seccionaron en discos con un espesor nominal de 2,5 mm. Las muestras se pulieron con diferentes grados de papel de lija hasta el grado 600 y posteriormente se lavaron con agua destilada, etanol y acetona en ese orden.

### *Condiciones ambientales utilizadas*

Las muestras fueron ensayadas en tres diversas condiciones ambientales. En la primera de ellas, se utilizó una cámara FMG (Flowing Gas Mixing Chamber) en condiciones de 80% de humedad relativa y 30 °C. En la segunda, se realizaron las exposiciones en recipientes herméticos con soluciones diluidas de ácido acético en equilibrio con una concentración determinada de contaminante y en condiciones cercanas de la saturación. Por último, se evaluaron muestras de cobre expuestas a temperaturas de 150 °C y ambiente del laboratorio (22 °C, 60% de humedad relativa).

### *Dosificación del contaminante*

#### *Exposiciones en cámara FMG*

La cámara FMG consta de un compresor que suministra aire a un purificador PEAK, produciendo un aire técnicamente seco (punto de rocío inferior a  $-70$  °C). Parte de este aire ingresa a un calibrador de emisión de contaminante Vici Metronics, dosificando este último por medio de tubos de permeación certificados de HAC o  $H_2S$ . Otra parte del aire se satura con agua y la relación entre los dos flujos se ajusta para una humedad relativa constante del aire de salida, medida por carta psicrométrica (corregida para los 700 m.s.n.m.), a partir de los datos de bulbo seco y bulbo húmedo. El flujo de aire total era medido a la salida del sistema por medio de un boyómetro de 10 cm de diámetro.

La cantidad de contaminante se calculó de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$C_v = \frac{24,9 \times R}{M \times Q} \quad (2)$$

$C_v$  = Concentración contaminante (ppbv).

$R$  = Tasa de emisión del tubo de permeación (ng/min.) a 30 °C.

$M$  = Peso molecular del gas permeante (g/mol).

$Q$  = Flujo de aire (L/min.).

El término de 24,9 se refiere al volumen (L) que ocupa una mol de aire seco a 30 °C y 1 atm de presión.

#### *Exposiciones estáticas a 100% HR, 30 °C*

Estas exposiciones se realizaron en recipientes herméticos de vidrio de un litro de capacidad, utilizando una cantidad constante de 300 ml de agua destilada y desionizada. Cuatro muestras de cobre fueron colocadas sobre una base perforada de acrílico y expuestas al vapor saturado. La concentración del vapor de ácido acético en la atmósfera estática se calculó siguiendo el procedimiento descrito por López *et al.* [12]: si se adiciona un volumen determinado de ácido acético glacial (analítico) a un litro de agua destilada, entonces la fracción molar del ácido acético ( $x$ ) es:

$$x = \frac{H \times \rho \times 18}{60 \times 1.000} \quad (3)$$

donde:

$H$  = Volumen de ácido acético glacial (ml) a un litro de agua destilada.

$\rho$  = Densidad del ácido acético glacial (1,05 g/ml).

18 y 60 son los pesos moleculares del agua y del ácido acético respectivamente.

De acuerdo a la ley de Raoult y la presión de vapor del ácido acético en función de la temperatura, se encuentra que la concentración de ácido acético en fase vapor ( $C_v$ ) expresada en ppb (partes por billón,  $10^9$  por volumen) puede ser escrita como:

$$C_v = \frac{H \times \rho \times 18 \times P_o}{60 \times 1.000 \times P_t} \times 10^9 \quad (4)$$

Donde:

$C_v$  = Es la concentración del ácido acético sobre la solución diluida (ppbv).

$P_t$  = Es la presión atmosférica (101.300 Pa).

$P_o$  = Es la presión de vapor del ácido acético puro (Pa).

El valor de  $P_o$  se obtiene de la ecuación de Classius-Clapeyron, para el ácido acético, usando datos de la literatura [12]:

$$\log P_o(\text{Pa}) = 10,9551 - \frac{2283,3}{T} \quad (5)$$

donde  $T$  es la temperatura en K.

Utilizando la ecuación (5) se encuentra que a 30 °C (303 K), la presión de vapor del ácido acético puro es:  $P_o = 2.629,4$  Pa. En las condiciones utilizadas en el laboratorio, se adicionaron 13  $\mu\text{L}$  de ácido acético glacial para 300 ml de agua destilada: por tanto,  $H = 0,0433$  ml. Reemplazando  $H$ ,  $P_o$  y  $P_t$  en la ecuación (4) se encuentra que  $C_v = 354$  ppbv.

