

**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería

Metalúrgica

**Profesores Patrocinantes**

Dra. Eugenia Araneda H

Dr. Antonio Pagliero N

# **ESTUDIO DE CORROSIÓN EN CÁTODOS DE ACERO INOXIDABLE EMPLEADOS EN ELECTRO-OBTENCIÓN DE COBRE**



**Patricio Agustín Cárdenas Montoya**

Informe de Memoria de Título  
para optar al Título de  
Ingeniero Civil Metalúrgico

**Marzo 2018**

## Agradecimientos

Quiero iniciar agradeciendo a mis profesores patrocinantes Eugenia Araneda y Antonio Pagliero por la enriquecedora e inolvidable experiencia que fue el desarrollo de mi memoria y por brindarme su apoyo, guía y visión crítica a lo largo de esta, la cual me deja con el mejor de los recuerdos.

Gracias a los profesores del departamento de ingeniería metalúrgica y a sus funcionarios que tuvieron lugar dentro de mi formación, como también a los de ingeniería industrial por sus buenos deseos.

Gracias a mis amigos y conocidos por su apoyo y buenos deseos a lo largo y al término de esta etapa, en especial a Catalina por su cariño y preocupación.



Dedicado con cariño a mis padres, hermanos y familia.

## Resumen

La presente investigación tuvo como objetivo el desarrollo de un estudio de carácter exploratorio, con la finalidad de relacionar el deterioro observado sobre la superficie de los cátodos con las concentraciones de cloruro típicamente reportadas en el electrolito para el proceso de electrowinning de cobre en combinación a la temperatura.

La propuesta de investigación constó, principalmente, de un estudio teórico asociado a los conceptos de pasividad y corrosión, además del desarrollo a escala de laboratorio de pruebas electroquímicas, empleando técnicas tales como: voltametría cíclica, voltametría lineal y cronoamperometría, además del desarrollo de ensayos de corrosión a partir de muestras de acero inoxidable de tipo austenítico y dúplex, en un caso cubiertas por una pasta espesa de sulfato y ácido, preparada en base a los análisis químicos realizados a muestras obtenidas desde la superficie (inmediatamente superior al nivel del electrolito) de un conjunto de cátodos utilizados dentro de la nave de electrowinning de Antucoya y en otro, inmersas en una solución neutra concentrada de cloruro, ambas con la finalidad específica de simular una condición evaporativa en la superficie catódica.

La inspección de la totalidad de muestras de acero inoxidable empleadas para dichas pruebas fue realizada mediante microscopio metalográfico y el uso de lupa estereográfica.

Como resultado más relevante del estudio, se tiene la determinación de una correlación empírica entre el potencial crítico de pitting y la concentración de cloruro, a partir de lo cual se observa la ocurrencia de pitting sólo sobre concentraciones superiores a 0,108 M o 3829 ppm de  $\text{Cl}^-$  en medio neutro, para las muestras de acero AISI 316L en la condición superficial evaluada y comparadas respecto a un medio oxidante de nivel alto, lo cual difiere de forma significativa respecto a la concentración de cloruro contenido comúnmente en el electrolito empleado en la operación, que es del orden de los 30 ppm. Esto último, podría indicar que el fenómeno de pitting observado en electrowinning de cobre resulta del desarrollo de un conjunto de eventos más complejo a lo planteado por estudios previos, sugiriendo así, la posibilidad de que la ocurrencia de corrosión localizada sobre los cátodos en realidad responda a la interacción sinérgica entre múltiples factores, tales como la condición superficial, la temperatura, el desarrollo de soluciones concentradas, formación de compuestos intermedios y el potencial redox.

## Abstract

The objective of the present investigation was to carry out an exploratory study to relate the deterioration observed on the surface of cathodes with the chloride concentrations typically reported in electrolytes for the copper electrowinning process in combination with temperature.

The research proposal consisted mainly of a theoretical study associated with the concepts of passivity and corrosion, in addition to the development at laboratory scale of electrochemical tests, using techniques such as: cyclic voltammetry, linear voltammetry and chronoamperometry, as well as the development of corrosion tests from stainless steel samples of austenitic and duplex type, in one case covered by a thick paste of sulfate and acid, prepared on the basis of chemical analyzes performed on samples obtained from the surface (immediately above the electrolyte level) of a set of cathodes used within the electrowinning tankhouse of Antucoya; and in another, immersed in a concentrated neutral chloride solution, both with the specific purpose of simulating an evaporative condition on the cathodic surface.

The inspection of all stainless steel samples used for these tests was carried out using a metallographic microscope and the use of a stereographic magnifying glass.

The most relevant result of this study is the determination of an empirical correlation between the critical pitting potential and the chloride concentration, from which the occurrence of pitting is observed only at concentrations higher than 0.108 M or 3829 ppm of chloride in neutral medium for samples of AISI 316L steel in the surface condition evaluated and compared to a high level oxidizing medium, which differs significantly from the chloride concentration commonly contained in the electrolyte used in the operation, which is of the order of 30 ppm. This could indicate that pitting corrosion in copper electrowinning results from the development of a set of events that are more complex than what is proposed by previous studies, suggesting that localized corrosion on the cathodes actually responds to the synergic interaction between multiple factors, such as the surface condition, the temperature, the development of concentrated solutions, the formation of intermediate compounds and the redox potential.

# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivo general . . . . .	2
1.2. Objetivos específicos . . . . .	2
1.3. Propuesta de trabajo . . . . .	2
<b>2. Antecedentes</b>	<b>4</b>
2.1. Electrowinning de cobre . . . . .	4
2.1.1. El Ánodo . . . . .	7
2.1.2. El Cátodo . . . . .	8
2.1.3. El Electrolito . . . . .	8
2.2. Neblina ácida . . . . .	9
2.3. Pasividad . . . . .	10
2.4. Teoría de pasividad . . . . .	13
2.5. Ruptura de la pasividad . . . . .	16
2.6. Corrosión localizada . . . . .	17
2.7. Aceros inoxidables . . . . .	18
2.8. Probabilidad de corrosión por pitting . . . . .	19
<b>3. Desarrollo experimental</b>	<b>21</b>
3.1. Prueba A . . . . .	21
3.2. Prueba B . . . . .	23
3.3. Prueba C . . . . .	26
3.4. Prueba D . . . . .	27
3.5. Prueba E . . . . .	29
3.6. Prueba F . . . . .	30
<b>4. Resultados y Discusiones</b>	<b>31</b>
4.1. Prueba A . . . . .	31
4.2. Prueba B . . . . .	34
4.3. Prueba C . . . . .	44
4.4. Prueba D . . . . .	47
4.5. Prueba E . . . . .	48
4.6. Prueba F . . . . .	49
<b>5. Conclusiones y Recomendaciones</b>	<b>52</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>55</b>
<b>A. Anexos</b>	<b>56</b>

## Índice de figuras

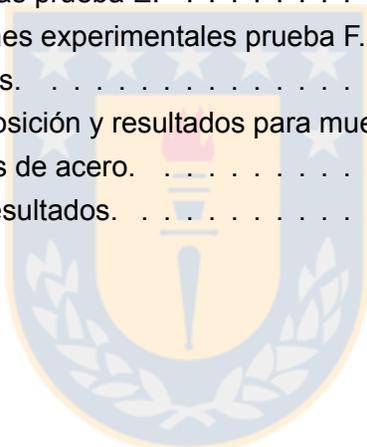
1.	Perforación en cátodo AISI316L producto de corrosión localizada. . . . .	1
2.	Corte de cátodo AISI316L afectado por corrosión localizada e inclusiones de cobre en su superficie. . . . .	2
3.	Cátodo AISI316L afectado por corrosión localizada en la región superior a la línea la cual delimita la sección sumergida . . . . .	3
4.	Ilustración de la región catódica afectada por corrosión localizada . . . . .	3
5.	Representación de un diagrama de proceso hidrometalúrgico . . . . .	4
6.	Nave de electrowinning . . . . .	4
7.	Representación esquemática del funcionamiento de una celda empleada en la operación de electrowinning . . . . .	5
8.	Diagrama Potencial-pH plomo . . . . .	7
9.	Proceso de generación de neblina ácida . . . . .	9
10.	Representación esquemática de una curva de polarización anódica . . . . .	11
11.	Representación esquemática de una curva de polarización anódica y su interacción con las reacciones catódicas (a), (b) y (c) . . . . .	12
12.	Curva de polarización C . . . . .	12
13.	Distribución esquemática de potencial a lo largo de la interfase metal/barrera/solución . . . . .	14
14.	Representación esquemática del modelo de defecto puntual . . . . .	15
15.	Representación esquemática del crecimiento de un pit . . . . .	17
16.	Curva de solubilidad NaCl . . . . .	19
17.	Representación esquemática de electrodos de acero AISI 316L. . . . .	22
18.	Ilustración montaje experimental. . . . .	23
19.	Probeta circular. . . . .	24
20.	Montaje de celda prueba B. . . . .	25
21.	Micrografía con aumento x200 de la condición superficial representativa de los electrodos de acero AISI 316L empleados para la prueba B. . . . .	25
22.	Ilustración del sistema de codificación empleado en las muestras de acero. . . . .	27
23.	Representación esquemática del montaje de la prueba D. . . . .	27
24.	Ilustración conjunto de muestras prueba E. . . . .	29
25.	Curvas obtenidas por voltametría lineal para muestras pasivadas e inmersas en soluciones con contenidos de cloruro de 0 ppm, 150 ppm y 9000 ppm, sin agitación. . . . .	31
26.	Micrografía con aumento x200 electrodo AISI 316L en condición superficial especular. . . . .	32
27.	Curvas obtenidas por voltametría lineal para muestras inmersas en soluciones con contenidos de cloruro de 9000 ppm : (a) sin pasivar y con agitación (b) pasivadas y con agitación (c) pasivadas y sin agitación. . . . .	32

28. Micrografía con aumento x200 de electrodo AISI 316L afectado por corrosión generalizada. . . . .	33
29. Micrografía con aumento x200 electrodo AISI 316L afectado por corrosión localizada. . . . .	33
30. Curva de polarización anódica para muestra de acero AISI 316L inmersa en solución ácida con contenido de cloruro de 9000 ppm. . . . .	34
31. Micrografía realizada a muestra de acero AISI316L empleada para condición A a 9000 ppm de cloruro. . . . .	35
32. Curva de polarización anódica para muestra de acero AISI 316L inmersa en solución ácida con contenido de cloruro de 21271 ppm: (a) original (b) duplicado (c) triplicado. . . . .	35
33. Curva de polarización anódica para muestra de acero AISI 316L inmersa en solución ácida con contenido de cloruro de 28362 ppm: (a) original (b) duplicado (c) triplicado. . . . .	36
34. Micrografía realizada a muestra de acero AISI316L empleada para condición A a 28362 ppm de cloruro. . . . .	36
35. Curva de polarización anódica para muestra de acero AISI 316L inmersa en solución ácida con contenido de cloruro de 35453 ppm: (a) original (b) duplicado (c) triplicado. . . . .	37
36. Micrografía realizada a muestra de acero AISI316L empleada para condición A a 35453 ppm de cloruro. . . . .	37
37. Curva de polarización anódica para muestra de acero AISI 316L inmersa en solución neutra con contenido de cloruro de 150 ppm: (a) original (b) duplicado. . .	38
38. Curva de polarización anódica para muestra de acero AISI 316L inmersa en solución neutra con contenido de cloruro de 9000 ppm: (a) original (b) duplicado (c) triplicado. . . . .	39
39. Curva de polarización anódica para muestra de acero AISI 316L inmersa en solución neutra con contenido de cloruro de 35453 ppm: (a) original (b) duplicado (c) triplicado. . . . .	39
40. Resumen del conjunto de curvas obtenidas por polarización anódica para muestras de acero AISI 316L inmersas en solución neutra con contenido de cloruro variable. . . . .	40
41. Micrografía realizada a muestra de acero AISI316L empleada para condición B a 150 ppm de cloruro. . . . .	40
42. Micrografía realizada a muestra de acero AISI316L empleada para condición A a 9000 ppm de cloruro. . . . .	41
43. Micrografía realizada a muestra de acero AISI316L empleado para condición A a 35453 ppm de cloruro. . . . .	41
44. Epit en función de la concentración de cloruro. . . . .	42
45. Voltametría cíclica prueba Control ( $H_2SO_4$ ; $Cl^-$ ; Agitado). . . . .	44

46. Voltametría cíclica prueba Neblina B.1 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; Cl <sup>-</sup> ; Cu; Agitado). . . . .	45
47. Voltametría cíclica prueba Neblina B.2 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; Cl <sup>-</sup> ; Cu; No agitado). . . . .	45
48. Voltametría cíclica prueba Neblina C (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; Cu; No agitado). . . . .	46
49. Voltametría cíclica prueba Electrolito (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; Cl <sup>-</sup> ; Cu; Agitado). . . . .	46
50. Ilustración muestras: (A) 10 en condición previa a la prueba (B) 10 luego de 28 días bajo condiciones simuladas. . . . .	48
51. Cronoamperometría prueba P1 para muestra de acero AISI 316L a 21°C, pH=1,33 y [Cl <sup>-</sup> ]=4 ppm. . . . .	49
52. Potencial de abandono prueba P2 registrado para muestra de acero AISI 316L a 60°C, pH=1,33 y [Cl <sup>-</sup> ]=4 ppm. . . . .	50
53. Cronoamperometría prueba P2 para muestra de acero AISI 316L a 60°C, pH=1,33 y [Cl <sup>-</sup> ]=4 ppm. . . . .	50
54. Potencial de abandono prueba P3 registrado para muestra de acero AISI 316L a 60°C, pH=1,33 y [Cl <sup>-</sup> ]=30 ppm. . . . .	51
55. Cronoamperometría prueba P3 para muestra de acero AISI 316L a 60°C, pH=1,33 y [Cl <sup>-</sup> ]=30 ppm. . . . .	51
56. Cátodo afectado por corrosión localizada y formación de acreciones en su superficie (a). . . . .	56
57. Cátodo afectado por corrosión localizada y formación de acreciones en su superficie (b). . . . .	56
58. Cátodo afectado por corrosión localizada y formación de acreciones en su superficie (c). . . . .	57
59. Figura 30 sin editar. . . . .	57
60. Figura 32 sin editar. . . . .	58
61. Figura 33 sin editar. . . . .	58
62. Figura 35 sin editar. . . . .	59
63. Figura 38 sin editar. . . . .	59
65. Emf series. . . . .	60

## Índice de tablas

1.	Resumen distribución de voltaje en una celda de electrowinning . . . . .	6
2.	Composición típica del electrolito en electrowinning de cobre . . . . .	8
3.	Sistemas Coloidales . . . . .	9
4.	Comparación de modelos de crecimiento de film . . . . .	13
5.	Tipos y composición de aceros inoxidables . . . . .	18
6.	Capacidad oxidante para diferentes rangos de potencial respecto al electrodo de Ag/AgCl . . . . .	20
7.	Probabilidad de corrosión por pitting debido a la capacidad oxidante del medio y el potencial crítico de pitting . . . . .	20
8.	Resumen composiciones prueba C. . . . .	26
9.	Masa inicial muestras de acero prueba D. . . . .	28
10.	Composición pasta. . . . .	28
11.	Masa inicial muestras prueba E. . . . .	29
12.	Resumen condiciones experimentales prueba F. . . . .	30
13.	Resumen resultados. . . . .	40
14.	Resumen de composición y resultados para muestras evaluadas. . . . .	47
15.	Masa final muestras de acero. . . . .	47
16.	Masa muestras y resultados. . . . .	48



## Nomenclatura

$E_{\text{pit}}$	Potencial crítico de pitting
$P_{\text{pit}}$	Probabilidad de pitting
[X]	Concentración M
$\eta_a$	Sobrepotencial anódico
$\eta_c$	Sobrepotencial catódico
$\mu\text{A}$	Microampere
$\rho_{\text{O}_2}$	Densidad de oxígeno gas $\text{g m}^{-3}$
$e^-$	Electrón
$\text{PRE}_N$	Número equivalente de resistencia a pitting
$\Phi$	Caída de potencial
A	Ampere
Ag/AgCl	Electrodo de plata/cloruro de plata
cm	Centímetros
E	Potencial eléctrico
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
F	Constante de Faraday $9.649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
fem	Fuerza electromotriz
g	Gramo
I	Corriente eléctrica A
i	Densidad de corriente $\text{A m}^{-2}$
K	Kelvin
L	Litro
M	Molar $\text{mol L}^{-1}$
m	Metros
min	Minutos



ml	Mililitro
mm	Milímetros
mV	Milivolt
ppm	Partes por millón
R	Constante universal de los gases $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
sec	Segundos
T	Temperatura
V	Volt
z	Número de electrones
°C	Grados celsius



La presente investigación se enmarca dentro del desarrollo de una asistencia técnica realizada el primer semestre del año 2017 para Minera Antucoya<sup>1</sup> en relación al control del potencial redox en el electrolito y a la corrosión de cátodos dentro de la operación de electrowinning de cobre.

## 1. Introducción

La ocurrencia y desarrollo de eventos de corrosión localizada se considera en general un problema de carácter común para las operaciones de electrowinning de cobre [1], con consecuencias que contemplan desde problemas asociados a la etapa de despegue, hasta en casos más extremos, a un deterioro físico de los cátodos producto de la formación de perforaciones sobre su superficie. La ocurrencia de estos eventos, ilustrados a través de la Figura 1 y 2 podrán inutilizar de manera irremediable el material para su posterior uso dentro del proceso productivo además de generar un impacto negativo en el depósito obtenido, lo cual en términos económicos se traducirá en un aumento en el costo operacional por conceptos de reparación y compra de material.

