

## CORROSION DEL COBRE EN AGUA POTABLE: INFLUENCIA DEL TRANSPORTE DE MASA

J.F. Rios <sup>(1), (2)</sup>, J.A. Calderón <sup>(2)</sup>, R.P. Nogueira <sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Antonio Nariño, COLOMBIA

<sup>(2)</sup> Grupo de Corrosión y Protección, Universidad de Antioquia, COLOMBIA

<sup>(3)</sup> Laboratorio de Electroquímica y Fisicoquímica de Materiales e Interfaces, Instituto Nacional Politécnico de Grenoble, FRANCIA

E-mail (autor de contacto): [johnri@uan.edu.co](mailto:johnri@uan.edu.co), [jfrios@udea.edu.co](mailto:jfrios@udea.edu.co)

### RESUMEN

*El objetivo de este trabajo es evaluar el comportamiento de la corrosión del cobre al estar en contacto con agua potable de grifo y estudiar la influencia del transporte de masa. Para tal fin, se empleó un electrodo de disco rotatorio y mediante polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), se realizaron mediciones a diferentes tiempos en el transcurso de los primeros 4 días de inmersión evaluando varias velocidades de rotación y sin rotación del electrodo. Los resultados obtenidos demuestran un aumento de la resistencia a la polarización del cobre con el tiempo de inmersión, principalmente en las primeras 24 horas, lo cual se asocia a un aumento del espesor de la película con el tiempo. Lo anterior es acorde a los resultados de simulación de los diagramas de impedancia con circuito equivalente, donde se obtiene un aumento de la resistencia y una disminución de la capacitancia asociada a la película de óxidos formada sobre la superficie. Adicionalmente, los valores de los parámetros asociados a la película formada sugieren que la capa de óxidos presenta posiblemente un mayor espesor bajo condiciones de estancación. Finalmente, la simulación de los resultados de EIS sugiere que el mecanismo de corrosión presenta un proceso de difusión de especies de cobre a través de la película de óxido.*

**Tópico 2:** Materiales Metálicos

**Palabras clave:** Cobre, agua potable, comportamiento a la corrosión, difusión.

### 1. INTRODUCCIÓN

El cobre es ampliamente usado en redes de distribución de agua potable, en especial en edificaciones. Normalmente es considerado como un material resistente a la corrosión debido a que sobre la superficie del cobre se desarrolla una película de óxido cuando es expuesto a agua neutra o ligeramente alcalina, la cual puede disminuir la corrosión del metal [1]. No obstante, el cobre puede ocasionar la coloración del agua, bajo ciertas condiciones, debido a su disolución cuando productos de corrosión pasan al agua [2, 3]. Investigaciones realizadas empleando agua neutra de baja conductividad bajo condiciones aireadas han reportado que el comportamiento a la corrosión del cobre está relacionado con la presencia de una película de óxidos e hidróxidos, compuesta principalmente de óxido cuproso y de óxido cúprico, y posiblemente la presencia de hidróxido cúprico y carbonato cúprico [1, 4, 5]. En adición, se ha reportado un aumento del espesor de la película de óxido sobre la superficie con el tiempo, lo cual ocasiona un incremento de la resistencia a la polarización, principalmente durante los primeros días de inmersión [1, 6]. De otro lado, una disminución en el espesor de la película de óxido se obtiene cuando se evalúa bajo condición de flujo, produciendo un valor menor de resistencia a la polarización. Sin embargo, no se ha reportado de manera adecuada el efecto de la velocidad de flujo sobre la película. El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento a la corrosión del cobre en agua potable de grifo aireada a varios tiempos de inmersión entre 1 h y 4 días bajo condiciones hidrodinámicas. Polarización y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) son usadas con el fin de evaluar la