#### ***La técnica de la reducción coulométrica***

En la técnica de la reducción coulométrica [11-18] se emplea una corriente catódica constante a la muestra de cobre expuesta a un ambiente determinado y se registra el voltaje con respecto al tiempo. Los ensayos se realizaron utilizando un potenciostato Gamry Instruments, CMS 100, en una celda estándar de tres electrodos, con

KCl 0,1 M como electrólito soporte. Dicha solución era desaireada con N<sub>2</sub> previamente desoxygenado con solución de metavanadato de amonio 0,068 M. Como electrodo de referencia se usó el tipo Ag/AgCl y como contraelectrodo una malla de platino. La corriente de reducción se mantuvo constante en -0,050 mA. El área de trabajo se mantuvo constante en 1 cm<sup>2</sup>. Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente. En esta curva se detectan los potenciales de reducción caracterizados por los diferentes descansos que se observan en el transcurso del tiempo. Por lo general, el descanso de potencial ubicado en el potencial más negativo es el correspondiente a la liberación del hidrógeno.

Sin embargo, mediante el trazado de la derivada de la curva de reducción coulométrica, se detectan fácilmente los tiempos de reducción de las diferentes especies involucradas en el proceso de la reducción [16]. Para ello, la derivada de las curvas de reducción, se determinó utilizando el programa *Excel* y los tiempos de reducción de las especies presentes se determinaron en el valor del tiempo en que la derivada del voltaje con respecto al tiempo es mínima.

El espesor del compuesto se calculó mediante la relación:

$$e = \frac{t \times I \times M}{A \times n \times \rho \times F} \times 10^5 \quad (6)$$

donde:

*e*: espesor del compuesto (Å).

*t*: tiempo de reducción (s).

*I*: Corriente utilizada (mA).

*A*: Area de trabajo (cm<sup>2</sup>).

*n*: moles de electrones involucrados en la reducción.

*ρ*: Densidad del compuesto (g/cm<sup>3</sup>).

*M*: Masa molecular del compuesto (g/mol).

*F*: Constante de Faraday (96.500 coul/mol).

Las densidades, pesos moleculares y el intervalo de reducción de las especies reportadas en este estudio y que se utilizaron para el cálculo de los espesores, se observan en la tabla 1. Como regla general, las especies Cu<sub>2</sub>O y CuO son las que normalmente se deducen de las curvas de reducción coulométricas de los ensayos a bajas concentraciones de contaminantes orgánicos o sin ningún tipo de contaminante [11]. Sin embargo, cuando existe H<sub>2</sub>S en una mezcla de contaminantes, se detectan el Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu<sub>2</sub>S y una especie "X", posiblemente asociada a un hidróxido de cobre [17] o a un oxisulfuro del tipo Cu<sub>0,63</sub>O<sub>0,12</sub>S<sub>0,25</sub> [14]. En este caso, la secuencia de reducción de las especies, en orden de potencial más positivo a menos negativo es: X, Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu<sub>2</sub>S. Después de éste último se reduce el hidrógeno (H<sup>+</sup> → H<sub>2</sub>), caracterizado por potenciales cercanos a -1.2 V<sub>Ag/AgCl</sub>.

## Resultados

La apariencia visual de las muestras de cobre expuestas a la acción del vapor del ácido acético cambia ligeramente con el tiempo de exposición

**Tabla 1** Densidades, pesos moleculares e intervalo de voltajes de reducción de los compuestos encontrados en el presente estudio [11, 16, 18]

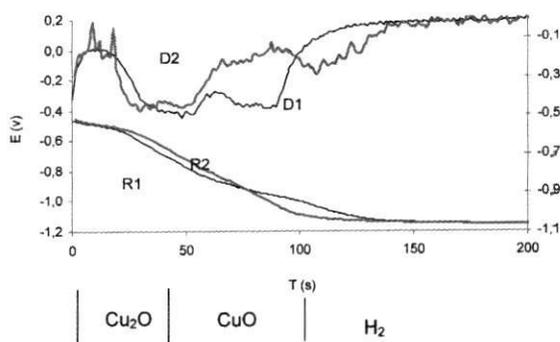
| Especie           | Densidad <i>ρ</i> (g/cm <sup>3</sup> ) | Peso molecular g/mol | Intervalo de voltajes de reducción V <sub>Ag/AgCl</sub> |
|-------------------|--|----------------------|---|
| X                 | No disponible                          | No disponible        | -0,20/-0,29   |
| Cu <sub>2</sub> O | 6,0                                    | 143,10               | -0,45/0,58  |
| CuO               | 6,4                                    | 79,54                | -0,64/-0,84   |
| Cu <sub>2</sub> S | 5,6                                    | 159,10               | -0,97/-1,00   |