Diversos esfuerzos se han llevado a cabo en el último tiempo para determinar la correlación efectiva entre las condiciones operacionales, específicamente referidas a la composición del electrolito, con la ocurrencia de corrosión localizada en sus diversas formas. En base a esto, en general se asocia la presencia de cloruro en las soluciones de electrowinning como la principal causa de los fenómenos de corrosión observados. Lamentablemente, los estudios disponibles realizados en esta materia [2,3], cuyas metodologías se encuentran basadas en técnicas potenciodinámicas y potencioestáticas, han resultado infructuosos en determinar de forma concluyente que las concentraciones de cloruro reportadas en el electrolito condicionen efectivamente por sí solas la ocurrencia del fenómeno observado.



Figura 1: Perforación en cátodo AISI316L producto de corrosión localizada.

---

<sup>1</sup>Minera Antucoya es una operación del Grupo chileno Antofagasta Minerals, ubicada en la Segunda Región, aproximadamente a 125 km de la ciudad de Antofagasta, en el límite de las comunas de Mejillones y María Elena. La cual corresponde a un yacimiento de óxidos de cobre de tipo pórfido de baja ley, del orden del 0,35 %.



Figura 2: Corte de cátodo AISI316L afectado por corrosión localizada e inclusiones de cobre en su superficie.

### 1.1. Objetivo general

Desarrollar un estudio exploratorio respecto a la ocurrencia de corrosión localizada debido a la presencia de cloruro y a la temperatura superficial de los cátodos en electrowinning de cobre.

### 1.2. Objetivos específicos

En tanto los objetivos específicos son:

- Determinar el efecto del tratamiento previo del acero ante la corrosión
- Evaluar el efecto del cloruro en medio ácido y neutro respecto al fenómeno de pitting
- Desarrollar una metodología experimental que permita el estudio del fenómeno de pitting
- Evaluar comparativamente el desempeño de cuatro aleaciones ferrosas ante la corrosión

### 1.3. Propuesta de trabajo

El presente estudio desarrollará como hipótesis la ocurrencia de eventos de corrosión localizada sobre la superficie de los cátodos empleados en electrowinning como consecuencia del desarrollo de un fenómeno evaporativo sobre ésta y cuya validez experimental se sustenta en base al trabajo realizado por Pohjanne et al. [4–6]. Bajo este supuesto, el fenómeno observado, caracterizado por estar localizado sobre la superficie del cátodo en la región inmediatamente superior al nivel del electrolito, según lo ilustrado en la Figura 2 y 3, será consecuencia de la interacción entre la neblina ácida emitida al ambiente con la superficie catódica, en conjunto a la temperatura del medio. La eventual generación de soluciones locales concentradas en cloruro respecto al electrolito, producto de la evaporación total o parcial del contenido de agua de éstas, favorecerá la generación estable de pitting el cual podrá bajo determinadas condiciones de carácter aleatorio evolucionar en otras formas de corrosión localizada.

En función de lo expuesto anteriormente se analizarán los siguientes aspectos:

- Pasividad
- Corrosión localizada
- Aceros inoxidable
- Probabilidad de corrosión



Figura 3: Cátodo 316L afectado por corrosión localizada en la región superior a la línea que delimita la sección sumergida [2].

La Figura 4 presenta un esquema ilustrativo de la zona afectada por el ataque corrosivo y en consecuencia exhibe también la región de ocurrencia del fenómeno evaporativo propuesto que toma lugar sobre la superficie catódica.

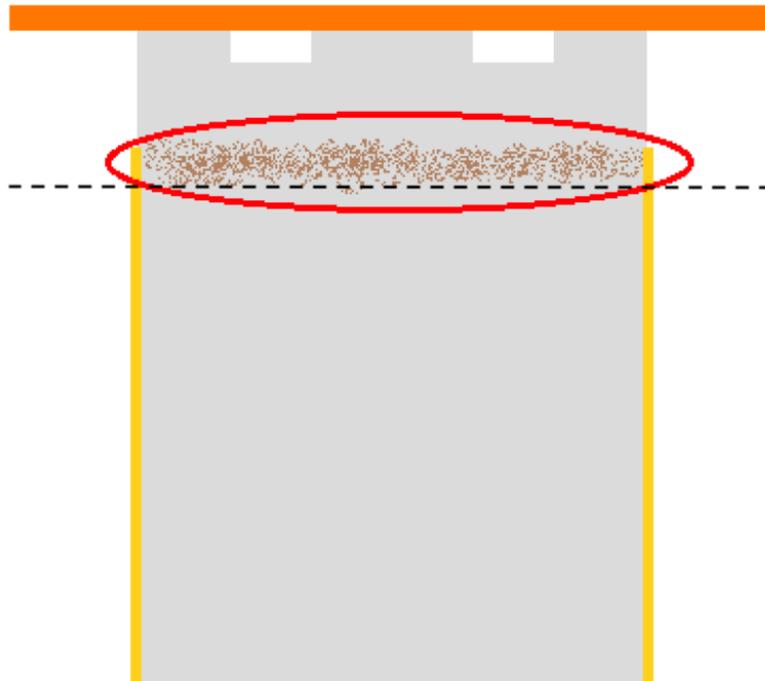


Figura 4: Ilustración de la región catódica afectada por corrosión localizada [2]. La línea segmentada delimita la sección sumergida en el electrolito.

## 2. Antecedentes

A continuación, se expondrán los temas fundamentales para la comprensión del problema anteriormente planteado.

### 2.1. Electrowinning de cobre

El proceso de electrowinning de cobre fundamenta su operación a partir del funcionamiento de una celda electrolítica y por tanto se caracteriza por el desarrollo de reacciones de óxido reducción a partir de soluciones concentradas de cobre en estado iónico provenientes de una etapa previa de extracción por solventes, ilustrado a través de la Figura 5. El desarrollo de dichas reacciones tendrá lugar como resultado de una diferencia de potencial, aplicado con el propósito de generar un depósito metálico de alta pureza. La Figura 6 presenta una vista general a una nave de electrowinning.

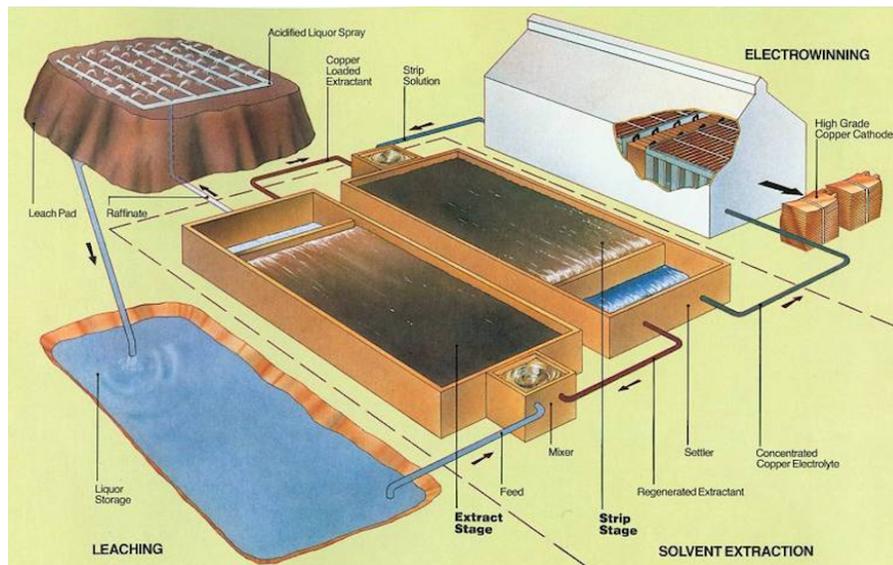


Figura 5: Representación de un diagrama de proceso hidrometalúrgico [7].



Figura 6: Nave de electrowinning [2].

El desarrollo del proceso dependerá de la aplicación de energía externa para inducir la diferencia de potencial requerida entre electrodos y así generar el flujo necesario de electrones en dirección al cátodo para de esta forma y tal como es ilustrado en la Figura 7, formar el depósito metálico a partir de los iones  $\text{Cu}^{+2}$  en solución sobre la superficie catódica acompañado simultáneamente por la generación de oxígeno sobre la superficie anódica.

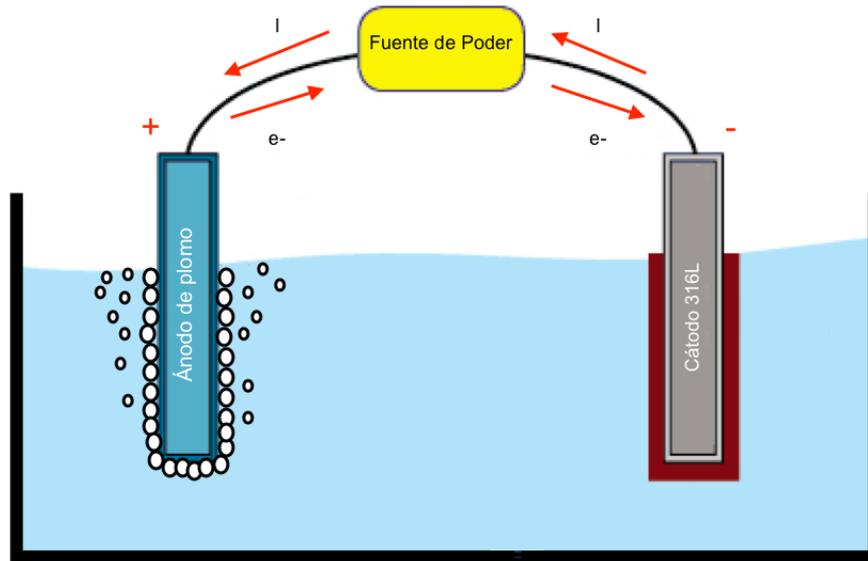
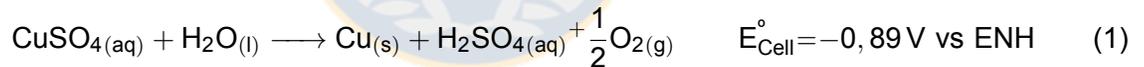


Figura 7: Representación esquemática del funcionamiento de una celda empleada en la operación de electrowinning.

Es posible describir la reacción global del proceso según :



El valor de tensión presentado por la ecuación (1) será diferente en condiciones reales producto de la temperatura y concentración de especies en el electrolito. En base a esto es posible determinar el valor de tensión real a partir de la ecuación de Nernst según :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{\text{Red}}{\text{Ox}} \right) \quad (2)$$

A partir de la ecuación (2) es posible determinar el potencial para cada electrodo según:

$$E_{\text{Cátodo}} = 0,34 - \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{1}{[\text{Cu}^{+2}]} \right) \quad (3)$$

$$E_{\text{Ánodo}} = 1,23 - \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{1}{[\text{H}^+]} \right)^2 \quad (4)$$

Combinando las ecuaciones (3) y (4) se define el potencial de celda como:

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cátodo}} - E_{\text{Ánodo}} = -0,89 - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{+2}]^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (5)$$

Si bien el potencial teórico obtenido en función de la ecuación (5) entrega valores cercanos a los  $-0,9\text{V}$  para las concentraciones de  $[\text{Cu}^{+2}] = 0,7\text{M}$  y  $[\text{H}^+] = 1,5\text{M}$  típicamente reportadas en las operaciones de electrowinning [2, 7–9], la ocurrencia del proceso requerirá de mayor energía, tanto para establecer la sobretensión ánódica o cátodica necesaria en un determinado electrodo, como también para vencer la resistencia del electrolito y del circuito de alimentación eléctrica. De esta forma, el valor de tensión nominal de la celda comunmente reportado para la operación es del orden de los  $2\text{V}$ , aproximadamente [1, 10]. La Tabla 1 describe la distribución típica de voltaje para una operación de electrowinning de cobre.

Tabla 1: Resumen distribución de voltaje en una celda de electrowinning [11].

Componente	Voltaje [V]	Porcentaje %
fem	~0,9	46
$\eta_a$	~0,5	25,6
$\eta_c$	~0,05	2,6
Resistencia eléctrica	~0,5	25,8
Total	1,95	100

### 2.1.1. El Ánodo

El ánodo empleado para electrowinning corresponde comunmente a una placa constituida en base a plomo con contenidos menores de calcio y estaño como agentes aleantes (Pb-Ca-Sn). En la operación de electro obtención esta aleación, actúa mediante la generación de un film de óxido conductor en base a  $PbO_2$  y  $PbSO_4$  sobre el cual se desarrolla la formación de oxígeno durante la electrólisis. La estructura del film es de por sí compleja, reportando en su composición  $PbSO_4$ , óxidos de plomo  $PbO$  y adicionalmente las formas  $\alpha$  y  $\beta$  de  $PbO_2$  [1, 7, 12]. Una característica importante a considerar en la operación es la baja estabilidad del film, cuyo comportamiento es posible inferir a partir del diagrama de estabilidad representado por la Figura 8 para el sistema (Pb- $H_2SO_4$ ). Una eventual interrupción en la corriente suministrada al sistema producirá la desestabilización del film producto de la formación de una pila en corto circuito entre las fases  $PbO_2/Pb$  que conforman el ánodo, dando en el tiempo lugar a la formación de borras anódicas.

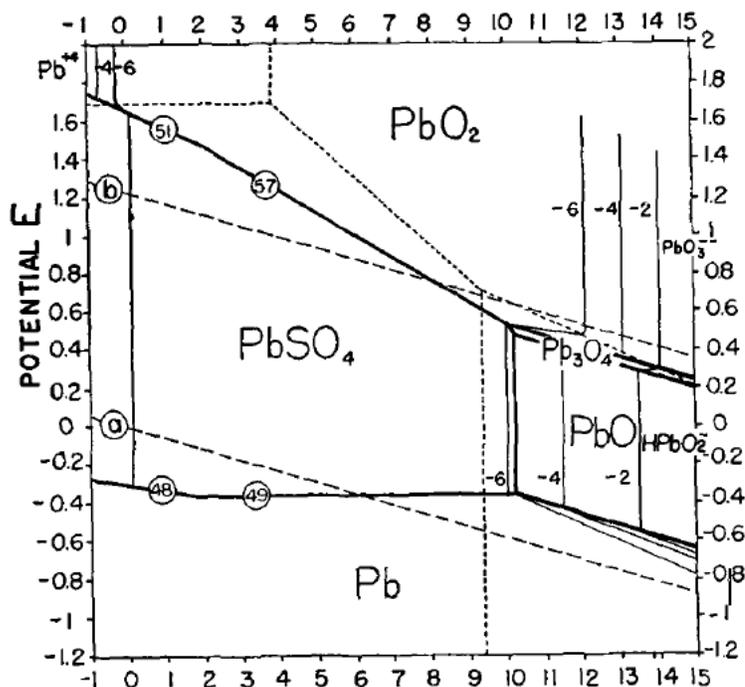


Figura 8: Diagrama Potencial-pH para el plomo en presencia de sulfato [13]

La reacción que tendrá lugar sobre su superficie queda descrita según:



Es posible estimar la tasa de producción de oxígeno en  $[m^3 s^{-1}]$  para la ecuación (6) según:

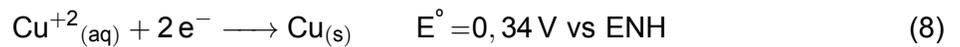
$$Q_{O_2} = \frac{IM_{O_2}}{zF\rho_{O_2}} \quad (7)$$

Donde  $I$  corresponde a la corriente eléctrica en [A],  $M_{O_2}$  es la masa molar de oxígeno en [g mol<sup>-1</sup>],  $z$  es el número de electrones involucrados en la generación de una molécula de oxígeno,  $F$  es la constante de Faraday en [A s mol<sup>-1</sup>] y  $\rho_{O_2}$  corresponde a la densidad del oxígeno gaseoso en [g m<sup>-3</sup>].

### 2.1.2. El Cátodo

El cátodo consiste generalmente de una placa delgada de acero inoxidable AISI316L o superior. Su uso en la operación de electrowinning tiene como objetivo proveer la superficie activa necesaria para la formación del depósito de cobre metálico a partir de la solución electrolítica.

La reacción que tiene lugar sobre su superficie queda descrita según:



De forma análoga al caso anterior, es posible estimar la tasa de producción de cobre en [g s<sup>-1</sup>] para la ecuación (8) a partir de:

$$m_{Cu} = \frac{IM_{Cu}}{zF} \quad (9)$$

Donde  $I$  corresponde a la corriente eléctrica en [A],  $M_{Cu}$  corresponde a la masa molar de cobre en [g mol<sup>-1</sup>],  $z$  es el número de electrones involucrados y  $F$  es la constante de Faraday en [A s mol<sup>-1</sup>].

### 2.1.3. El Electrolito

El electrolito que ingresa a electrowinning corresponde a la solución enriquecida en cobre, proveniente de la etapa de extracción por solventes. La Tabla 2 presenta una composición de electrolito típica para electrowinning.

Tabla 2: Composición típica del electrolito en electrowinning de cobre [7].

Parámetro	Rango
Cu <sup>+2</sup>	40-45 [g/L]
Ácido Sulfúrico	165-180 [g/L]
Temperatura	40-50 °C
Iones Fe <sup>+2</sup> , Fe <sup>+3</sup>	0,15-2 [g/L]
Cl <sup>-</sup>	20-30 ppm

## 2.2. Neblina ácida

Como fue discutido anteriormente el desarrollo del proceso de electrowinning de cobre conlleva la generación de oxígeno gaseoso sobre la superficie del ánodo como resultado del potencial al cual se encuentra sometido y que es posible representar a través de la ecuación (6). El desarrollo de la reacción producirá la saturación del electrolito por millones de burbujas generadas sobre la superficie anódica, las que acenderán a través de la solución para finalmente ser liberadas al ambiente. La ocurrencia de este fenómeno tendrá como consecuencia la formación de una suspensión de micro gotas en aire, de carácter altamente corrosivo [7–9], denominada neblina ácida.

En base a lo anterior es posible entonces caracterizar el fenómeno de neblina ácida como un sistema de tipo coloidal [14], el cual se clasifica dentro de la categoría de aerosol y por tanto corresponde a un sistema de dos fases producto de la ocurrencia de una suspensión líquida en un medio gaseoso.