interacción en la interface superficie del cobre/agua. Así mismo, el efecto de pasivación de la película de óxido formada sobre la superficie de cobre es interpretado mediante la simulación con circuito eléctrico equivalente en el potencial de circuito abierto.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Electrodos de disco de cobre electrolítico con un área de  $0,2 \text{ cm}^2$  fueron utilizados en este estudio. Antes de cada medida, los electrodos son pulidos con papel de lija hasta grado 1200, luego son desengrasados en ultrasonido con etanol, enjuagados con agua destilada y finalmente secados con aire comprimido. Para los ensayos se emplea un electrodo rotatorio controlado con un motor de control de velocidad (marca Radiometer Analytical). En este estudio se utiliza agua potable de la ciudad de Grenoble con los siguientes parámetros fisicoquímicos: dureza total 180 mg/L, alcalinidad 146 mg/L, pH 7,6, conductividad  $430 \mu\text{S/cm}$ , oxígeno disuelto 7,7 mg/L, cloruro 5,9 mg/L, sulfato 38 mg/L y nitrato 2,4 mg/L. Todas las mediciones son realizadas a temperatura controlada de  $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Una celda de tres electrodos fue empleada para las mediciones, usando como contraelectrodo un electrodo de platino y el electrodo de calomel saturado como referencia (ECS, sumergido en un luting para disminuir la resistencia de la solución en las mediciones). En todas las experiencias fue adicionado aire para tener la solución saturada de oxígeno disuelto; para esto, se airea la solución durante una hora antes de realizar cada experiencia y, luego al introducir el electrodo de trabajo, sobre la solución al realizar la medida, permitiendo obtener una saturación de oxígeno disuelto en el agua superior a 99,5% (8,5 ppm).

Polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica fueron realizadas empleando un potenciostato marca Solartron (modelo SI1287) equipado con un analizador de frecuencia (modelo 1255 HF). Polarizaciones potenciodinámicas anódicas fueron realizadas para examinar la influencia del transporte de masa a muy baja velocidad de barrido de potencial de  $0,01 \text{ mV s}^{-1}$ , de tal modo que posibilite unas condiciones más cercanas a las del estado estable. Debido a la alta resistencia de la solución, las curvas de polarización fueron corregidas por la caída óhmica. Experiencias fueron realizadas a bajas velocidades y sin rotación. Adicionalmente, medidas de impedancia electroquímica fueron realizadas en el potencial de circuito abierto en los primeros 4 días de inmersión, en el rango de frecuencia de 10 kHz a 10 mHz usando una amplitud de señal de 10 mV y 10 pasos por década de frecuencia. Las impedancias obtenidas fueron ajustadas a un circuito equivalente mediante el programa ZSimpWin.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El cobre al ser introducido en el agua potable (de Grenoble) alcanza un valor promedio típico de potencial en el circuito abierto (OCP) de  $-0,010 \text{ V}$  luego de 30 min de inmersión. En seguida de alcanzar un potencial estable, curvas de polarización anódicas fueron obtenidas como se presenta en la Figura 1, las cuales presentan un comportamiento monótono para las velocidades de rotación del electrodo evaluadas, con un aumento de la densidad de corriente con el potencial entre el OCP y  $0,06 \text{ V}$  que puede ser descrito por una gran disolución del cobre. Puede verse que el valor de densidad de corriente no es dependiente de la velocidad de rotación, así como su máximo valor se obtiene a un mismo valor de potencial, indicando que no se trata de un simple límite de transporte de masa y que puede estar relacionado con la formación de una capa de óxido que ocasiona un cierto grado de pasivación a la superficie.

Figura 2 presenta los diagramas de Nyquist y del ángulo de fase del cobre para el electrodo sin rotación y a una velocidad de rotación de 900 rpm. En los tiempos de inmersión presentados se observa una disminución en el valor de la impedancia a baja frecuencia con la rotación del electrodo, es decir, una disminución del valor de la resistencia a la polarización asociada ( $R_p$ ). En principio, la disminución de  $R_p$  puede ser debida a un menor espesor de la película de difusión o a un mayor espesor de la película de óxidos sobre la superficie, o a ambos. [6]. De otro lado, el efecto del tiempo sobre el comportamiento en la interface se observa en la figura 2 con la ayuda de los diagramas para 0 y 900 rpm. Un aumento continuo en el límite a baja frecuencia de la impedancia con el tiempo se observa en el diagrama de Nyquist, así como una tendencia a un comportamiento más capacitivo en el diagrama del ángulo de fase. De lo anterior, los resultados parecen estar más asociados a un aumento del espesor de la película sobre la superficie del cobre.