y con el nivel de contaminante, oscureciendo levemente el color rojo original del cobre, hacia un rojo pardusco. En estos casos, los productos de corrosión no eran visibles notoriamente. Sin embargo, cuando se utilizaba el H<sub>2</sub>S, se evidenciaba un ataque severo de la superficie, incluso desde las primeras horas de exposición. Al cabo de un día, la probeta evidenciaba coloración azul y relativamente homogénea. Al cabo de dos días, las probetas variaban su color hacia un negro intenso y brillante.

**Exposiciones en la cámara FMG a 30 °C y 80% HR**

Las curvas de reducción coulométricas típicas de las probetas de cobre ensayadas en diversas condiciones aparecen en las figuras 1 a 6. Las especies fueron identificadas utilizando el criterio del potencial de reducción, que aparece en la tabla 1. Los tiempos de reducción asociados a dichas especies fueron obtenidos de la derivada de la curva de reducción coulométrica y que aparecen en la parte superior de cada una de las figuras.

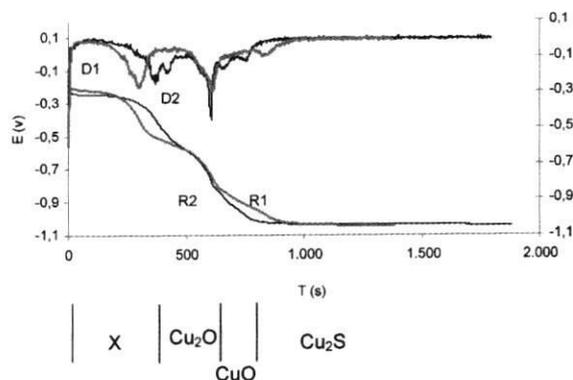
La figura 1 muestra las curvas correspondientes a una atmósfera con 200 ppb de HAc y 8 días de exposición.



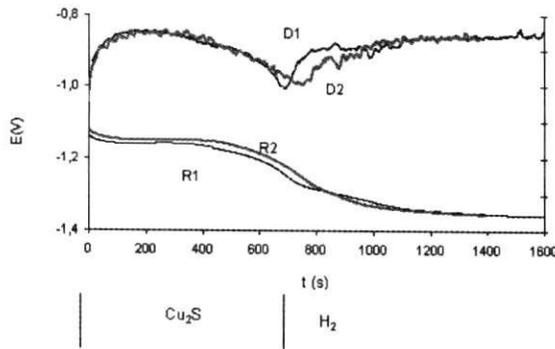
**Figura 1** Curvas de reducción coulométricas (R1 y R2) y derivadas de dichas curvas (D1 y D2) para probetas de cobre expuestas 8 días a 200 ppbv HAc, 80% HR y 30 °C. Se muestran los intervalos de reducción de las especies Cu<sub>2</sub>O y CuO respectivamente

De la figura 1 se observa un primer descanso en el potencial ubicado cerca de los -0,5 V, que se asocia (según la tabla 1) a la cuprita, Cu<sub>2</sub>O. El tiempo de reducción es en promedio 37 segundos (evidenciado por el primer mínimo relativo de la derivada en D1 y D2). Un segundo descanso se aprecia levemente hacia los -0,8 V y se asocia la tenorita (CuO). El tiempo de reducción promedio es aproximadamente 100 - 37 = 63 segundos. Es de notar, la alta dispersión asociada a estas dos determinaciones, por lo general, debidas a un efecto de posición dentro de la cámara de reacción y a turbulencias asociadas a dicha cámara. Los tiempos de reducción aparecen referenciados (para este y los otros ensayos) en la tabla 2. Utilizando la ecuación (6) para el caso de la cuprita y la tenorita se encuentran unos espesores equivalentes a 23 ± 6 y 20 ± 6 Å. La tabla 3 reporta todos los espesores encontrados en las condiciones de ensayo evaluadas.