Tabla 3: Sistemas Coloidales [14].

Medio de Suspensión	Tipo de Partículas Suspendidas		
	Gas	Líquido	Sólido
Gas	-	Neblina	Polvo
Líquido	Espuma	Emulsión	Suspensión
Sólido	Esponja	Gel	Aleación

La formación de neblina producto de la ruptura de las burbujas en la interfaz aire-electrolito es resultado de dos fenómenos [7–9], ambos ilustrados en detalle en la Figura 9. El primero consiste en la producción de gotas a partir de la ruptura del film de la burbuja, proceso denominado como *"film drops"* (a), mientras que el segundo fenómeno surge producto de la eyección de electrolito por efecto de la tensión superficial y recibe el nombre de *"jet drops"* (e).

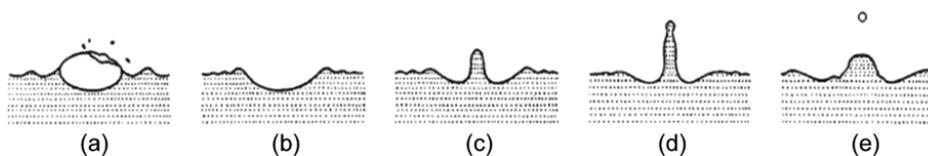


Figura 9: Proceso de generación de neblina ácida [8].

### 2.3. Pasividad

El fenómeno de pasividad corresponde a un estado caracterizado por una baja velocidad de corrosión como resultado de la existencia de un film sólido interfacial usualmente constituido por un óxido el cual es generado producto de una elevada sobretensión anódica. El término a lo largo del tiempo ha sido definido de diversas formas las cuales son en esencia similares [15]. Mears y Uhlig [16] por ejemplo presentan dos definiciones para el término en un intento por compilar una variedad de ideas surgidas en la práctica:

- Definición 1: Un metal es pasivo si resiste substancialmente a la corrosión en un ambiente dado como resultado de una marcada polarización anódica.
- Definición 2: Un metal es pasivo si resiste substancialmente a la corrosión en un ambiente dado independientemente de su marcada tendencia termodinámica a reaccionar.

Los metales pasivos desde el punto de vista termodinámico se caracterizan por ser inestables [15] y por tanto el desarrollo de las propiedades observadas en ellos se explica producto de la existencia de un film interfacial formado en su superficie el cual les confiere estabilidad cinética, que en caso de no existir o debido a algún tipo de perturbación en su continuidad, tendrá lugar el desarrollo de eventos corrosivos como es evidenciado fenomenológicamente en los casos de corrosión localizada.

El film pasivo es formado anódicamente a través de un mecanismo similar al de corrosión reduciendo a través de éste la exposición del metal al medio, formando una barrera en la superficie del mismo con espesores que varían entre 1-10 nm aproximadamente, para varios metales [15, 17, 18]. Este estado queda claramente ilustrado a través de la curva de polarización clásica la cual es presentada a través de la Figura 10. Un incremento del potencial en el sentido anódico o a potenciales más nobles conlleva en una primera instancia un aumento en la velocidad de corrosión como puede ser evidenciado en el tramo A-B el cual representa la región activa que se aproxima a un comportamiento exponencial. Una vez alcanzado un potencial lo suficientemente alto en B una segunda etapa es alcanzada caracterizada por una reducción dramática en la velocidad de corrosión según lo que puede ser evidenciado en el tramo C-D y que a su vez representa la región pasiva. El punto C denominado como potencial de pasivación o  $E_{pp}$  corresponde al potencial al cual la pasividad de un metal está completa y por tanto se caracteriza por ser el mínimo potencial al cual existe una baja velocidad de corrosión. Dicho potencial se aproxima al potencial de Flade<sup>2</sup> no siendo del todo igual debido principalmente a los efectos tanto de la caída óhmica como del pH [19]. El estado pasivo no es nunca perfecto lo cual finalmente implica una velocidad finita de corrosión, en base a esto resulta un requisito fundamental para que el fenómeno de pasividad pueda ser considerado como tal, que dicha velocidad sea muy pequeña lo cual dependerá fuertemente de la aplicación donde es requerida.

<sup>2</sup>El potencial de Flade  $E_F$  corresponde al potencial noble alcanzado justo antes de un rápido decaimiento a la región activa [19].

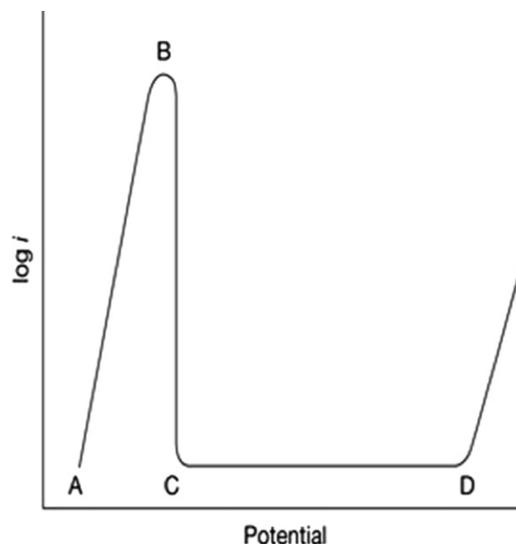
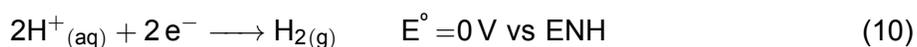


Figura 10: Representación esquemática de una curva de polarización anódica [15].

En relación al crecimiento y desarrollo del film pasivo, en términos generales este puede ser generado a través de tres vías siendo dos de ellas constituidas por procesos de naturaleza puramente electroquímicos. La primera, conocida como pasividad anódica y presentada a través de la Figura 10, corresponde esencialmente a la estimulación del film pasivo a través de un potencial aplicado por medio del cual los electrones viajan a través de un circuito externo a un cátodo separado. La segunda, representada por la Figura 11 es denominada pasividad química e involucra la existencia de una reacción catódica en la superficie pasiva la cual proporciona el sumidero de electrones para la reacción anódica. En sistemas acuosos esto es generalmente la reducción de oxígeno disuelto o la reducción de agua a hidrógeno o ambos dependiendo del potencial involucrado en base a las ecuaciones (6) y (10).



En general, la pasividad de estructuras es alcanzada en ausencia de un potencial aplicado [15] con lo cual en dichas condiciones el potencial generado por el reactante catódico debe ser lo suficientemente alto para superar la región activa ya que de lo contrario este acelerará el proceso de corrosión, razón por la cual debe existir en cantidad suficiente y ser de alto potencial de forma tal que garantice el desarrollo del film.

Por último la tercera vía de desarrollo se encuentra fuertemente ligada a la pasividad química ya que esta promueve el desarrollo del film pasivo a través de la formación de un depósito de productos de oxidación insolubles sobre la superficie del metal esto sin la existencia de una reducción electroquímica asociada.

La Figura 11 corresponde a una representación esquemática de una curva de polarización anódica para un metal pasivable en conjunto a tres reacciones catódicas alternativas denotadas por las letras (a) (b) y (c). El potencial de circuito abierto es determinado como la intersección entre las tasas de reacción catódicas y anódicas. La reacción catódica (a) cruza a la curva anódica en la región activa por lo tanto el metal se corroe. La (b) corta a la curva en tres puntos a partir de los cuales el metal puede corroerse ( $b_1$ ) o pasivarse ( $b_2$  y  $b_3$ ), respectivamente pero en este caso el desarrollo de dicha pasividad puede ser de carácter inestable. Por último la (c) al cortar la curva en la región pasiva provee pasividad estable al metal.

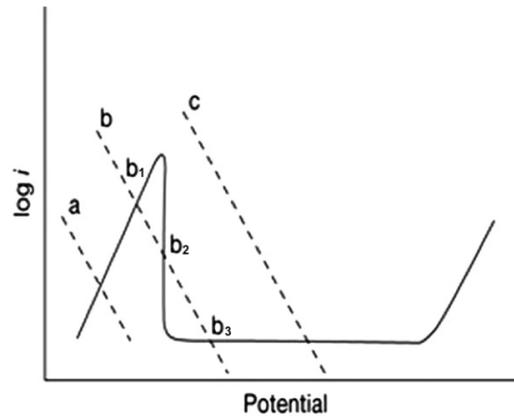


Figura 11: Representación esquemática de una curva de polarización anódica y su interacción con las reacciones catódicas (a), (b) y (c) [15].

La Figura 12 de forma similar a la anterior presenta una curva esquemática de polarización anódica mostrando el efecto de un agente pasivante el cual no posee una acción catódica específica pero que sí forma una sal insoluble sobre la superficie según lo representado en (b) por la línea segmentada desplazando la curva original (a) producto de su interacción con (c) hacia abajo.

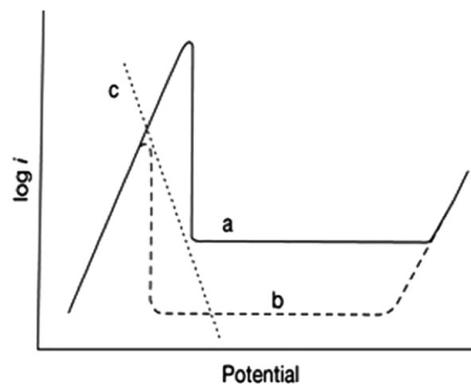


Figura 12: Representación esquemática de una curva de polarización anódica y agente pasivante sin reacción catodica específica [15].

## 2.4. Teoría de pasividad

Diversos estudios han sido realizados a lo largo del tiempo para entender el mecanismo y describir de forma satisfactoria la tasa de crecimiento del film pasivo con lo cual seis modelos han sido desarrollados con este fin los cuales se encuentran presentados de forma resumida en la Tabla 4. Se destaca el modelo de defecto puntual o PDM por sus siglas en ingles como una aproximación exitosa siendo experimentalmente efectiva en modelar y predecir los parámetros críticos de crecimiento y ruptura del film pasivo, adicionalmente siendo efectivo para describir la disolución transpasiva de metales como también una serie de fenómenos de pasivación/des-pasivación observados en la práctica [15, 20, 21].

Tabla 4: Comparación de modelos de crecimiento de film [21].

Modelo	Aplicación	Control	Disolución del film
Verwey	Conductores catiónicos	Movimiento de catión en óxido	No
Cabrera-Mott	Conductores catiónicos	Transferencia de catión desde el metal hacia el film	No
Vetter&Gorn	Hierro	Eyección de catión	Parcial
Place exchange	Conductores catiónicos/aniónicos	(i) intercambio catión anión cooperativo (ii) inyección de $O^{2-}$ en el film	No
Kirchheim	Hierro	No clarificado	Sí
Defecto puntual	Conductores catiónicos/intersticiales/aniónicos	Transferencia de catión desde metal	Sí

El modelo de defecto puntual caracteriza los films pasivos como estructuras bicapas, constituidas por una película altamente defectuosa, la cual crece en dirección al metal en la interfaz metal/film y una capa externa, la cual es formada mediante la hidrólisis de los cationes transferidos en la barrera de óxido lo cual es acompañado de la subsecuente precipitación de un hidróxido, oxyhidróxido u óxido (o una combinación de éstas especies) dependiendo de las condiciones de formación o incluso a través de la reacción del film en la interface film/solución con la solución [15, 20–22]. El crecimiento del film de óxido se asocia al fenómeno de transporte de masa de los iones de reacción a través de defectos puntuales en el film como vacancias catiónicas, intersticios y vacancias de oxígeno (representadas en base a lo designado por la notación de Kroger-Vink [15, 22]) intercambiando lugares a través de un mecanismo de salto [15]. La estructura defectuosa del film puede ser comprendida en términos de un conjunto de reacciones de generación/aniquilación ocurriendo tanto en la interfaz metal/film como film/solución.

El estado estacionario del film de óxido defectuoso es determinado a través de varios procesos de carácter físico-electroquímicos los que tienen lugar tanto en la interfaz metal/film y film/solución como también en la estructura de red del óxido. Los principales supuestos del modelo representado a través de la Figura 14 (a) se resumen en [15]:

- (1) La estequiometría de la barrera de óxido es constante en el film.
- (2) La barrera de óxido contiene una concentración relativamente alta de defectos puntuales como vacancias catiónicas, intersticios y vacancias de oxígeno.
- (3) La barrera es dominada por un campo eléctrico alto ( $\epsilon \sim 10^6 \text{ V cm}^{-1}$ ) el cual es independiente del potencial y de la distancia a través de la barrera.
- (4) Sólo la barrera de óxido es considerada como una estructura pasiva efectiva.
- (5) Las reacciones que involucran defectos puntuales son escritas de acuerdo a tres reglas de conservación: (i) de carga, (ii) de masa y (iii) razón de sitios en la red. El estado estacionario del film es determinado por las reacciones que tienen lugar en la interfaz metal/film y film/solución mientras que el proceso de transporte dentro del volumen de óxido es ajustado apropiadamente.
- (6) El potencial electrostático está distribuido a lo largo de la interfase, con caídas en la interfaz metal/film, film/solución y film  $\epsilon L$  según lo representado por la Figura 13. La caída de potencial a través de la interfaz film/solución es:

$$\Phi_{f/s} = \alpha E + \beta \text{pH} + \Phi_{f/s}^0 \quad (11)$$

Donde  $\alpha$  corresponde a la polarizabilidad de la interfaz film/solución,  $\beta$  es la dependencia de caída de voltaje a través de la interfaz film/solución en relación al pH y  $\Phi_{f/s}^0$  es el valor de  $\Phi_{f/s}$  a  $E=0$  y  $\text{pH}=0$ .

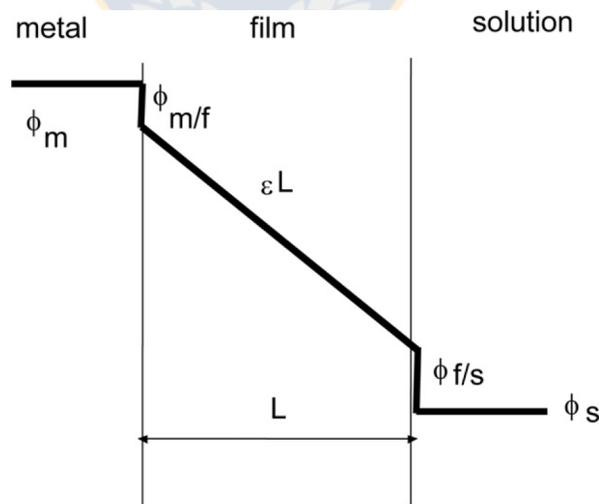


Figura 13: Distribución esquemática de potencial a lo largo de la interfase metal/barrera/solución [20].

- (7) Cambios en los estados de oxidación de los cationes metálicos en la interfaz film/solución no son considerados.

Las ecuaciones presentadas en la Figura 14 (a) implican:

- R1 expresa la desaparición de vacancias catiónicas en la estructura de red del metal. Lo anterior resulta en la formación de  $M_M$  (catión metálico en sitio catiónico) en la estructura de red del óxido y una vacancia  $V_m$  en la estructura de red del metal.
- R2 y R3 representan la generación de intersticios  $M_i^{x+}$  y vacancias de oxígeno  $V_O$ .
- R4 resulta en la formación de una vacancia catiónica y complejos solubles de metal hidratado  $M(H_2O)_n^{x+}$ .
- R5 y R6 representan la aniquilación de intersticios  $M_i^{x+}$  y  $V_O$ , respectivamente.
- R7 representa la disolución química catalizada por ácido del film de óxido, la cual es requerida de forma tal que el film pueda alcanzar el estado estacionario tanto en corriente pasiva<sup>3</sup> como en espesor.
- R8 representa la formación de un desorden de Schottky por el movimiento de un combinación neutra de iones desde sus espacios en la red normales a nuevos sitios en la superficie dejando una combinación de vacancias eléctricamente neutras en el volumen del film de óxido.

La Figura 14 (b) representa la distribución esquemática tanto de vacancias aniónicas (donantes) como la de vacancias catiónicas (receptores) dentro de la barrera partiendo desde la interfaz metal/film hasta la interfaz film/solución.

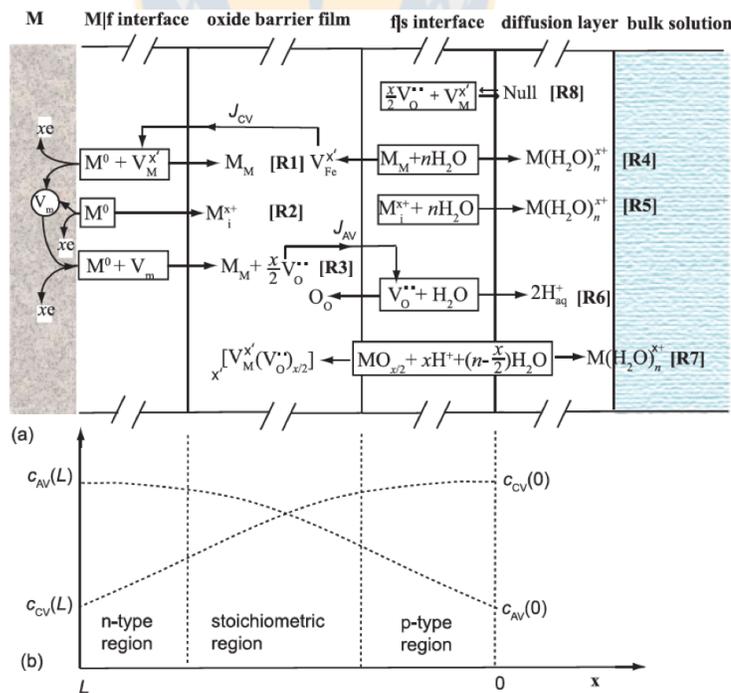


Figura 14: Representación esquemática del modelo de defecto puntual [15].

<sup>3</sup>Se denomina como corriente pasiva o  $i_{pass}$  al valor de densidad de corriente alcanzado en la región pasiva (tramo C-D Figura 10).