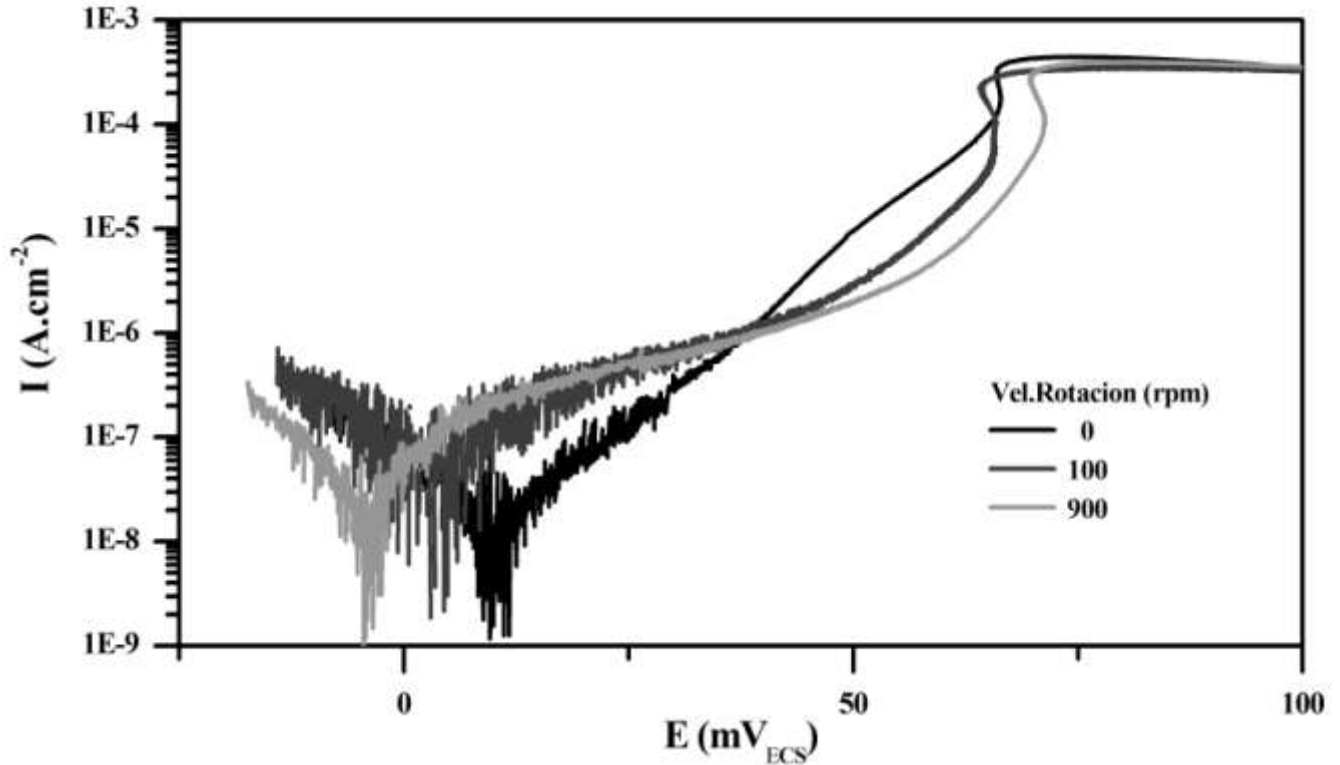


Figura 1. Curvas de polarización del sistema cobre-agua en el ramal anódico.