Las figuras 2a y 2b muestran las curvas de reducción coulométricas correspondientes a las exposiciones de 400 ppb de H<sub>2</sub>S y 200 ppb de HAc, realizadas con -0,05 mA/cm<sup>2</sup> (figura 2a) y con una segunda reducción coulométrica a -0,5 mA/cm<sup>2</sup> (figura 2b). En este caso, los productos de corrosión se hacen ya visibles a las dos horas de exposición, evidenciándose una pátina oscura característica de los sulfuros de cobre.



**Figura 2a** Curvas de reducción coulométricas (R1 y R2) y derivadas de dichas curvas (D1 y D2) para probetas de cobre expuestas 5 días a 400 ppbv H<sub>2</sub>S + 200 ppbv HAc, 80% HR y 30 °C



**Figura 2b** Curvas de reducción coulométricas (R1 y R2) y derivadas de dichas curvas (D1 y D2) de las probetas de cobre reducidas a  $-0,050 \text{ mA/cm}^2$  y reducidas de nuevo utilizando  $-0,500 \text{ mA/cm}^2$ . En estas curvas el potencial de liberación del hidrógeno es cercano a  $-1,35 \text{ V}$

Aparece la especie  $X$  que se asocia al descanso en el potencial que se presenta en  $-0,2 \text{ V}$ . La corriente utilizada ( $-0,05 \text{ mA/cm}^2$ ) no fue suficiente para detectar el potencial de reducción del hidrógeno. La escala de tiempos es un orden de magnitud mayor que los de figura 1.

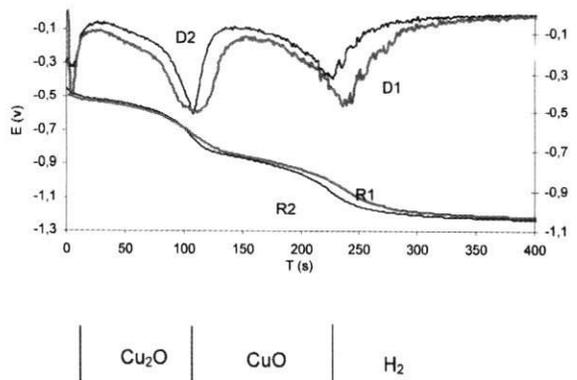
En el caso de la exposición de las probetas de cobre en una mezcla de 200 ppbv de HAc y 400 ppbv de  $\text{H}_2\text{S}$  se detecta la presencia de dos nuevas especies, aparte de la cuprita y la tenorita. En la figura 2a, el potencial de reducción de la primera especie, llamada " $X$ ", aparece cercano a  $0,2 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ . Dicho compuesto puede ser un oxisulfuro de cobre no estequiométrico del tipo  $\text{Cu}_{0,63}\text{O}_{0,12}\text{S}_{0,25}$  [13], o una cuprita amorfa [12, 15], o posiblemente un hidróxido de cobre [11]. Dada la notable controversia con respecto a este compuesto no se le asociará, en el contexto del presente artículo, propiedades específicas de peso molecular, densidad y valencia del cobre, que permitan su determinación en términos de espesor de película.

De la figura 2a puede también deducirse que la cuprita se reduce a  $-0,5 \text{ V}$  y la tenorita a  $-0,8 \text{ V}$ . Los tiempos de reducción de ambas especies son respectivamente  $250 \pm 54$  y  $180 \pm 30$  segundos respectivamente (ver tabla 2). Los espesores calculados para ambas especies son  $154 \pm 33 \text{ y}$

$58 \pm 10 \text{ \AA}$ , utilizando de nuevo la ecuación (6). (ver Tabla 3). En el caso del  $\text{Cu}_2\text{S}$ , se encuentra que el potencial de reducción es  $-1,05 \text{ V}$  cuando se utilizan  $-0,05 \text{ mA/cm}^2$  (figura 2a) y  $-1,17 \text{ V}$  en el caso de  $-0,5 \text{ mA/cm}^2$  (figura 2b). El potencial de reducción del hidrógeno disminuye de  $-1,15 \text{ V}$  a  $-0,05 \text{ mA/cm}^2$  (figura 1) a  $-1,35 \text{ V}$  en el caso de  $-0,5 \text{ mA/cm}^2$  (figura 2b). Como conclusión, los potenciales de reducción del  $\text{Cu}_2\text{S}$  y el de liberación del hidrógeno se desplazan a valores más negativos por efecto de la mayor corriente catódica utilizada y se asocia a la presencia de fenómenos de difusión del ión  $\text{H}^+$  del seno del electrolito a las cercanías de la superficie electródica. Este fenómeno se evidencia en las curvas de barrido catódico (voltaje versus corriente catódica) a muy bajos voltajes [12, 15]. En estos casos se encuentra que a menor potencial de barrido, menor densidad de corriente.