## 2.5. Ruptura de la pasividad

La ruptura del film pasivo se sugiere puede tener su origen a partir de los siguientes mecanismos [15, 21, 23]:

- i. Mecanismo de adsorción: Este se basa en las propiedades químicas del film pasivo y la interacción de haluros con él. De acuerdo a éste, eventos de corrosión general o localizada ocurrirán producto de la formación de complejos superficiales debido a la interacción de los cationes metálicos del óxido con los iones haluros. Dichos complejos requerirán de una menor energía de activación para ser transferidos en la solución resultando con ello en la remoción parcial o total del film de óxido pasivo.
- ii. Mecanismo de ruptura: Hace referencia a la ruptura mecánica del film producto de la existencia de tensiones locales elevadas las cuales pueden estar relacionadas con la presencia de impurezas, cambios en la tensión superficial, cambio de volumen que acompañaría el crecimiento del film, cambios químicos en el óxido, hidratación/deshidratación parcial del film y electrostricción<sup>4</sup>. Se sugiere adicionalmente que la presencia de iones haluros agresivos produce un incremento en las tensiones internas del film pasivo.
- iii. Mecanismo de penetración: Involucra el transporte de aniones agresivos hasta la interfaz metal/film donde la disolución activa del sustrato es promovida. El mecanismo en términos generales se basa en la idea de que los aniones, como los haluros, penetran el film de óxido debido a su tamaño relativamente pequeño. La penetración de los haluros adsorbidos se postula que ocurre vía migración iónica asistida por un campo eléctrico alto. La acción localizada de estos aniones tendría lugar en zonas débiles del film como en imperfecciones o inclusiones.
- iv. Modelo de defecto puntual: En términos generales, los haluros compiten con el  $O^{2-}$  en ocupar las vacancias de oxígeno



Donde la ecuación (12) corresponde a la deshidratación de los iones haluro y (13) implica la ocupación de vacancias de oxígeno superficiales por  $X^-$ . La respuesta del sistema a dicha perturbación comprende la iniciación de un proceso en cadena el cual tiene como resultado neto la acumulación de un exceso de vacancias catiónicas a lo largo de la interfaz metal/film, lo cual conducirá a la formación de un vacío permitiendo el desprendimiento de la barrera de óxido del sustrato metálico.

<sup>4</sup>Propiedad de todos los no-conductores eléctricos, o dieléctricos, que se manifiesta como un cambio de forma relativamente leve, o deformación mecánica, bajo la aplicación de un campo eléctrico.

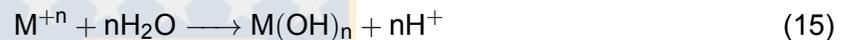
## 2.6. Corrosión localizada

El desarrollo de eventos de corrosión por pitting en estructuras metálicas se caracteriza por ser un fenómeno localizado a raíz de lo cual este se desarrollará bajo una elevada razón entre sus regiones catódicas/anódicas usualmente siendo observado por esta razón un deterioro de carácter severo en las estructuras afectadas.

La ruptura del film pasivo producirá la oxidación en sitios locales de la superficie metálica usualmente siendo el oxígeno el agente oxidante principal. Una vez consumido el reactivo catódico se producirá el desplazamiento de esta reacción hacia la superficie externa donde los electrones serán transportados desde el pit. La disolución anódica de los componentes metálicos se producirá según [23–25]:



De forma subsecuente estos hidrolizarán generando la acidificación de la solución a partir de :



La predominancia de cationes en el pit desencadenará la migración de aniones como el cloruro al interior de este para mantener la electro-neutralidad. La alta concentración de cloruro y el bajo pH al interior mantendrá el pit activo el cual sólo detendrá su crecimiento si es pasivado nuevamente permitiendo que su potencial iguale el de la superficie externa [19, 24]. La Figura 15 ilustra el desarrollo del proceso.

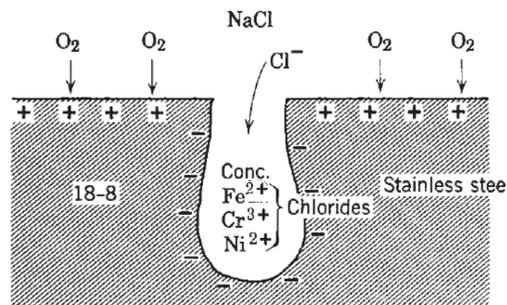


Figura 15: Representación esquemática del crecimiento de un pit [19].

La corrosión por pitting de un metal pasivo sólo puede iniciarse sobre un potencial crítico denominado  $E_{pit}$  con lo cual el potencial de corrosión o  $E_{corr}$  debe superar dicho valor para generar pitting estable en ausencia de un potencial aplicado. La corrosión por hendidura y pitting comparten similitudes siendo esta última considerada por algunos investigadores como un precursor de la corrosión por hendiduras [24].

## 2.7. Aceros inoxidables

Los aceros inoxidables son un conjunto de aleaciones ferrosas con propiedades anticorrosivas producto de la existencia de un delgado film sobre su superficie. Un amplio abanico de estos han sido desarrollados para aplicaciones en distintos medios. En términos generales existen cinco clases de aceros inoxidables designados en cada categoría de acuerdo a su estructura cristalográfica y cada una de éstas comprende una variedad de aleaciones algo distintas entre sí pero que finalmente poseen propiedades físicas, magnéticas y anticorrosivas similares.

- Martensítico
- Ferrítico
- Austenítico
- Endurecidos por precipitación
- Dúplex

La Tabla 5 presenta la composición del conjunto de aleaciones empleadas para este estudio.

Tabla 5: Tipos y composición de aceros inoxidables [26–28].

AISI	Clase	Cr (%)	Ni (%)	C (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Si (%)	Mo (%)	N (%)
2507	Dúplex	25	7	0,02	0,5	0,003	0,001	0,3	4	0,27
2205	Dúplex	22,1	5,6	0,02	1,45	0,025	0,001	0,45	3,1	0,18
316L	Austenítico	16,0-18,0	10,0-14,0	0,03	2	0,045	0,03	0,75	2,0-3,0	0,1

A partir de la composición de cada aleación es posible estimar su eventual desempeño anticorrosivo en base al criterio  $PRE_N$  según [19, 24]:

$$PRE_N = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N \quad (16)$$

En relación a esto, el criterio señala que potenciales cada vez más elevados serán requeridos para dar inicio al desarrollo de pits en aleaciones a medida que el valor  $PRE_N$  de éstas crece por lo que es considerado como un parámetro relevante para el diseño de por ejemplo estructuras sometidas a condiciones marinas [24].

## 2.8. Probabilidad de corrosión por pitting

Respecto a la ocurrencia del fenómeno de pitting en electrowinning el problema puede ser analizado en su base de forma análoga a la corrosión de cañerías sometidas a condiciones marinas a través de la siguiente metodología [4, 24] :

- Determinación de la temperatura superficial de la estructura.
- Determinación de la solubilidad máxima de NaCl a la temperatura de la superficie.
- Determinación del potencial crítico de pitting  $E_{pit}$  a una concentración de cloruro particular.
- Determinación de la probabilidad de corrosión por pitting empleando el valor determinado de  $E_{pit}$ .

La determinación de la solubilidad máxima de NaCl en solución a la temperatura superficial estimada puede ser calculada a través de la ecuación (17) donde  $\vartheta$  corresponde a la temperatura en [°C] y  $\xi_S^*$  a la solubilidad en [g NaCl/100 g H<sub>2</sub>O].

$$\xi_S^* = \frac{35,335 - 0,22947 \vartheta}{1 - 0,0069059 \vartheta} \quad (17)$$

Esta ecuación, propuesta por Langer y Offermann [29] y representada en forma gráfica a través de la Figura 16 presenta la curva real<sup>5</sup> de solubilidad.

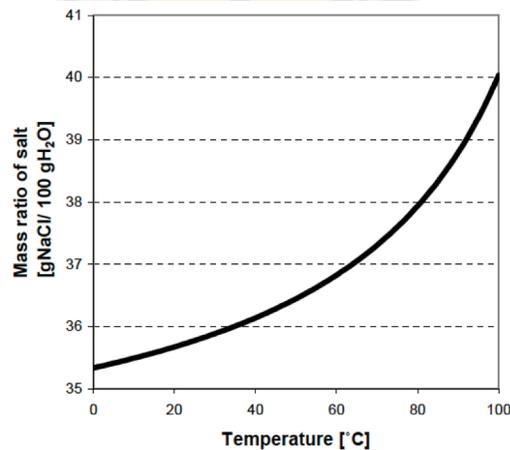


Figura 16: Curva de solubilidad NaCl [24].

<sup>5</sup>Se nombra como real ya que es realizada bajo el supuesto de que es independiente de la calidad de NaCl empleado dentro de límites razonables.

Una vez determinado el potencial crítico de pitting  $E_{pit}$  este es comparado con la capacidad oxidante del ambiente. A partir de información proporcionada por Antucoya se asumirá que el potencial rédox de la neblina ácida se encontrará dentro del rango de potencial del electrolito el cual sera de capacidad oxidante alta de entre 200 a 550 mV respecto al electrodo de Ag/AgCl en relación a los rangos de potencial presentados en la Tabla 6. Respecto a este último punto es importante señalar que dentro de la operación de electrowinning este rango de potencial es considerado como normal.

Tabla 6: Capacidad oxidante para diferentes rangos de potencial respecto al electrodo de Ag/AgCl [4].

Rango de Potencial [mV]	Capacidad Oxidante
-300 a 0	Muy bajo
-150 a 150	Bajo
0 a 300	Normal
200 a 550	Alto
550 a 900	Extremadamente Alto

La Tabla 7 presenta la relación entre la capacidad oxidante del medio con la probabilidad de corrosión por pitting y entrega el valor cuantitativo para la probabilidad de ocurrencia de éste como un número entero entre 0 y 100 en una escala lineal.

Tabla 7: Probabilidad de corrosión por pitting debido a la capacidad oxidante del medio y el potencial crítico de pitting [4].

Capacidad Oxidante	Probabilidad 100 %	Probabilidad 100-0 %	Probabilidad 0 %
Muy bajo	$E_{pit} < -300 \text{ mV}$	$-300 \text{ mV} < E_{pit} < 0 \text{ mV}$	$E_{pit} > 0 \text{ mV}$
Bajo	$E_{pit} < -150 \text{ mV}$	$-150 \text{ mV} < E_{pit} < 150 \text{ mV}$	$E_{pit} > 150 \text{ mV}$
Normal	$E_{pit} < 0 \text{ mV}$	$0 \text{ mV} < E_{pit} < 300 \text{ mV}$	$E_{pit} > 300 \text{ mV}$
Alto	$E_{pit} < 200 \text{ mV}$	$200 \text{ mV} < E_{pit} < 550 \text{ mV}$	$E_{pit} > 550 \text{ mV}$
Extremadamente Alto	$E_{pit} < 500 \text{ mV}$	$500 \text{ mV} < E_{pit} < 900 \text{ mV}$	$E_{pit} > 900 \text{ mV}$

En función de la Tabla 7 la probabilidad de corrosión en electrowinning para una capacidad oxidante alta es definida a partir de:

$$P_{pit} = 100 \left( 1 - \frac{E_{pit} - 200}{350} \right) \quad (18)$$

Al comparar el valor de  $E_{pit}$  con el valor de capacidad oxidante de la Tabla 7 es posible medir de forma cuantitativa la probabilidad de corrosión por pitting a partir del valor obtenido a través de la ecuación (18).

### 3. Desarrollo experimental

La presente sección detalla el conjunto de pruebas realizadas para el desarrollo del estudio. Para efectos prácticos las siguientes secciones se referirán a dichas pruebas a partir de su letra designada. El conjunto de pruebas definido para el estudio considera:

- A) Análisis de la respuesta corrosiva dada una etapa previa de pasivación en muestras de acero AISI 316L por voltametría lineal.
- B) Estudio del efecto de la concentración de cloruro en medio ácido y neutro respecto al potencial crítico de pitting  $E_{pit}$  en muestras de acero AISI 316L.
- C) Análisis electroquímico por voltametría cíclica de la posible formación de complejos en el rango de potencial catódico.
- D) Evaluación comparativa de cuatro aleaciones ferrosas respecto de su desempeño frente a la corrosión bajo condiciones simuladas.
- E) Estudio comparativo de cuatro aleaciones ferrosas mediante un test de inmersión diseñado.
- F) Análisis de cronoamperometías para muestras de acero AISI 316L inmersas en pasta<sup>6</sup>.

#### 3.1. Prueba A

Previo al desarrollo de las pruebas, los electrodos de acero AISI 316L en condición superficial especular (representados a través de la Figura 17) fueron tratados en ácido nítrico al 35 % durante 45 minutos a 21°C, según lo establecido por la norma ASTM-A-967<sup>7</sup>. Posterior a esto el conjunto de pruebas fue realizado a 45°C a partir de soluciones de 150 g/L de ácido sulfúrico y concentraciones de cloruro de 0, 150 y 9000 ppm, respectivamente, empleando para esto un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un electrodo auxiliar de platino. El potencial de circuito abierto fue monitoreado durante 30 minutos por cada prueba para posteriormente dar inicio a la voltametría lineal desde el último potencial de abandono registrado hasta un valor aproximado de 1,07 V respecto al electrodo de Ag/AgCl fijando para esto la velocidad de barrido en  $0,1 \frac{mV}{s}$ . Adicionalmente y con el propósito de analizar el efecto de la agitación y de la etapa previa de pasivado del material, la condición de 9000 ppm de cloruro fue probada: (a) sin pasivar y con agitación (b) pasivada y con agitación (c) pasivada y sin agitación.

<sup>6</sup>La utilización de la pasta tiene como objetivo simular el efecto del fenómeno evaporativo propuesto.

<sup>7</sup>Especificación estandar para los tratamientos de pasivación química para piezas de acero inoxidable [30].

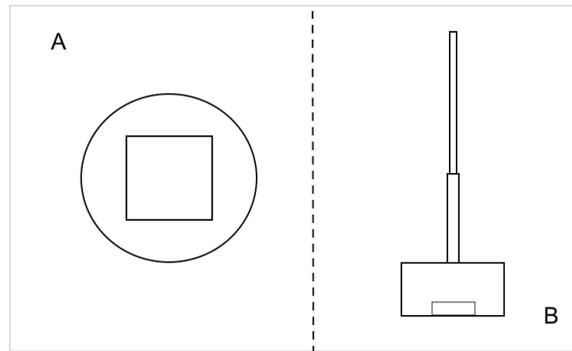


Figura 17: Representación esquemática de electrodos de acero AISI 316L.

El equipamiento, materiales y reactivos empleados para la prueba consistió de :

- Celda electrolítica de vidrio de doble camisa de 100 ml (1)
- Baño termostático marca Grant (2)
- Plancha calefactora con agitación marca IKA, modelo C-MAG HS 7 (3)
- Papel abrasivo de SiC N° 80, 120, 240, 320, 400, 600 y 1000
- Pulidora marca Struers, modelo Labopol-5
- Alúmina en suspensión como agente abrasivo
- Electrodo de acero AISI 316L de 1 cm<sup>2</sup>(4), electrodo de alambre de platino de 0.6 mm de diámetro(5), electrodo de referencia de Ag/AgCl 3.5M marca Hanna Instruments(6)
- Cables y conectores
- Software VoltaMaster 4.0 (7)
- Potenciostato marca RADIOMETER COPENHAGEN, modelo PGZ 402 (8)
- Ácido sulfúrico al 95 – 97 %, grado pro análisis, cloruro de sodio pro análisis
- Material de laboratorio (matraces, pipetas, termómetro, etc.)

El montaje experimental queda ilustrado a través de la Figura 18.

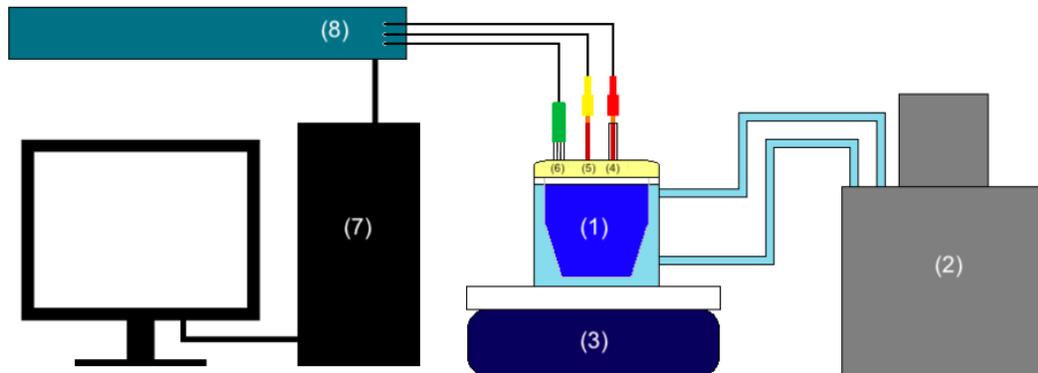


Figura 18: Ilustración montaje experimental.