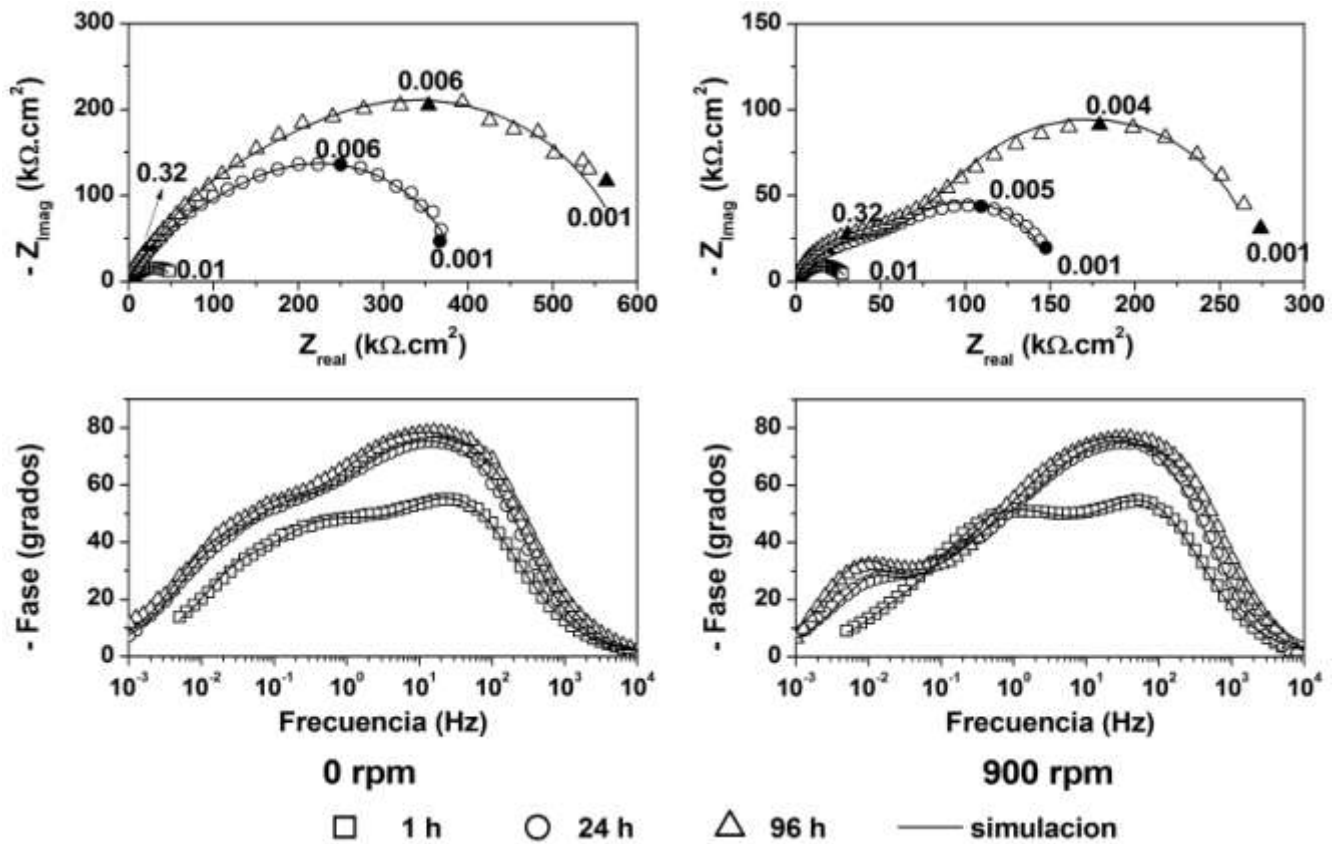


Figura 2. Diagramas de Nyquist y de ángulo de fase para el sistema cobre-agua potable de Grenoble, 0 y 900 rpm, a diferentes tiempos de inmersión.

Los diagramas de impedancia del cobre presentan tres constantes de tiempo para cada velocidad de rotación y tiempo de inmersión considerado. En este sentido, los espectros de impedancia fueron ajustados con el circuito equivalente presentado en la Figura 3, típico para un metal cubierto por una película de óxido porosa y el cual es similar al empleado por otros autores para la corrosión del cobre en agua potable [1, 7]. Las tres constantes de tiempo identificadas pueden asociarse a diferentes fenómenos. La primera a alta frecuencia es asignada a la capa de óxidos sobre la superficie, la de frecuencia media se asocia a procesos redox que se presentan en la película y la de baja frecuencia con la difusión de los iones, en especial de cobre, a través de la película de óxido.

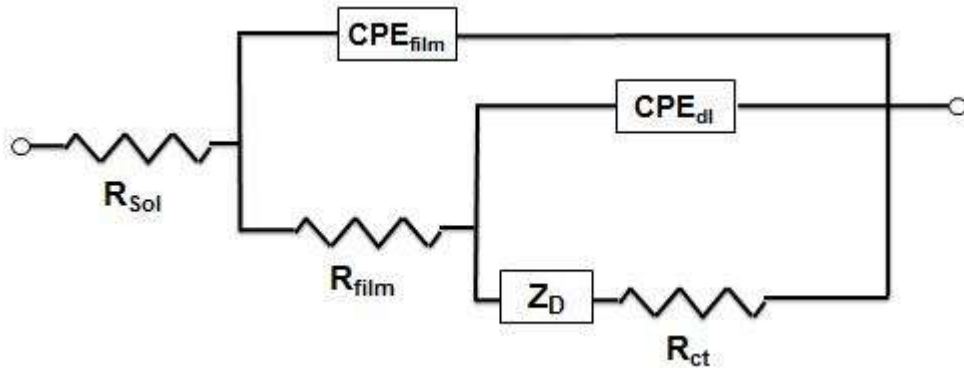


Figura 3. Circuito eléctrico equivalente empleado para ajustar los diagramas de impedancia de la figura 2.