El espesor total del  $\text{Cu}_2\text{S}$  se determinó a partir de los tiempos de reducción de la figura 2a ( $1.400 \pm 30$  segundos) y de la figura 2b ( $600 \pm 70$  segundos), dando como resultado  $5.446 \pm 400 \text{ \AA}$ , tomando como base las dos diferentes densidades de corriente (véanse las tablas 2 y 3).

La figura 3 muestra los datos correspondientes a las curvas de reducción coulométricas de 400 ppbv de HAc y 10 días de exposición.

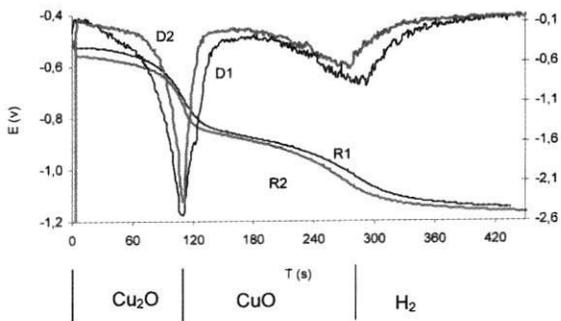


**Figura 3** Curvas de reducción coulométricas (R1 y R2) y derivadas de dichas curvas (D1 y D2) de probetas de cobre expuestas diez días a 400 ppbv HAc, 80% HR y  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se observan los intervalos de la cuprita y la tenorita

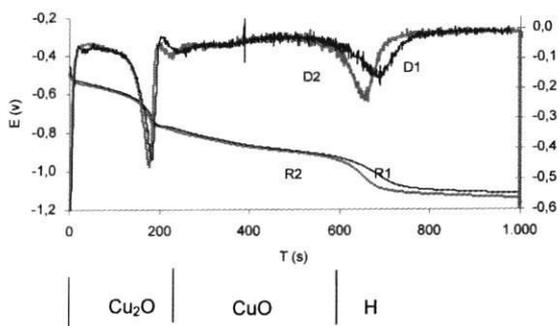
En este caso, como producto de la exposición a 400 ppbv de HAC por diez días, sólo se observan cuprita y tenorita. Según los tiempos de reducción (tabla 2) se encuentran respectivamente unos espesores de 38 y 24 Å respectivamente. Obsérvese la escala de tiempos con relación a los de la figura 2a. En este caso, no es detectable la especie "X".

**Exposiciones en atmósferas a 30 °C y 100% HR**

Las figuras 4 y 5 muestran las curvas de reducción coulométricas de las probetas expuestas a las atmósferas no contaminada y contaminada con 354 ppbv de HAC respectivamente.



**Figura 4** Curvas de reducción coulométricas (R1 y R2) y derivadas de dichas curvas (D1 y D2) de probetas de cobre expuestas dos días a 100% HR, 30 °C en una atmósfera no contaminada



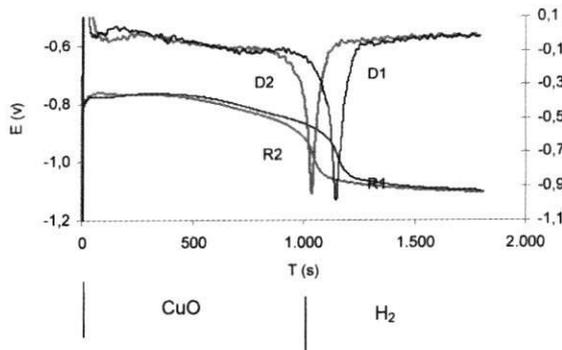
**Figura 5** Curvas de reducción coulométricas (R1 y R2) y derivadas de dichas curvas (D1 y D2) de probetas de cobre expuestas tres días a 354 ppbv HAC, 100% HR y 30 °C

Comparando la figura 4 con la figura 1, los descansos asociados a los potenciales de reducción de la cuprita y la tenorita son hacen más evidentes. No se detectan las otras especies encontradas en el caso del H<sub>2</sub>S. De los tiempos de reducción de 100 y 225 segundos para ambos compuestos, se deducen unos espesores de 62 y 57 Å respectivamente (tablas 2 y 3).