### 3.2. Prueba B

El conjunto de pruebas realizado para la determinación del potencial crítico de pitting  $E_{pit}$  se llevó a cabo en base a dos tipos de soluciones que serán definidas como A y B, la primera con un contenido de ácido sulfúrico de 150 g/L y la segunda en medio neutro. Los contenidos de cloruro para el set de pruebas A fue de 1 M, 0,8 M, 0,6 M y 0,254 M, mientras que para B los contenidos de cloruro fueron de 1 M, 0,254 M y 0,00423 M. Las muestras empleadas de acero AISI 316L fueron preparadas como probetas circulares de área expuesta de 1 cm<sup>2</sup> según lo ilustrado en la Figura 19 y montadas en la celda presentada por la Figura 20 en la condición en que fueron recibidas (Figura 21) posterior a una limpieza de éstas con acetona. Las pruebas fueron realizadas a 21°C empleando un electrodo referencia de Ag/AgCl y un electrodo auxiliar de platino sin agitación. El potencial de circuito abierto fue monitoreado durante 30 minutos por cada prueba para posteriormente dar inicio a la voltametría lineal desde el último potencial de abandono registrado hasta un valor aproximado de 800 mV respecto al electrodo de Ag/AgCl fijando para esto la velocidad de barrido en 0,1  $\frac{mV}{s}$ . Adicionalmente para el caso del set de pruebas A, previo al inicio de cada voltametría se realizó una cronoamperometría durante 45 minutos a 200 mV respecto al electrodo de Ag/AgCl salvo para la primera voltametría de cada una de las condiciones empleando para esto el mismo electrodo en cada una de ellas. El conjunto de pruebas fue realizado en triplicado (exceptuando la prueba a 9000 ppm en condición A y a 150 ppm en condición B las cuales fueron realizadas en duplicado) para cada una de las concentraciones estudiadas, definiendo el potencial crítico de pitting como el mínimo valor de potencial sobre el cual sólo es posible observar un marcado aumento de la corriente, estableciendo para esto un valor de 100  $\mu A/cm^2$  como valor de densidad de corriente característico [4, 24, 31].

El equipamiento, materiales y reactivos empleados para la prueba consistió de :

- Celda electrolítica cilíndrica de 100 ml (1)
- Electrodo de acero AISI 316L de  $1 \text{ cm}^2$  (2), electrodo de alambre de platino de 0.6 mm de diámetro (3), electrodo de referencia de Ag/AgCl 3.5M marca Hanna Instruments (4)
- Cables y conectores
- Software VoltaMaster 4.0
- Potenciostato marca RADIOMETER COPENHAGEN, modelo PGZ 402
- Ácido sulfúrico al 95 – 97 %, grado pro análisis, cloruro de sodio pro análisis
- Material de laboratorio (matraces, pipetas, termómetro, etc.)

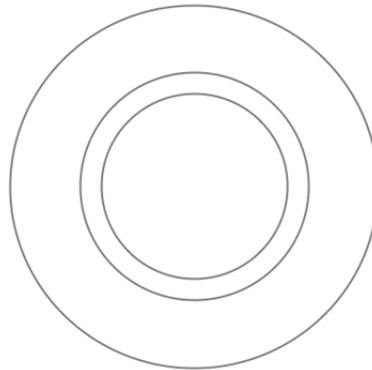


Figura 19: Probeta circular.

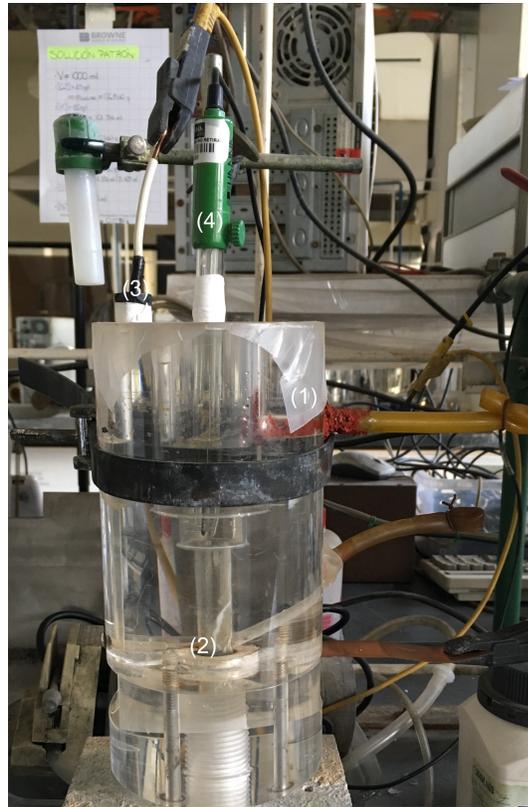


Figura 20: Montaje de celda prueba B.



Figura 21: Micrografía con aumento x200 de la condición superficial representativa de los electrodo de acero AISI 316L empleados para la prueba B.

### 3.3. Prueba C

Para el conjunto de pruebas se empleó un electrodo de acero AISI 316L representado por la Figura 17 inmerso en una solución a 45°C y montado según lo ilustrado por la Figura 18. La voltametría cíclica fue realizada a una velocidad de barrido de  $0,5 \frac{mV}{s}$  en un rango de potencial entre -100 a 400 mV respecto al electrodo de Ag/AgCl en un total de tres ciclos a 100 rpm salvo las pruebas Neblina B.2 y Neblina C que se mantuvieron sin agitación durante su desarrollo.

La Tabla 8 presenta el detalle de la composición de las soluciones empleadas las cuales fueron definidas a partir de los resultados obtenidos de experiencias de laboratorio previas realizadas para Basf.Chile y datos de planta proporcionados por Antucoya.

Tabla 8: Resumen composiciones prueba C.

Solución	Cu [g/L]	Cl [ppm]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [g/L]	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [g/L]
Control	0	44	1,2	0
Neblina B	0,236	44	1,2	0
Neblina C	0,236	0	1,2	0
Electrolito	51,1	44	156,4	3,65

El equipamiento, materiales y reactivos empleados para la prueba consistió de :

- Celda electrolítica de vidrio de doble camisa de 100 ml (1)
- Baño termostático marca Grant (2)
- Plancha calefactora con agitación marca IKA, modelo C-MAG HS 7 (3)
- Electrodo de acero AISI 316L de 1 cm<sup>2</sup>(4), Electrodo de alambre de platino de 0.6 mm de diámetro(5), Electrodo de referencia de Ag/AgCl 3.5M marca Hanna Instruments(6)
- Cables y conectores
- Software VoltaMaster 4.0 (7)
- Potenciostato marca RADIOMETER COPENHAGEN, modelo PGZ 402 (8)
- Ácido sulfúrico al 95 – 97 %, grado pro análisis, Cloruro de sodio pro análisis, Sulfato de cobre pentahidratado grado técnico
- Material de laboratorio (matraces, pipetas, termómetro, etc.)

### 3.4. Prueba D

El set de prueba D fue desarrollado con el propósito de simular el fenómeno evaporativo propuesto y la formación de acreciones en la superficie de los cátodos en función de las observaciones realizadas en terreno en la nave de electrowinning de Antucoya (Figura 56-58 Anexo). Para el desarrollo de la prueba se identificaron las muestras en base a la codificación presentada en la Figura 22 con lo cual posteriormente se procedió a masar cada muestra determinando con esto los valores presentados en la Tabla 9. Una vez terminado esto se realizó la debida inspección visual de las muestras y se guardó un registro fotográfico de ellas antes de ser depositadas dentro del contenedor según lo detallado en la Figura 23 a una temperatura fija de 60°C.

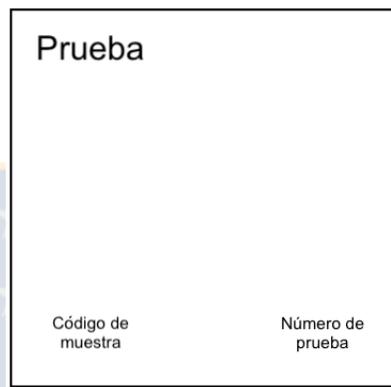


Figura 22: Ilustración del sistema de codificación empleado en las muestras de acero.

Para la preparación de la mezcla se masó sulfato de cobre molido en conjunto con sulfato férrico y se procedió a mezclar con solución hasta generar una pasta relativamente espesa. La composición específica de cada mezcla se detalla en la Tabla 10.

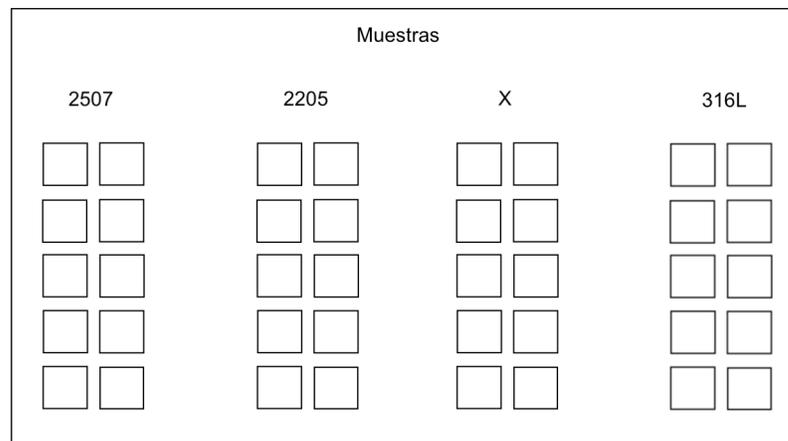


Figura 23: Representación esquemática del montaje de la prueba D.

Tabla 9: Masa inicial muestras de acero prueba D.

Muestra $m_i$	Dúplex 2507		Dúplex 2205		Dúplex X		AISI 316L	
	A	B	A	B	A	B	A	B
1	9,386	9,478	9,549	9,655	9,318	9,357	10,143	10,354
2	9,371	9,591	9,62	9,639	9,342	9,374	10,013	10,287
3	9,497	9,439	9,625	9,647	9,273	9,319	10,302	10,341
4	9,502	9,417	9,638	9,623	9,396	9,43	10,067	10,259
5	9,454	9,385	9,555	9,52	9,362	9,335	10,005	10,162
6	9,527	9,495	9,581	9,581	9,385	9,379	10,017	10,318
7	9,439	9,501	9,565	9,553	9,366	9,345	10,27	10,13
8	9,439	9,447	9,455	9,52	9,332	9,408	10,125	10,291
9	9,484	9,572	9,593	9,672	9,339	9,355	10,328	10,146
10	9,631	9,519	9,599	9,669	9,359	9,368	10,331	10,052

Tabla 10: Composición pasta.

Solución	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ [g]	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [g]	pH	$\text{Cl}^-$ [ppm]	$\text{NO}_3^-$ [ppm]
A	35,86	3,538	1,33	4	-
B	35,86	3,538	1,33	4	4

El equipamiento, materiales y reactivos empleados para la prueba consistió de :

- Contenedor de vidrio con tapa marca Pyrex de 2L
- Estufa
- Muestras de acero AISI 316L, dúplex 2205, dúplex 2507 y dúplex X<sup>8</sup> de 2x2 cm
- Electrodo de pH HI11310 marca Hanna Instruments
- Ácido sulfúrico al 95 – 97 %, grado pro análisis, cloruro de sodio grado pro análisis, sulfato de cobre pentahidratado grado técnico, sulfato férrico grado pro análisis, nitrato de potasio grado técnico
- Material de laboratorio (matraces, pipetas, termómetro, etc.)

<sup>8</sup>Entre las muestras proporcionadas por Antucoya para la realización del proyecto las especificaciones de la muestra X no fueron proporcionadas.

### 3.5. Prueba E

El desarrollo de la prueba se llevó a cabo en un vaso de precipitado a temperatura ambiente, donde las muestras, representadas a través de la Figura 24, se mantuvieron inmersas en una solución neutra de concentración 1M de cloruro durante 25 días. La Tabla 11 presenta los valores iniciales de masa de cada una de las muestras.

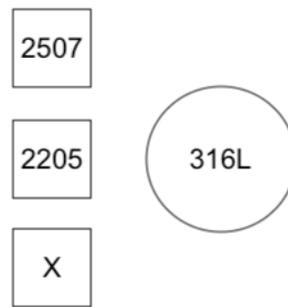


Figura 24: Ilustración conjunto de muestras prueba E.

Tabla 11: Masa inicial muestras prueba E.

$m_i$	Dúplex 2507	Dúplex 2205	Dúplex X	AISI 316L
Inicial	2,4138	2,53	2,349	12,667

El equipamiento, materiales y reactivos empleados para la prueba consistió de :

- Vaso de precipitado 500mL
- Muestras de acero AISI 316L, dúplex 2205, dúplex 2507 y dúplex X
- Cloruro de sodio grado pro análisis
- Material de laboratorio (matraces, pipetas, termómetro, etc.)

### 3.6. Prueba F

El set de pruebas F fue realizado dentro de una celda expuesta al ambiente a partir de muestras de acero AISI 316L, representadas a través de la Figura 22 e inmersas en pasta cubriendo un total de 2 cm<sup>2</sup> de su superficie. El montaje fue realizado según lo descrito a través de la Figura 18 y la pasta fue preparada según la composición detallada en Tabla 10. En total, el set fue dividido en 3 pruebas P1, P2 y P3 la primera realizada a 21°C y las demás a 60°C donde adicionalmente para éstas el potencial de abandono fue monitoreado durante 30 minutos. La cronoamperometría fue realizada a un potencial de -100 mV respecto al electrodo de Ag/AgCl durante un periodo de dos horas. El detalle del conjunto de pruebas realizado se resume en la Tabla 12:

Tabla 12: Resumen condiciones experimentales prueba F.

Prueba	T [°C]	pH	Cl <sup>-</sup> [ppm]
P1	21	1,33	4
P2	60	1,33	4
P3	60	1,33	30

El equipamiento, materiales y reactivos empleados para la prueba consistió de :

- Celda electrolítica de vidrio de doble camisa de 100 ml (1)
- Baño termostático marca Grant (2)
- Plancha calefactora con agitación marca IKA, modelo C-MAG HS 7 (3)
- Electrodo de pH HI11310 marca Hanna Instruments
- Electrodo de acero AISI 316L(4), electrodo de alambre de platino de 0.6 mm de diámetro(5), electrodo de referencia de Ag/AgCl 3.5M marca Hanna Instruments(6)
- Cables y conectores
- Software VoltaMaster 4.0 (7)
- Potenciostato marca RADIOMETER COPENHAGEN, modelo PGZ 402 (8)
- Ácido sulfúrico al 95 – 97 %, grado pro análisis, cloruro de sodio grado pro análisis, sulfato de cobre pentahidratado grado técnico, sulfato férrico grado pro análisis
- Material de laboratorio (matraces, pipetas, termómetro, etc.)

## 4. Resultados y Discusiones

### 4.1. Prueba A

Respecto a la Figura 25 en esta sólo es posible observar la oxidación del agua la cual corresponde al incremento de densidad de corriente alcanzado aproximadamente a los 1 V respecto al electrodo de Ag/AgCl de forma prácticamente idéntica para las tres soluciones. En relación a la condición superficial posterior a cada prueba los electrodos se mantuvieron en condición similar a la inicial representada por la Figura 26 con lo cual es posible determinar que bajo esta condición la etapa de pasivado fue efectiva. La Figura 27 presenta tres condiciones distintas para (a) se observó un crecimiento ininterrumpido de la densidad de corriente con la ocurrencia de corrosión uniforme como es ilustrado por la Figura 28 posiblemente debido a la oxidación de hierro libre y de cromo desde su superficie lo cual mantiene concordancia con el hecho de no contar con una etapa de pasivado previa. La condición (b) por otro lado desarrolló corrosión localizada en sus bordes (Figura 29) posiblemente al entrar en un estado metaestable producto de una etapa de pasivado deficiente exhibiendo un comportamiento similar al de muestras sin pasivar en relación a lo determinado por la ecuación (20) propiciado probablemente por el efecto de la agitación en el sistema. Por ultimo en (c) sólo es posible observar la evolución de oxígeno evidenciando una etapa de pasivado efectiva sin efecto sobre su superficie (ver Figura 26).

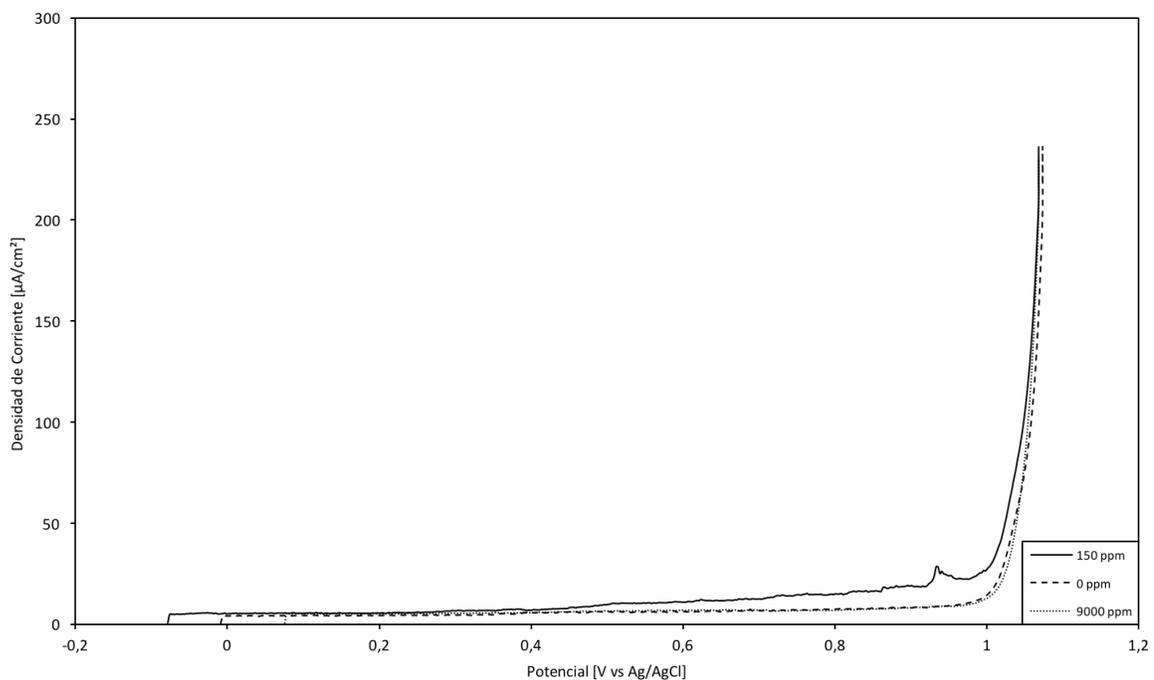


Figura 25: Curvas obtenidas por voltametría lineal para muestras pasivadas e inmersas en soluciones con contenidos de cloruro de 0 ppm, 150 ppm y 9000 ppm, sin agitación.