Debido a que el semicírculo capacitivo puede presentar una depresión causado por diversos tipos de heterogeneidades de la superficie del electrodo, tales como rugosidad, corrosión, límites de grano e impurezas superficiales, elementos de fase constante (CPE) son usados en lugar de capacitores puros en el circuito equivalente. La impedancia de un CPE es dada por la expresión:

$$Z_{CPE} = Q_0 j \omega^{-n} \quad (1)$$

Donde  $Q_0$  es una constante con dimensiones  $S \cdot cm^{-2} \cdot s^n$ ,  $j$  es el número imaginario ( $j^2 = -1$ ),  $\omega$  es la frecuencia angular y  $n$  es el factor del CPE con un valor usual entre 0.5 and 1 para una superficie rugosa o con una película porosa. Adicionalmente, la pseudocapacitancia asociada al CPE puede calcularse usando la ecuación 2 [8]

$$C = \frac{Q_0 R^{-1/n}}{R} \quad (2)$$

Donde  $C$  es la pseudocapacitancia asociada y  $R$  es la Resistencia en paralelo con el CPE.

Un buen ajuste de los datos de impedancia se logra con este modelo, donde  $R_{Sol}$  representa la Resistencia de la solución,  $CPE_{pelic}$  y  $R_{pelic}$  son la constante y la resistencia relacionada con la película de óxido, respectivamente,  $CPE_{dc}$  es una constante relacionada con la doble capa,  $R_{ic}$  es la resistencia de la transferencia de carga, y  $Z_D$  es el elemento de difusión de longitud finita. En la figura 4 se presentan los parámetros de ajuste con el tiempo para el electrodo sin rotación y con rotación a dos velocidades. Puede observarse, en las primeras 24 horas, una disminución de la pseudo-capacitancia de la película de óxido, indicando posiblemente que la capa de óxidos sobre la superficie se desarrolla rápidamente durante las 24 horas iniciales. Posteriormente, se obtiene un valor entre 7 and 5  $\mu F \cdot cm^{-2}$ , mientras el exponente  $n$  esta cercano a 0,9 para todas las simulaciones de impedancia. No obstante, el valor de la pseudocapacitancia no es representativo de una película altamente protectora, lo cual indica que el papel protector de la película es debido a un aumento en su espesor. En el caso de la pseudocapacitancia de la doble capa, ésta presenta una disminución con el tiempo de inmersión pasando de un valor de 60 a 8  $\mu F \cdot cm^{-2}$ , que son valores comunes para la capacitancia interfacial metal/electrolito, mientras que el exponente  $n$  es cercano a 0,8. Por su parte, las Resistencias asociadas a la película y la transferencia de carga

incrementan con el tiempo de inmersión, lo cual corrobora la hipótesis del aumento en el espesor o una mayor compacidad de la película de óxido. En el caso contrario, cuando se tiene rotación del electrodo, los valores de  $R_{ct}$  son menores evidenciando la mayor transferencia de carga en la doble capa y, a su vez, una película menos oxidada o compacta (valores de  $R_{pelic}$  inferiores).