De la figura 5, se deduce la presencia de cuprita y tenorita. En este caso, se encuentran los mayores tiempos de reducción asociados a las condiciones con ácido acético o sin él. Los espesores encontrados son 177 y 523 Å respectivamente. Comparando las figuras 4 y 5, se puede concluir que la presencia de ácido acético en atmósferas cercanas a la saturación influye drásticamente en el espesor de los productos de corrosión con respecto a la atmósfera no contaminada. Estos resultados corroboran lo reportado por Vilca [11] y López [12] en el caso del ácido acético en el cobre y por Cano [15] en el caso del ácido fórmico.

**Exposiciones a una oxidación a alta temperatura**

Las curvas de reducción coulométricas de la oxidación a 150 °C por dos horas en la atmósfera del laboratorio (22 °C y 60% de humedad relativa) aparecen en la figura 6.



**Figura 6** Curvas de reducción coulométricas (R1 y R2) y derivadas de dichas curvas (D1 y D2) de probetas de cobre expuestas dos horas a 150 °C en la atmósfera del laboratorio

En este caso, las probetas expuestas a 150 °C cambiaron totalmente la apariencia y el color con la oxidación en cuestión. Las muestras, inicialmente de color rojo característico del cobre, se tornaron de un color cereza brillante. Comparando la figura 6, con las otras anteriores, no se detecta el descenso del potencial correspondiente a la cuprita y sólo se observa el de la tenorita, cercano a los -0,8 V. Este es el compuesto más estable a alta temperatura, según predicciones termodinámicas [11].

La tabla 2 ilustra los tiempos de reducción de las especies encontradas en las diversas condiciones de exposición evaluadas en este estudio. También se reportan los tiempos equivalentes a la condición no contaminada a 30 °C y 80% de humedad relativa.

La tabla 3 ilustra los espesores de las especies encontradas en las diversas condiciones de exposición:

**Tabla 2** Tiempos de reducción de las especies detectadas en las curvas de reducción coulométricas en todas las condiciones evaluadas

| Condiciones de ensayo |                       |      |      | Tiempos de reducción, s |          |                   |             |                           |
|-----------------------|-----------------------|------|------|-------------------------|----------|-------------------|-------------|---------------------------|
| HAc ppbv              | H <sub>2</sub> S ppbv | T °C | HR % | Tiempo d                | X        | Cu <sub>2</sub> O | CuO         | Cu <sub>2</sub> S         |
| 200                   | 0                     | 30   | 80   | 8                       | 0        | 37 ± 10           | 63 ± 19     | 0                         |
| 200                   | 400                   | 30   | 80   | 5                       | 353 ± 39 | 250 ± 54          | 180 ± 30    | 1.400 ± 30*<br>600 ± 70** |
| 400                   | 0                     | 30   | 80   | 10                      | 0        | 100 ± 7           | 225 ± 10    | 0                         |
| 0                     | 0                     | 30   | 100  | 2                       | 0        | 100 ± 20          | 178 ± 109   | 0                         |
| 354                   | 0                     | 30   | 100  | 3                       | 0        | 177 ± 9           | 523 ± 30    | 0                         |
| 0                     | 0                     | 150  | < 5  | 2 h                     | 0        | 0                 | 1.200 ± 100 | 0                         |
| 0                     | 0                     | 30   | 80   | 4                       | 0        | 25 ± 2            | 10 ± 1      | 0                         |

\* Para -0,050 mA/cm<sup>2</sup> de corriente de reducción.

\*\* Para -0,500 mA/cm<sup>2</sup> de corriente de reducción.