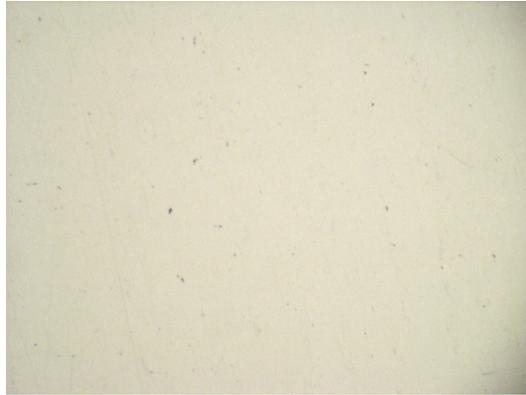


Figura 26: Micrografía con aumento x200 electrodo AISI 316L en condición superficial especular.

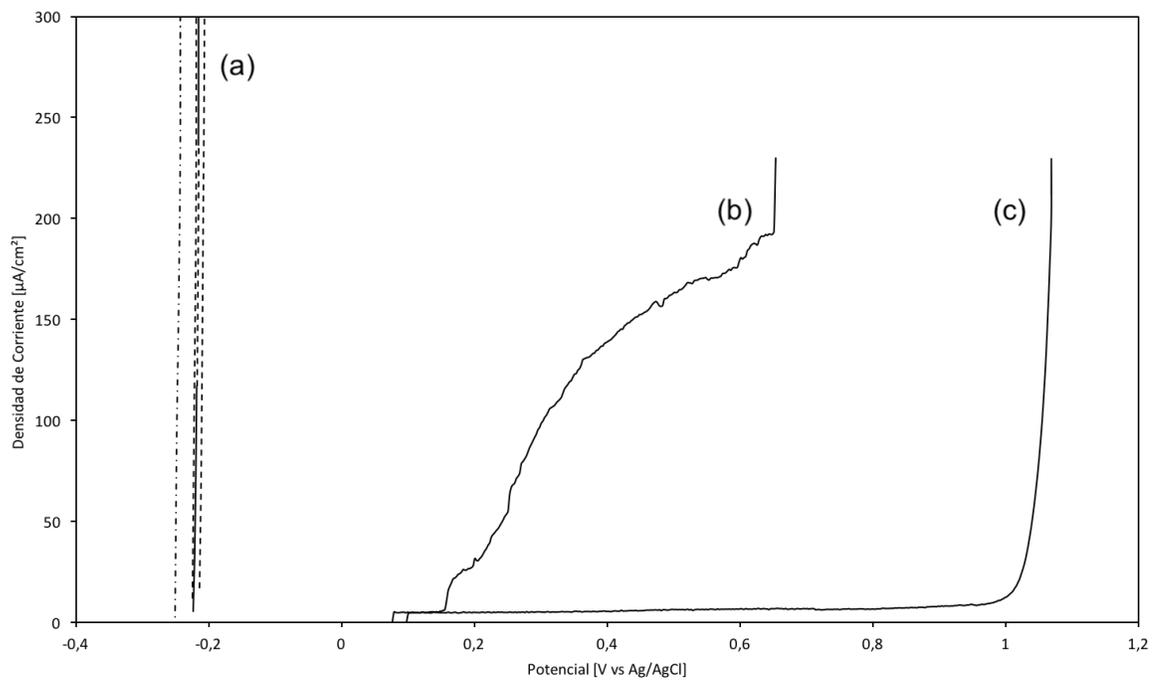


Figura 27: Curvas obtenidas por voltametría lineal para muestras inmersas en soluciones con contenidos de cloruro de 9000 ppm : (a) sin pasivar y con agitación (b) pasivadas y con agitación (c) pasivadas y sin agitación.



Figura 28: Micrografía con aumento x200 de electrodo AISI 316L afectado por corrosión generalizada.



Figura 29: Micrografía con aumento x200 electrodo AISI 316L afectado por corrosión localizada.

## 4.2. Prueba B

- Condición A (150 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Cl<sup>-</sup>)

En relación a la Figura 30 tanto para la primera prueba como para su duplicado (omitido por fines prácticos) se observa una evolución bastante irregular en relación a la densidad de corriente posiblemente debido a la pobre condición superficial (Figura 21) a la cual se encontraba el electrodo, lo que permitió probablemente la oxidación de hierro y cromo de su superficie. La condición superficial posterior a la prueba es ilustrada por la Figura 31, en ella es posible observar una superficie suave en comparación a la condición inicial con una clara pérdida de material.

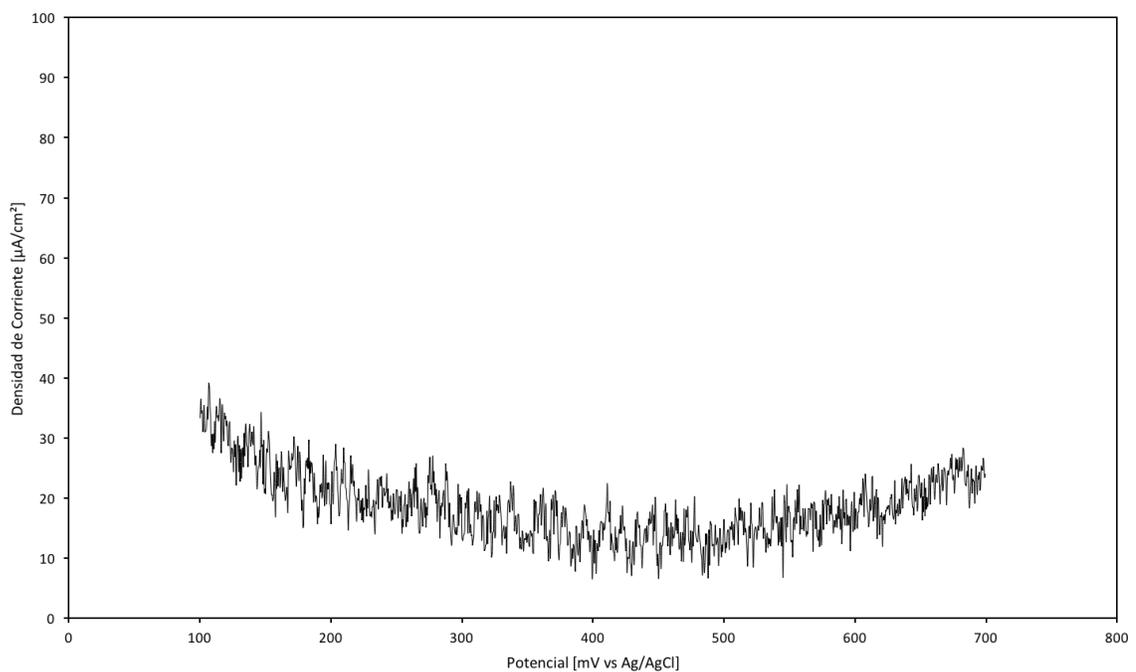


Figura 30: Curva de polarización anódica para muestra de acero AISI 316L inmersa en solución ácida con contenido de cloruro de 9000 ppm.

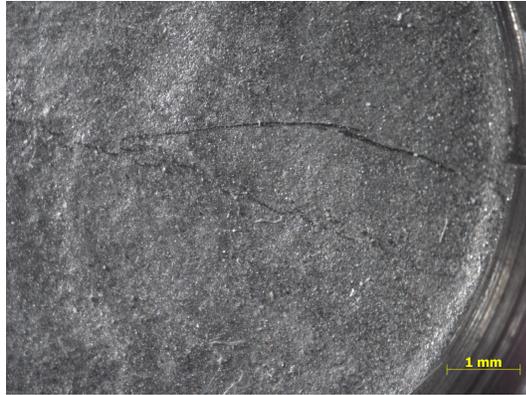


Figura 31: Micrografía realizada a muestra de acero AISI316L empleada para condición A a 9000 ppm de cloruro.

La Figura 32 por otro lado presenta un comportamiento estable con un valor de densidad de corriente bajo a lo largo del tiempo. Una vez finalizada la prueba la condición superficial de la muestra se mantuvo de forma prácticamente idéntica a la inicial posiblemente debido a una mejor condición superficial que en el caso anterior.

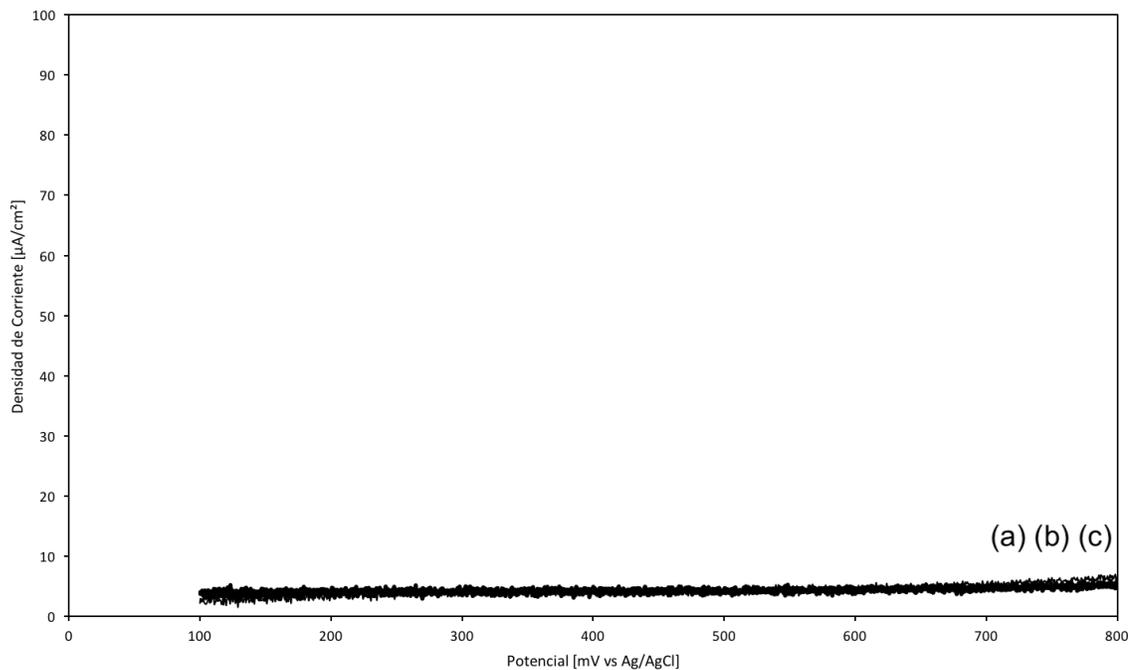


Figura 32: Curva de polarización anódica para muestra de acero AISI 316L inmersa en solución ácida con contenido de cloruro de 21271 ppm: (a) original (b) duplicado (c) triplicado.

Las curvas de polarización obtenidas en triplicado para concentración de cloruro de 28362 ppm (Figura 33) presentan diferencias significativas entre la primera prueba y el triplicado en relación a la densidad de corriente observando en la superficie de la muestra una vez terminadas las pruebas la presencia de cavidades pequeñas y de superficie suave lo cual podría indicar el desarrollo de pits incipientes acompañado con pérdida de material según lo representado por la Figura 34.

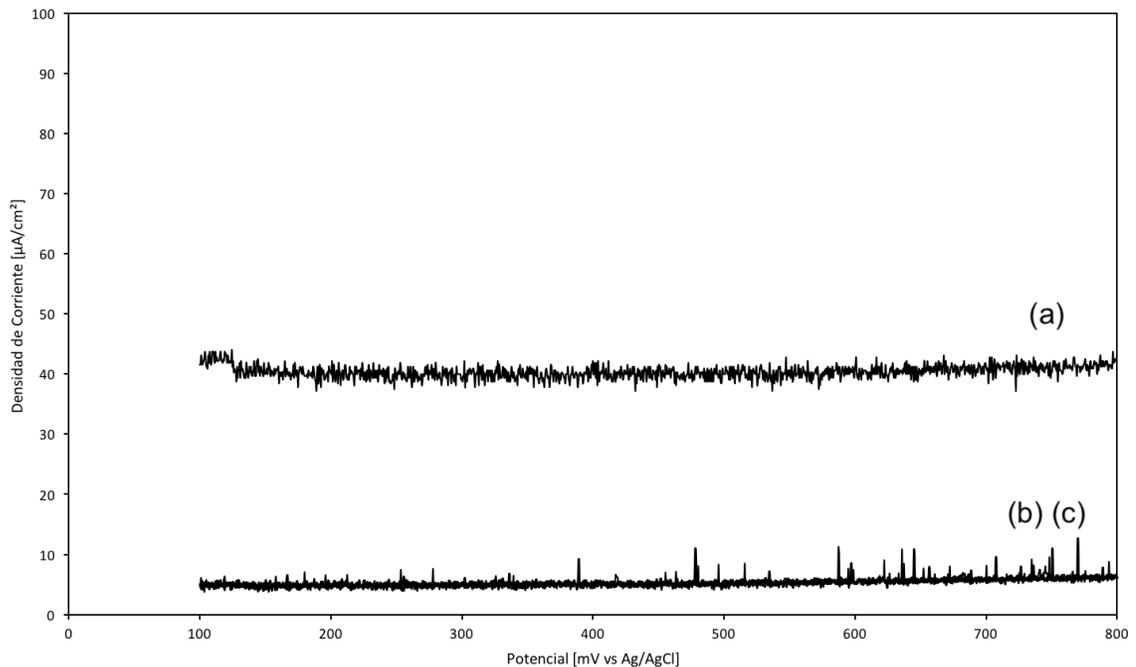


Figura 33: Curva de polarización anódica para muestra de acero AISI 316L inmersa en solución ácida con contenido de cloruro de 28362 ppm: (a) original (b) duplicado (c) triplicado.



Figura 34: Micrografía realizada a muestra de acero AISI316L empleada para condición A a 28362 ppm de cloruro.

Por ultimo a partir de las curvas de polarización obtenidas para concentración de cloruro de 35453 ppm (Figura 35) es posible observar un aumento abrupto y sostenido en la densidad de corriente para cada una de las pruebas observando un claro desplazamiento de éstas en sentido anódico posiblemente debido al efecto de la cronoamperometría y de los productos de corrosión formados sobre su superficie. Una vez finalizado el conjunto de pruebas la condición superficial de la muestra evidenció el desarrollo de pitting según lo observado a través de la Figura 36 nuevamente con perdida evidente de material.

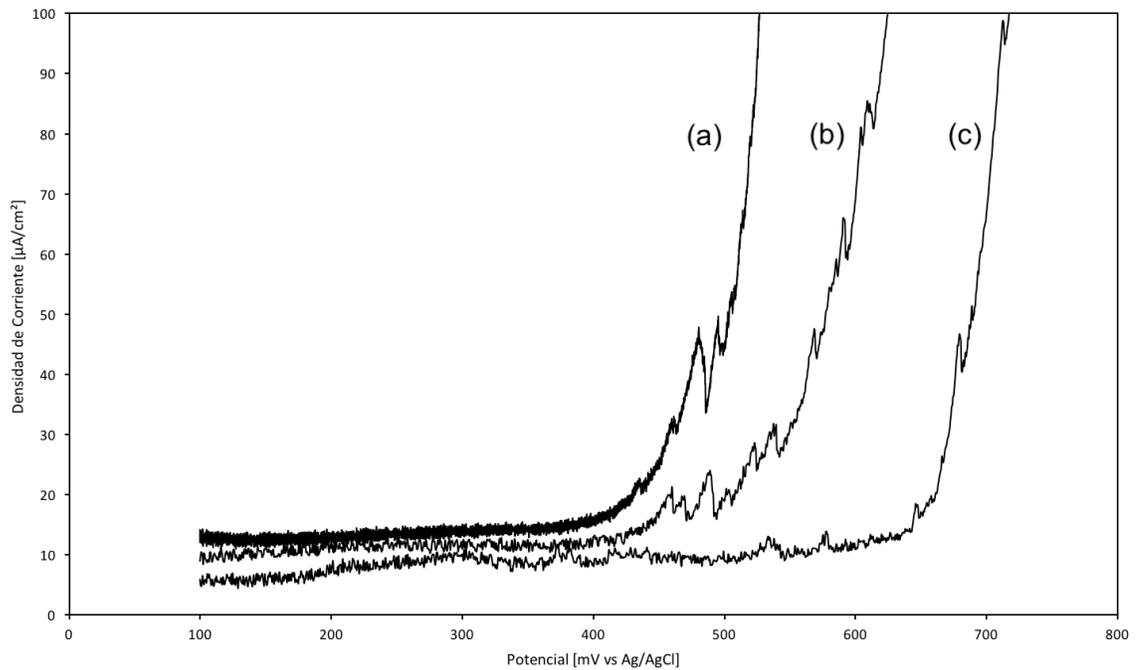


Figura 35: Curva de polarización anódica para muestra de acero AISI 316L inmersa en solución ácida con contenido de cloruro de 35453 ppm: (a) original (b) duplicado (c) triplicado.



Figura 36: Micrografía realizada a muestra de acero AISI316L empleada para condición A a 35453 ppm de cloruro.

En relación a estos resultados la evidencia parece indicar que en medio ácido extremadamente alto y ante una mala condición superficial el fenómeno de disolución parece primar por sobre el de corrosión por pitting que si bien claramente ocurre como es evidenciado en las Figuras 34 y 36 los pits formados son relativamente deformes, poco profundos y de superficie suave. Por otro lado, en relación al desplazamiento de los saltos de densidad de corriente en sentido anódico y a la disminución observada de esta en la región pasiva para los duplicados y triplicados resulta razonable atribuir dicho efecto a un posible enriquecimiento de cromo de forma selectiva en el film pasivo en concordancia a la literatura [15].