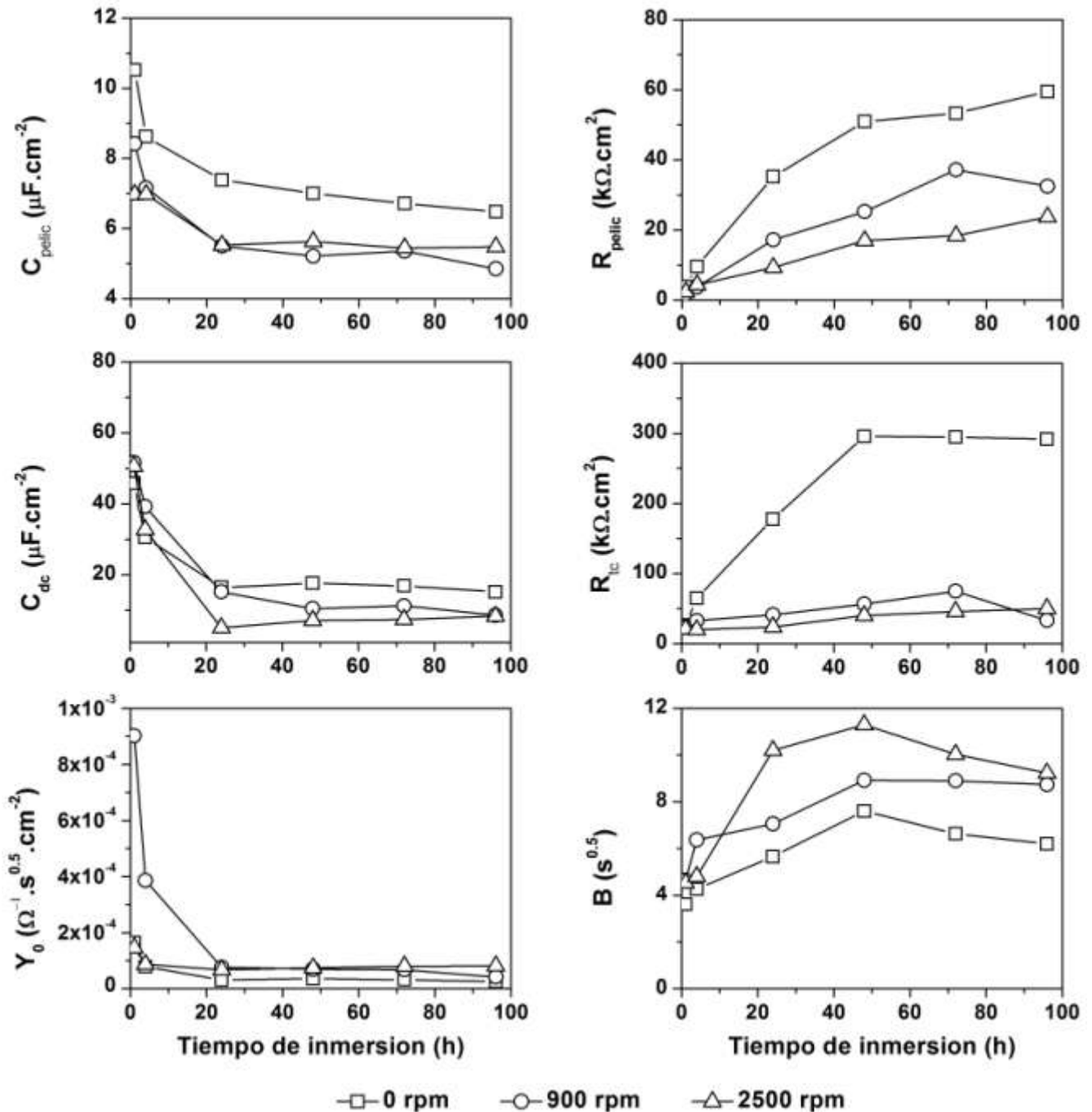


Figura 4. Parámetros de ajuste de las impedancias del cobre en agua potable a diversos tiempos de inmersión. Determinado con el circuito eléctrico equivalente presentado en la figura 3.

Por otro lado la impedancia de difusión  $Z_D$  puede ser descrita por la siguiente expresión, particularmente cuando la longitud de difusión es finita [9]:

$$Z_D = \left[ \frac{RT}{z^2 F^2} \right] \left[ \frac{l}{C\sqrt{D}} \right] \left[ \frac{\tanh \sqrt{j\omega \delta^2 / D_0}}{\sqrt{j\omega}} \right] = \frac{\tanh \sqrt{j\omega}}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \quad (3)$$

Donde  $B = \delta/\sqrt{D}$  y  $Y_0 = 1/\sigma\sqrt{2}$ ,  $\delta$  es el espesor de la película de difusión de Nernst,  $D$  es el valor del coeficiente de difusión de las especies,  $R$  es la constante ideal de los gases,  $T$  es la temperatura absoluta, y  $\sigma$  es el coeficiente de Warburg que puede definirse como la resistencia de la difusión y es dado por la expresión:

$$\sigma = \frac{RT}{z^2 F^2 \sqrt{2}} \frac{1}{C\sqrt{D}}$$

Aquí,  $C$  es la concentración en la solución de las especies que difunden. El coeficiente de difusión es casi independiente del tiempo de inmersión [10], pero puede cambiar con la velocidad de rotación [11], lo cual significa que el efecto directo del esfuerzo cortante debido a la convección forzada puede contribuir al comportamiento presentado en la Figura 4. Los valores del factor de difusión ( $B$ ) y la longitud de difusión finita ( $Y_0$ ) se presentan en la Figura 4. Puede verse que  $Y_0$  disminuye con el tiempo de inmersión en las primeras 24 horas, lo cual puede ser causado por una disminución del coeficiente de difusión debido a un mayor cubrimiento de la superficie por la capa de óxido. Este resultado concuerda con lo obtenido para la pseudocapacitancia de la película de óxido. De manera similar,  $B$  incrementa con el tiempo de inmersión, principalmente en las 24 horas iniciales, correspondientes a la formación inicial de la película de óxido, la cual puede causar una disminución del coeficiente de difusión en la película. Luego de 24 h, el valor de  $Y_0$  permanece casi constante, lo cual se asocia a un coeficiente de difusión constante debido a que la película ha alcanzado un cubrimiento de la superficie. Finalmente,  $Y_0$  incrementa ligeramente con la velocidad de rotación debido a una mayor difusión causada posiblemente por un menor cubrimiento o menor compacidad de la película de óxido a causa del esfuerzo cortante como se ha mencionado. Los resultados parecen indicar que la resistencia a la difusión incrementa con el tiempo de inmersión y decrece con la rotación del electrodo.

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados de impedancia electroquímica, en el potencial de circuito abierto, del cobre en agua potable indican que el valor de la resistencia a la polarización incrementa con el tiempo de inmersión, presentando un mayor aumento en las primeras 24 horas. Este comportamiento es asociado a un aumento en el espesor o mayor compacidad de la película de óxido, la cual ocasiona una disminución en el coeficiente de difusión de las especies. En adición, el valor de  $R_p$  presenta menores valores bajo condiciones de flujo en comparación con el fluido en estancación, lo cual puede ser causado por la mayor disolución de especies de cobre a través de la película de óxido.

#### REFERENCIAS

1. J.J. Shim and J.G. Kim, "Copper corrosion in potable water distribution systems: influence of copper products on the corrosion behavior"; *Materials Letters*, Vol. 58 (2004), pp. 2002-2006.
2. M. Edwards, S. Jacobs and R.J. Taylor, "The blue water phenomenon"; *Journal American Water Works Association*, Vol. 92 (2000), pp. 72-82.
3. M.M. Critchley, R. Pasetto and R.J. O'Halloran, "Microbiological influences in 'blue water' copper corrosion"; *Journal of Applied Microbiology*, Vol. 97 (2004), pp. 590-597.
4. T.H. Merkel, et al, "Copper corrosion by-product release in long-term stagnation experiments"; *Water Research*, Vol. 36 (2002), pp. 1547-1555.
5. H.B. Cong, H.T. Michels and J.R. Scully, "Passivity and Pit Stability Behavior of Copper as a Function of Selected Water Chemistry Variables"; *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 156 (2009), pp. C16-C27.
6. Y. Feng, W.K. Teo, K.S. Siow, K.I. Tan and A.K. Hsieh, "The corrosion behaviour of copper in neutral tap water. Part I: Corrosion mechanisms"; *Corrosion Science*, Vol. 38 (1996), pp. 369-385.
7. M. Valcarce, S.R. De Sanchez and M. Vazquez, "A comparative analysis of copper and brass surface films in contact with tap water"; *Journal of Materials Science*, Vol. 41 (2006), pp. 1999-2007.

8. B. Yeum, "Tech Note 24 - Pseudocapacitance Associated with CPE"; Zsimpwin programme, 2002, pp. 1-4.
9. I.D. Raistrick, D.R. Franceschetti and J.R. Macdonald, "Theory"; in E.Barsoukov and J.R.Macdonald (eds), *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2003, pp.27-128.
- 10.L. Bousselmi, C. Fiaud, B. Tribollet and E. Triki, "The characterisation of the coated layer at the interface carbon steel-natural salt water by impedance spectroscopy"; *Corrosion Science*, Vol. 39 (1997), pp. 1711-1724.
- 11.C. Deslouis, M.C. Lafont, N. Pebere and D. You, "Corrosion inhibition of pure iron in neutral solutions by electrochemical techniques"; *Corrosion Science*, Vol. 34 (1993), pp. 1567-1579.