**Tabla 3** Espesores de las especies detectadas en las curvas de reducción coulométricas en todas las condiciones evaluadas. Para la especie X se reporta el tiempo de reducción

| Condiciones de ensayo |                       |      |      | Espesores de las especies, Å |          |                   |          |                   |
|-----------------------|-----------------------|------|------|------------------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|
| HAc ppbv              | H <sub>2</sub> S ppbv | T °C | HR % | Tiempo d                     | X*       | Cu <sub>2</sub> O | CuO      | Cu <sub>2</sub> S |
| 200                   | 0                     | 30   | 80   | 8                            | 0        | 23 ± 6            | 20 ± 6   | 0                 |
| 200                   | 400                   | 30   | 80   | 5                            | 300 ± 30 | 154 ± 33          | 58 ± 10  | 5446 ± 400        |
| 400                   | 0                     | 30   | 80   | 10                           | 0        | 38 ± 4            |          | 24 ± 3 0          |
| 0                     | 0                     | 30   | 100  | 2                            | 0        | 62 ± 12           | 57 ± 35  | 0                 |
| 354                   | 0                     | 30   | 100  | 3                            | 0        | 109 ± 6           | 168 ± 10 | 0                 |
| 0                     | 0                     | 150  | < 5  | 2 h                          | 0        |                   | 386 ± 35 | 0                 |
| 0                     | 0                     | 30   | 80   | 4                            | 0        | 15 ± 1            | 3 ± 0,6  | 0                 |

\* Para la especie X solo se reporta el tiempo de reducción en segundos.

De los análisis de las figuras 1 a 5 y de las tablas 2 y 3, se desprende que en ambientes no contaminados, a una humedad relativa de 80%, se obtiene esencialmente  $\text{Cu}_2\text{O}$  y en menor cantidad  $\text{CuO}$ . Sin embargo, la presencia del  $\text{CuO}$  se vuelve importante cuando la humedad relativa aumenta a condiciones cercanas de las de saturación. En estos casos, se encuentra que aproximadamente el 45% del espesor es de  $\text{CuO}$ .

El efecto del ácido acético es moderado a 80% de humedad relativa pero muy notorio en condiciones cercanas de la saturación. En este último caso, se observa el aumento de los espesores del  $\text{Cu}_2\text{O}$  (80%) y del  $\text{CuO}$  (250%), aun con menores tiempos de exposición, respecto a la condición no contaminada, corroborando resultados anteriores [7-11].

La condición más agresiva es la que tiene un contenido de 200 ppbv de HAc y 400 ppbv  $\text{H}_2\text{S}$ . La presencia de  $\text{H}_2\text{S}$ , promueve la aparición de dos nuevas especies:  $X$  y  $\text{Cu}_2\text{S}$ . El espesor de los productos de corrosión es del orden de 5.400 Å. Similar resultado fue encontrado también por Vilca [11, 18]. La especie  $X$  puede estar asociada a un hidróxido de cobre [11], a una cuprita amorfa [12] o a un oxisulfuro de cobre no estequiométrico [13].

La exposición a alta temperatura induce la formación de  $\text{CuO}$ , corroborando las predicciones termodinámicas. Este hecho refuerza la hipótesis de que en la reducción coulométrica el compuesto que exhibe el descanso en el potencial de reducción situado en las cercanías de  $-0,80 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$  es el  $\text{CuO}$ .

### Conclusiones

En ambientes no contaminados, a una humedad relativa de 80%, se obtiene esencialmente  $\text{Cu}_2\text{O}$ , y en menor cantidad  $\text{CuO}$ . Sin embargo, la presencia del  $\text{CuO}$  se vuelve importante cuando la humedad relativa aumenta a condiciones cercanas de la saturación.

El efecto del ácido acético depende de la condición evaluada. El aire en presencia de cantida-

des apreciables de dicho ácido (400 ppbv) y bajas humedades relativas, lleva al aumento de los espesores del  $\text{Cu}_2\text{O}$  y del  $\text{CuO}$  con respecto a la condición no contaminada. En presencia de altas humedades relativas ya se hace relevante su participación con respecto a la no contaminada, incrementando mucho más los espesores de la cuprita y la tenorita.

La condición más agresiva es la que tiene un contenido de 200 ppbv de HAc y 400 ppbv  $\text{H}_2\text{S}$ . La presencia de  $\text{H}_2\text{S}$ , promueve la aparición de dos nuevas especies:  $X$  y  $\text{Cu}_2\text{S}$ . También en este caso, se detecta aumento muy importante en el espesor del  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$ .

La exposición a alta temperatura induce la formación de  $\text{CuO}$ , corroborando las predicciones termodinámicas. Este hecho refuerza la hipótesis de que en una curva de reducción coulométrica, el compuesto que se reduce a  $-0,80 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$  es la tenorita ( $\text{CuO}$ ).