■ Condición B ( $\text{Cl}^-$ )

La Figura 40 resume el conjunto de curvas obtenidas a partir de las Figuras 37, 38 y 39. A partir de esta es posible observar un incremento abrupto en la densidad de corriente para cada una de las condiciones experimentales probadas lo cual esta asociado además al desarrollo de corrosión localizada como puede ser evidenciado a través de las Figura 41, 42 y 43 para las condiciones de 150 ppm, 9000 ppm y 35453 ppm de cloruro respectivamente. En relación a estos resultados los valores determinados para  $E_{\text{pit}}$  son concordantes con los determinados por otros investigadores [4, 24] obteniendo en general un desplazando hacia abajo de la curva representada por la ecuación (20) posiblemente debido a la condición superficial de las muestras (Figura 21).

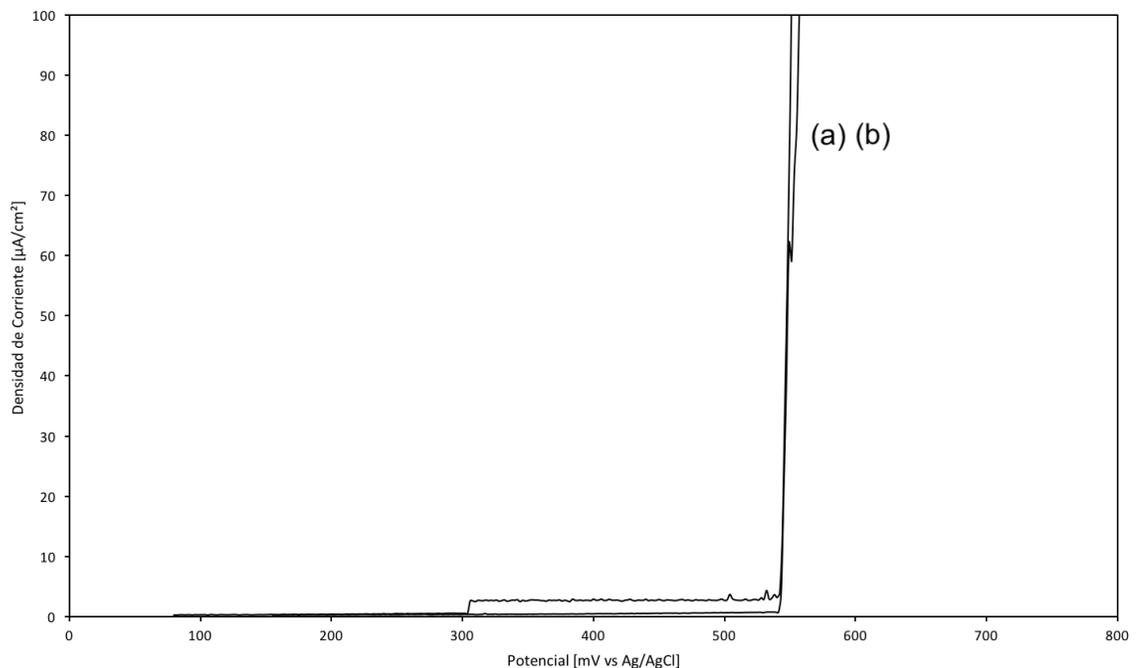


Figura 37: Curva de polarización anódica para muestra de acero AISI 316L inmersa en solución neutra con contenido de cloruro de 150 ppm: (a) original (b) duplicado.

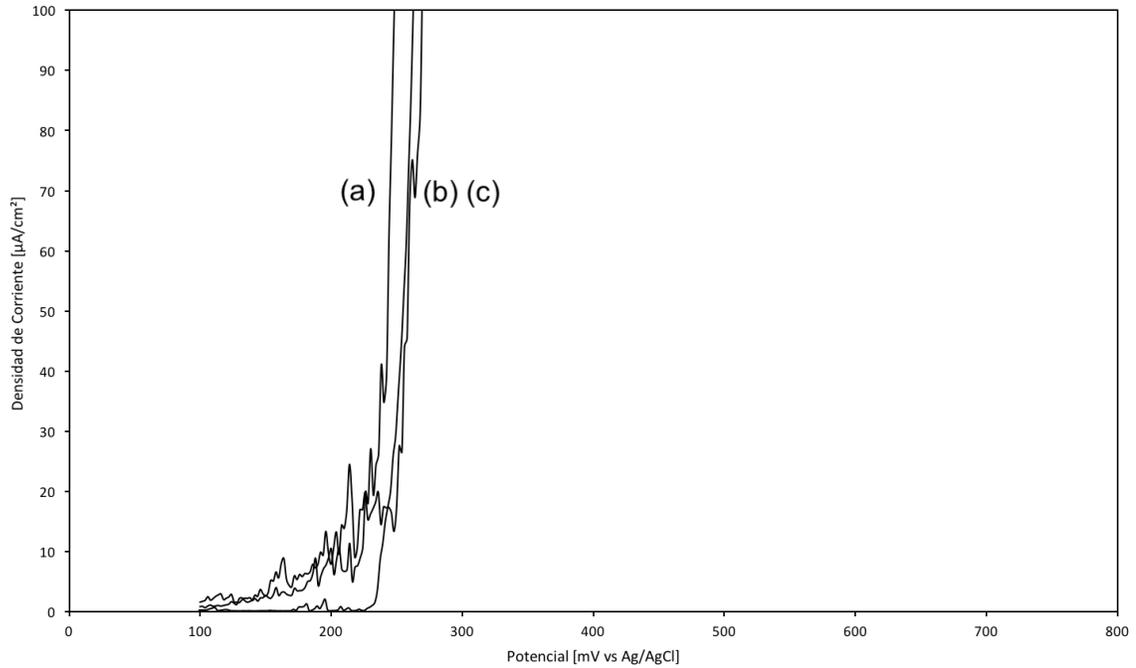


Figura 38: Curva de polarización anódica para muestra de acero AISI 316L inmersa en solución neutra con contenido de cloruro de 9000 ppm: (a) original (b) duplicado (c) triplicado.

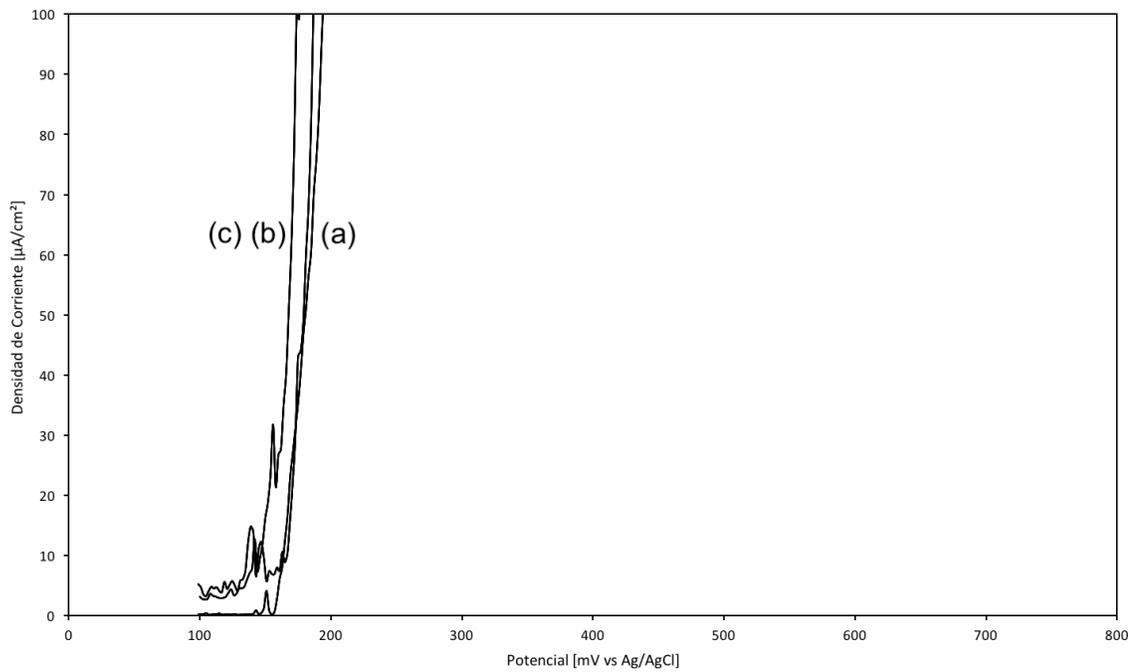


Figura 39: Curva de polarización anódica para muestra de acero AISI 316L inmersa en solución neutra con contenido de cloruro de 35453 ppm: (a) original (b) duplicado (c) triplicado.

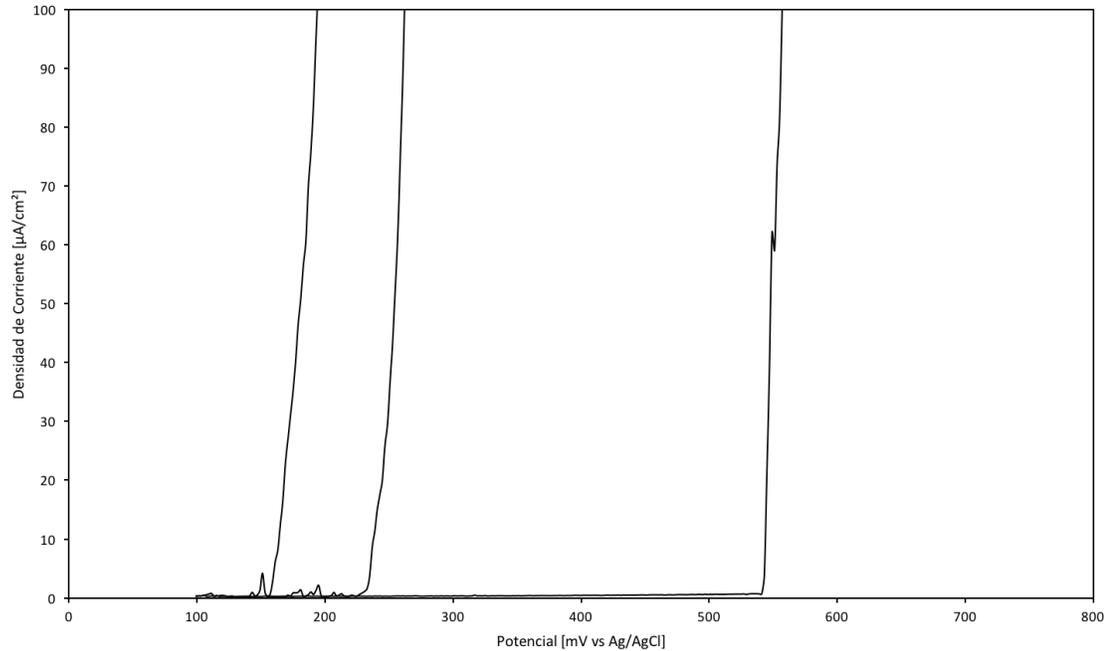


Figura 40: Resumen del conjunto de curvas obtenidas por polarización anódica para muestras de acero AISI 316L inmersas en solución neutra con contenido de cloruro variable.

La Tabla 13 presenta un resumen de los potenciales críticos de pitting en función de la concentración de cloruro obtenidos a partir del conjunto de curvas presentadas por la Figura 40.

Tabla 13: Resumen resultados.

Concentración $\text{Cl}^-$ [M]	$E_{\text{pit}}$ [mV vs Ag/AgCl]
0,00423	541
0,254	231
1	155



Figura 41: Micrografía realizada a muestra de acero AISI316L empleada para condición B a 150 ppm de cloruro.

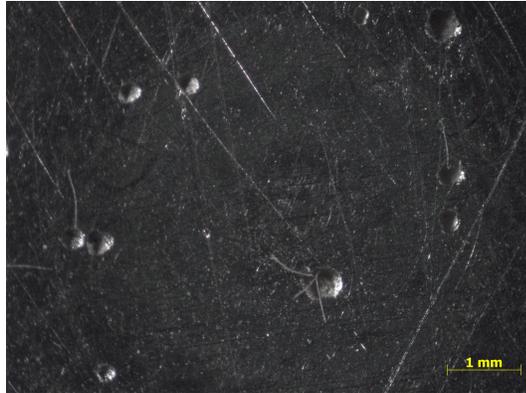


Figura 42: Micrografía realizada a muestra de acero AISI316L empleada para condición A a 9000 ppm de cloruro.

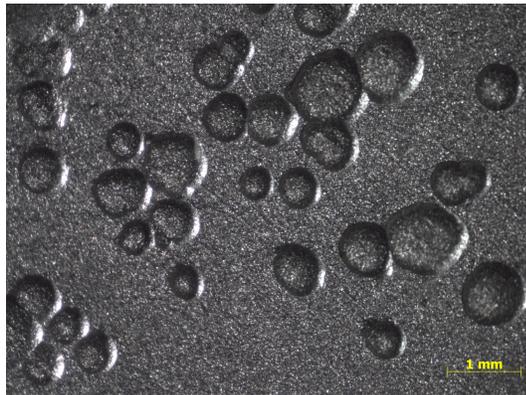


Figura 43: Micrografía realizada a muestra de acero AISI316L empleado para condición A a 35453 ppm de cloruro.

En función de los valores obtenidos para la condición B es posible establecer la siguiente relación entre el potencial crítico de pitting y la concentración molar de cloruro según [4]:

$$E_{\text{pit}} = A - k \log [\text{Cl}^-] \quad (19)$$

Luego, por ajuste de mínimos cuadrados a partir de los datos experimentales obtenidos y representados por la Figura 40:

$$E_{\text{pit}} = 145,41 - 165,31 \log [\text{Cl}^-] \quad (20)$$

La Figura 44 corresponde a la representación gráfica de la ecuación (20). En ella se incluyen dos rectas adicionales rotuladas como límite anódico (a) y catódico (c) las cuales pretenden contextualizar los fenómenos de pitting observados en la operación de electrowinning en relación a los potenciales termodinámicos de óxido-reducción del agua y del cobre, respectivamente. De manera adicional, se incluye dentro del gráfico la curva ajustada obtenida en [24] para muestras de acero inoxidable AISI 316 L en condición superficial 2B<sup>9</sup>.

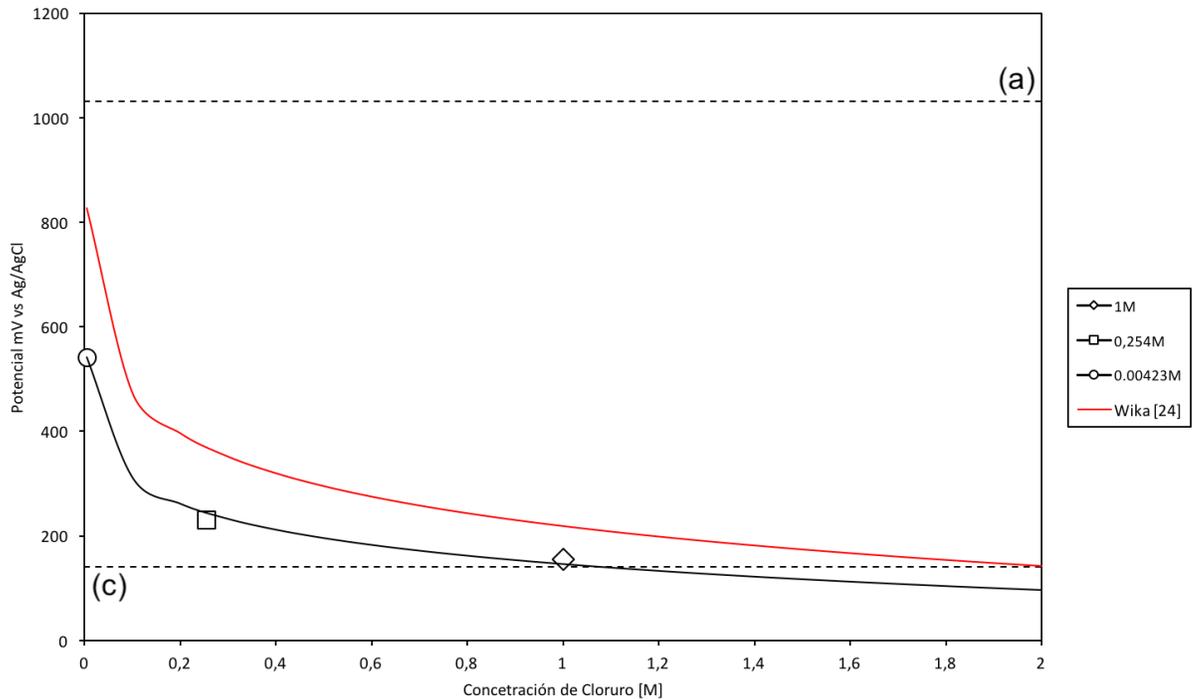


Figura 44:  $E_{pit}$  en función de la concentración de cloruro.

Asumiendo una temperatura superficial en el cátodo de 60 °C y la existencia de una solución pura de NaCl la solubilidad máxima de ésta a partir de la ecuación (17) es :

$$\xi_S^* = 36,826 \text{ [gNaCl/ 100 gH}_2\text{O]} \quad (21)$$

lo cual es equivalente a :

$$\text{Solubilidad} = 368,26 \text{ [g/L]} \quad (22)$$

Finalmente :

$$[\text{Cl}^-]_{\max} = 6,295 \text{ [M]} \quad (23)$$

<sup>9</sup>Condición superficial obtenida a partir de un proceso de laminado en frío, recocido, decapado y un laminado final ligero que proporciona una superficie lisa, reflectante y grisácea.