### Agradecimientos

Uno de los autores (A. Echavarría) expresa su agradecimiento a la red Tropicorr –Efecto del medio ambiente tropical en la degradación de productos y equipos electroelectrónicos– por el apoyo brindado para la realización de dicho trabajo.

### Referencias

1. Kajimoto, Z. *et al.* "Corrosão de Metais no Estado de São Paulo". En: *Boletim. Instituto de Pesquisas Tecnológicas*, No. 57. 1991.
2. Echavarría, A. *et al.* "Los ácidos carboxílicos y su efecto en el deterioro de los materiales". En: *Informetal*. No. 51, julio, 2002.
3. Puxbaum, H. *et al.* "Atmospheric concentrations of formic and acetic acid and related compounds in Eastern and Northern Austria" En: *Atmospheric Environment*. Vol. 22. No. 12. 1988. pp. 2.841-2.850.
4. Graedel, T. "Corrosion-related aspects of the chemistry and frequency of occurrence of precipitation". En: *Journal of the Electrochemical Society*. Dec., 1986. p. 2.476.
5. Knotková-Cermáková, D. *et al.* "Corrosive effects of Plastics, rubber and wood on metals in confined

- spaces". En: *British Corrosion Journal*, Vol. 6, January, 1971. pp. 17-22.
6. Tétrault, J. *et al.* En: *Stud. Conserv.* Vol. 422. No. 141. 1997.
  7. Clarke, S. *et al.* "The corrosion of metals by acid vapours from wood" En: *Journal of Applied Chemistry*. Vol. 11. November, 1961.
  8. Graedel, T. *et al.* "Copper patinas formed in the atmosphere - I. Introduction". En: *Corrosion Science*. Vol. 27. No. 7. 1987. pp. 639-657.
  9. Fukuda *et al.* "Indoor corrosion of copper and silver exposed in Japan and ASEAN Countries". En: *Journal of the Electrochemical Society*. Vol. 138. No. 5. 1991. pp. 1.238-1.243.
  10. Pearson, D. and Leygraf, Ch. "Metal carboxylate formation during indoor atmospheric corrosion of Cu, Zn and Ni". En: *Journal of the Electrochemical Society*. Vol. 142. No. 5. 1995. pp. 1.468-1.477.
  11. Vilca-Meléndez, H. "Ensayos acelerados de Corrosão atmosférica de cobre por gas sulfídrico e ácido acético em câmara de fluxo continuo de mixtura de gases com baixos teores de poluentes" En: *Tese de doutorado*. Brazil. Escola Politécnica de Universidade de São Paulo. 2000.
  12. López-Delgado, A. *et al.* "A laboratory study of the effect of acetic acid vapor on atmospheric copper corrosion". En: *Journal of Electrochemical Society*. Vol. 145. No. 12. 1998. pp. 4.140-4.147.
  13. Fiaud, C. *et al.* "Inhibitive effect of benzotriazole on atmospheric corrosion of copper in presence of hydrogen sulphide". En: *British Corrosion Journal*. Vol. 24. No. 4. 1989. pp. 279-283.
  14. Graedel, T. *et al.* "On the mechanism of silver and copper sulfidation by atmospheric H<sub>2</sub>S and OCS". En: *Corrosion Science*. Vol. 25. No. 12. 1985. pp. 1.163-1.180.
  15. Cano, E. *et al.* "Study of the effect of acetic acid vapor on copper corrosion at 40 and 80% relative humidity". En: *Journal of the Electrochemical Society*. Vol. 148. No. 11. 2001. pp. B431-B437.
  16. Krumbein, S. *et al.* "Monitoring environmental tests by coulometric reduction of metallic control samples". En: *Journal of Testing and Evaluation*. November, 1989.
  17. Vilca-Meléndez, H. *et al.* "Coulometric reduction potential of species grown on copper surfaces exposed to controlled atmospheres" En: *Proceedings of 15<sup>th</sup> International Corrosion Congress*. Grenade. Spain. September. 2002. pp. 22-27.
  18. Aoki, I. *et al.* "Coulometric reduction in the study of copper behaviour in atmospheres with low H<sub>2</sub>S and low relative humidity". En: *Materials Science Forum*. Vol. 289-292, 1998. pp. 449-458.