A partir de la ecuación (20) el potencial crítico de pitting para la solubilidad máxima es :

$$E_{\text{pit}} = 13,328 \text{ [mV] vs Ag/AgCl} \quad (24)$$

Al comparar este valor con la Tabla 7 se tiene una probabilidad de 100 % de ocurrencia de corrosión por pitting en el cátodo. Si bien es posible que debido a la temperatura superficial sea posible llegar a dicha condición de concentración, resulta razonable suponer que en la práctica esta se distribuirá con distintos valores producto del grado de evaporación de agua de éstas. Suponiendo una probabilidad de 70 % de ocurrencia como el mínimo razonable para el desarrollo de pitting [24], el límite de concentración bajo riesgo de corrosión puede ser determinado a partir de la ecuación (18).

$$70 = 100 \left(1 - \frac{E_{\text{pit}} - 200}{350}\right) \quad (25)$$

Con lo cual:

$$E_{\text{pit}} = 305 \text{ [mV] vs Ag/AgCl} \quad (26)$$

Luego a partir de la ecuación (20):

$$[\text{Cl}^-] = 0,108 \text{ M} \quad (27)$$

A modo de comparación la probabilidad de corrosión por pitting para 30 ppm o  $\sim 0,00085 \text{ M}$  de cloruro es:

$$E_{\text{pit}} = 653,01 \text{ [mV] vs Ag/AgCl} \quad (28)$$

Lo anterior entrega una probabilidad de 0 % de ocurrencia de corrosión en función del rango presentado en la Tabla 7 para una concentración de 30 ppm. La diferencia significativa entre este valor, comúnmente reportado para la operación de electrowinning y el valor de 0,108 M o 3829 ppm de cloruro, necesario para la ocurrencia del fenómeno y determinado en base a un 70 % de probabilidad de ocurrencia, podría indicar que el desarrollo de este requerirá de un escenario más complejo que el hasta ahora propuesto por anteriores estudios referentes al tema, con lo cual es posible que el fenómeno observado tenga lugar como resultado de la interacción sinérgica entre múltiples factores, tales como la condición superficial, la temperatura, la formación de soluciones locales concentradas y el potencial redox, en concordancia a las determinaciones experimentales realizadas dentro del marco de la hipótesis planteada.

Adicionalmente también es posible inferir, a partir de la Figura 44, que en caso de que el circuito sea cerrado y por tanto exista conductividad suficiente entre la superficie y el electrolito, se desarrollará corrosión por pitting en el rango de potencial catódico si las concentraciones son aproximadamente superiores a 1 M.

### 4.3. Prueba C

En relación a las voltametrías cíclicas representadas a través del conjunto de Figuras 46, 47 y 48, al ser comparadas con la prueba control representada por la Figura 45 se observa el desarrollo de una reacción de reducción asociada al cobre siendo por otro lado la oxidación de éste en la superficie del electrodo en el peak observado en éstas curvas.

En relación a la agitación se observa un aumento de la densidad de corriente en la zona de reducción de cobre para la prueba agitada, no siendo claro el efecto en la zona de oxidación, posiblemente debido al desprendimiento de cobre metálico desde la superficie del electrodo.

Respecto al cloruro no existe evidencia que permita determinar algún efecto importante en el sistema como tampoco que ocurra la formación de algún complejo que tenga lugar dentro del rango de potencial estudiado. La Figura 49 de igual forma sólo presenta la reducción y oxidación de cobre en solución en el rango de potencial estudiado.

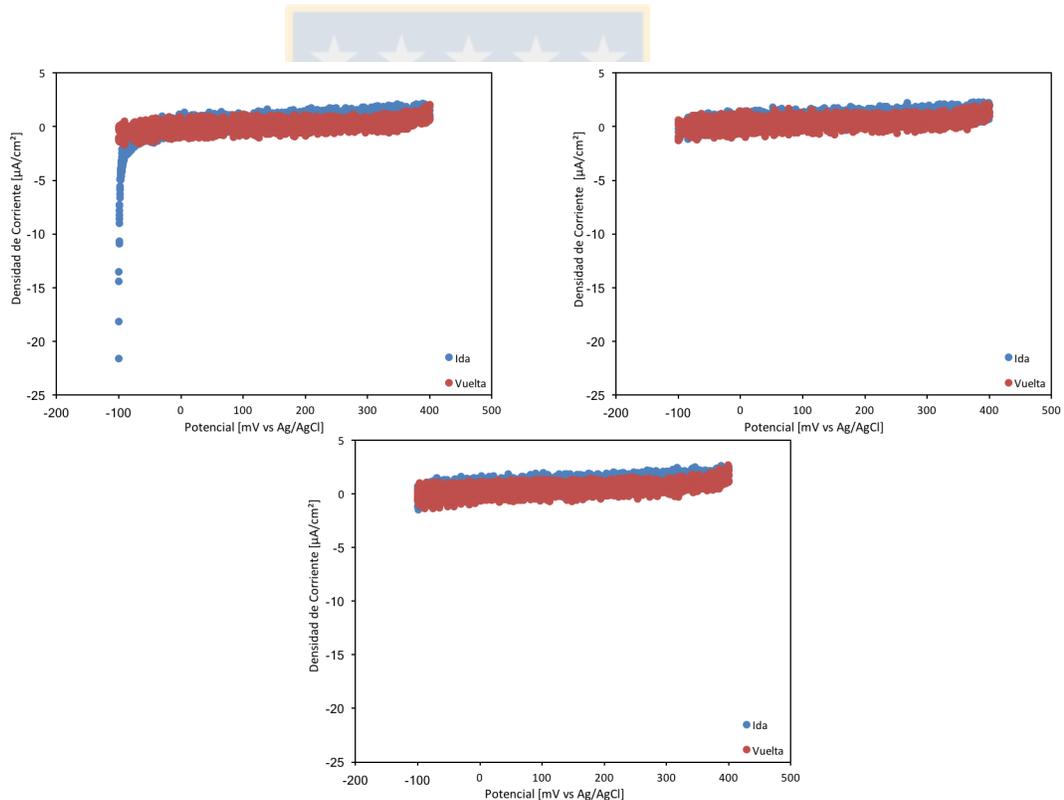


Figura 45: Voltametría cíclica prueba Control ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Cl}^-$ ; Agitado).

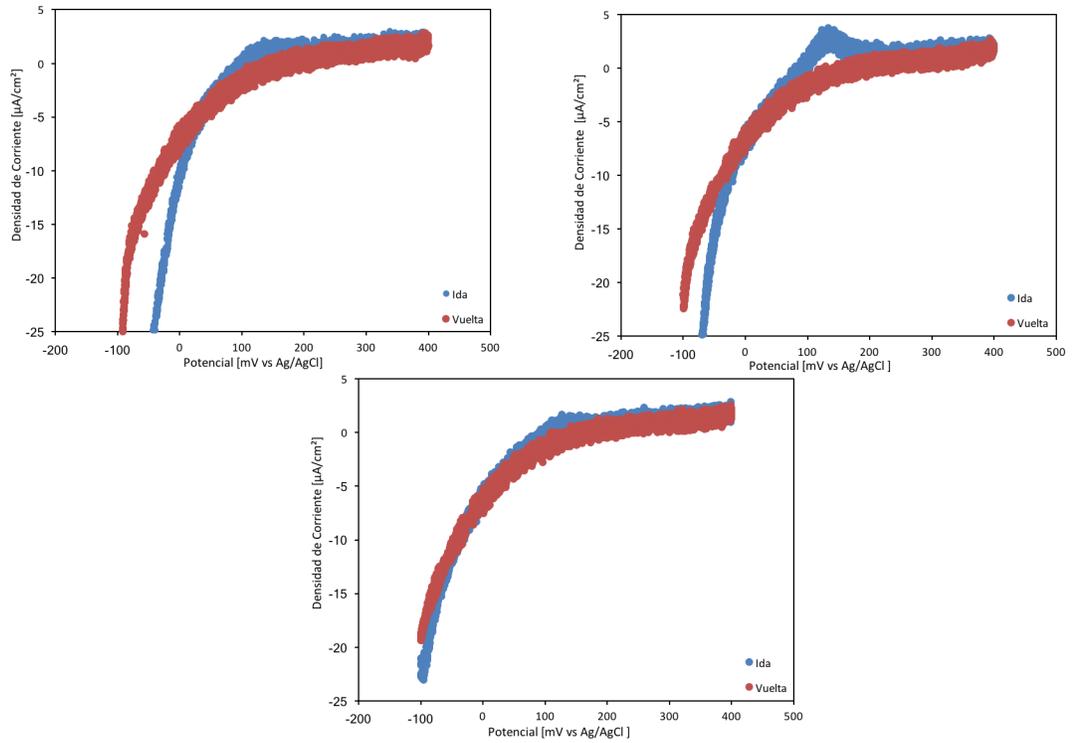


Figura 46: Voltametría cíclica prueba Neblina B.1 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Cl}^-$ ; Cu; Agitado).

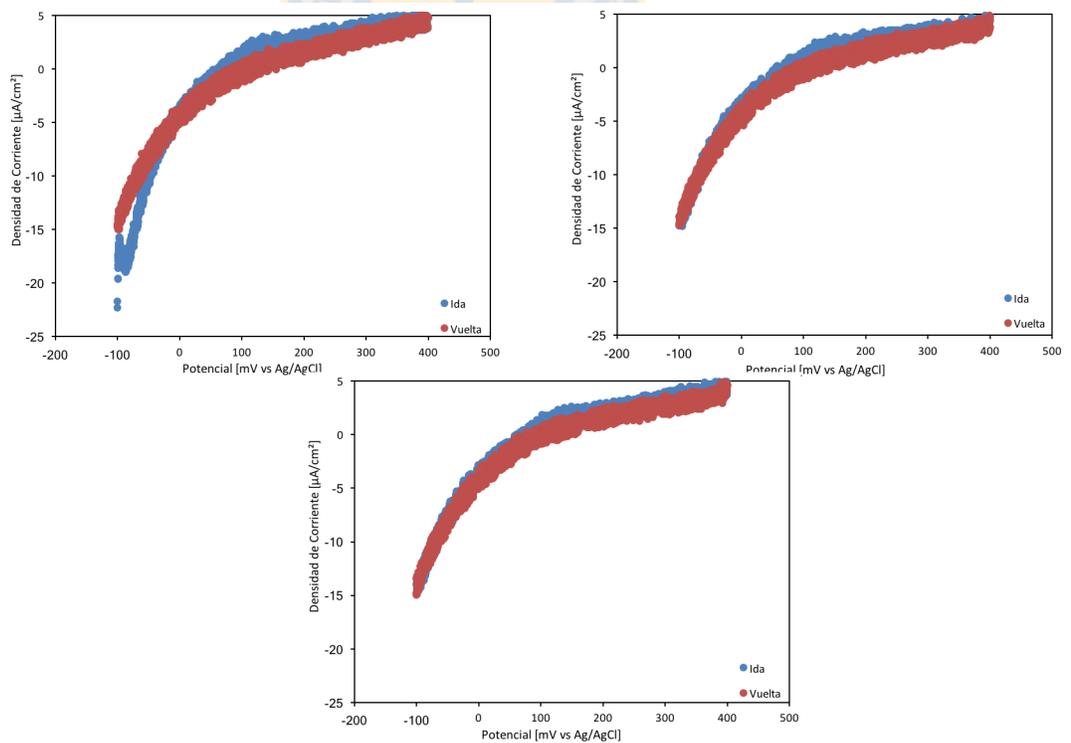


Figura 47: Voltametría cíclica prueba Neblina B.2 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Cl}^-$ ; Cu; No agitado).

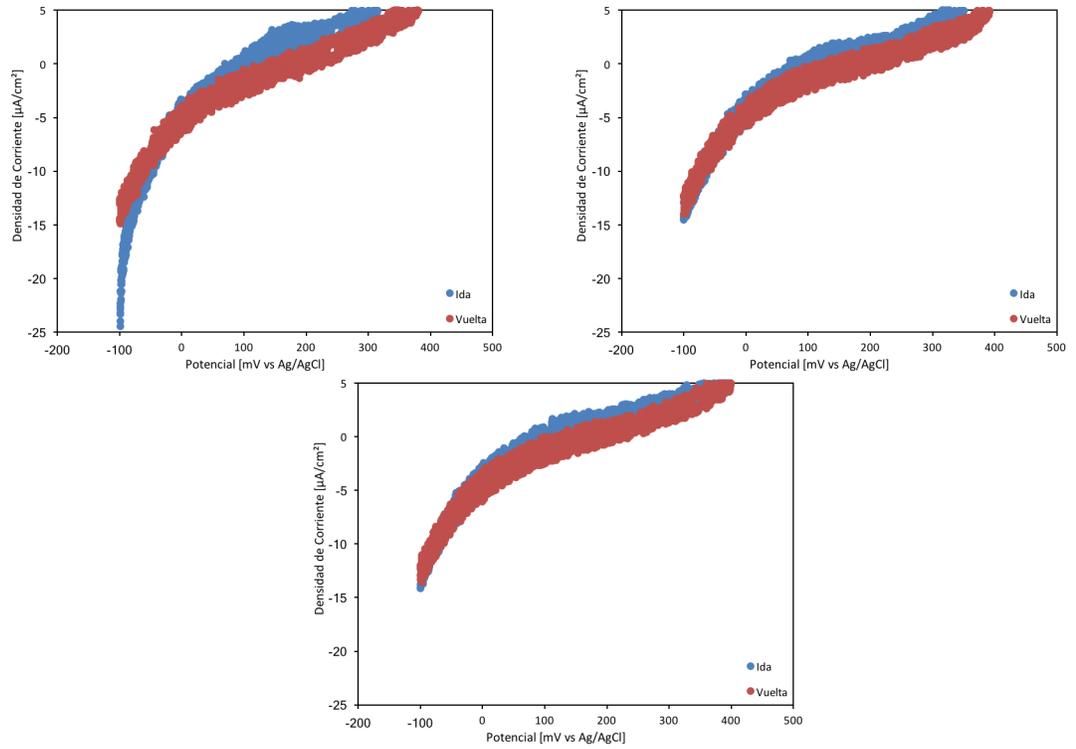


Figura 48: Voltametría cíclica prueba Neblina C ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Cu; No agitado).

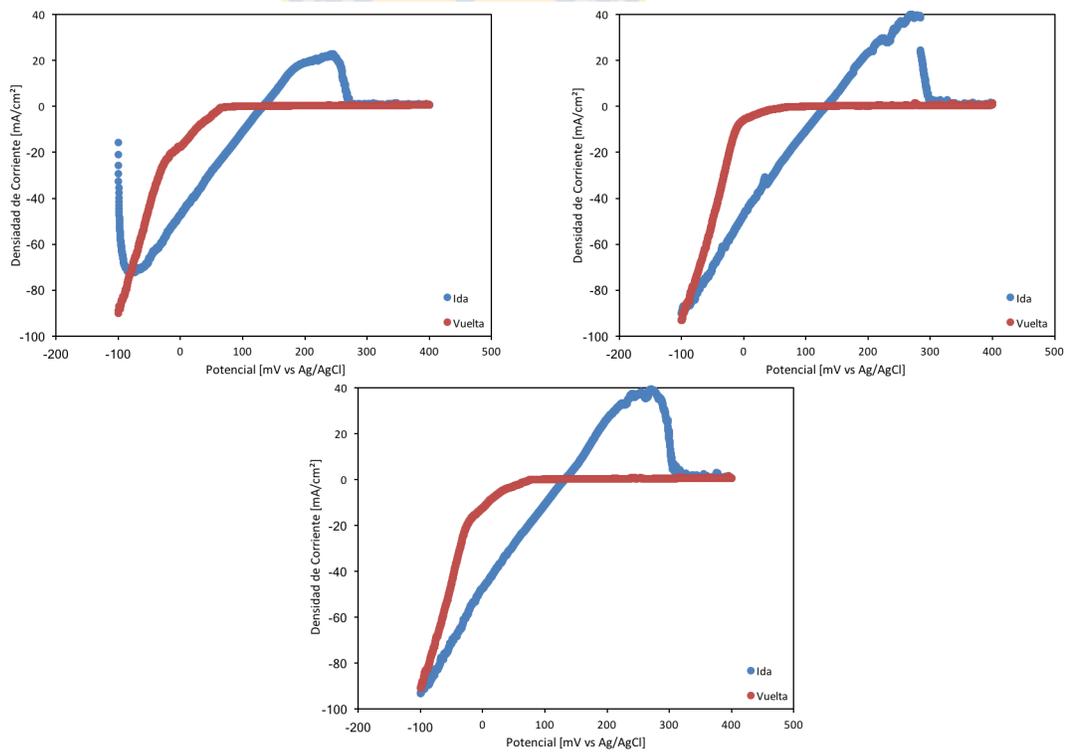


Figura 49: Voltametría cíclica prueba Electrolyte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Cl}^-$ ; Cu; Agitado).

#### 4.4. Prueba D

La Tabla 14 detalla las composiciones de las aleaciones en conjunto con el valor calculado de  $PRE_N$  a partir de la ecuación (16).

Tabla 14: Resumen de composición y resultados para muestras evaluadas.

Muestra	C	Cr	Ni	Mo	N	$PRE_N$
2507	0,02	25	7	4	0,27	42,52
2205	0,03	23	6,5	3,5	0,2	37,75
316L	0,03	18	14	3	0,1	29,5

A partir de estos valores se presume que el comportamiento de las aleaciones será en relación al siguiente orden AISI 316L<Dúplex 2205<Dúplex 2507 donde esta ultima muestra presenta posiblemente las mejores propiedades para el medio.

La Tabla 15 presenta el conjunto de valores obtenidos para cada muestra. La prueba fue dividida en 2 ciclos, uno húmedo entre los días 1 al 9 y otro más seco entre los días 10 a 28. La Figura 50 presenta un montaje comparativo entre las muestras 10 luego de estar un total de 28 días bajo las condiciones simuladas.

Tabla 15: Masa final muestras de acero.

Muestra	Dúplex 2507		Dúplex 2205		Dúplex X		AISI 316L	
	A	B	A	B	A	B	A	B
1	9,386	9,478	9,549	9,655	9,318	9,357	10,143	10,354
2	9,371	9,591	9,62	9,639	9,342	9,374	10,013	10,287
3	9,497	9,439	9,625	9,647	9,273	9,319	10,302	10,341
4	9,502	9,417	9,638	9,623	9,396	9,43	10,067	10,259
5	9,454	9,385	9,555	9,520	9,362	9,335	10,005	10,162
6	9,526	9,493	9,581	9,580	9,383	9,377	10,012	10,315
7	9,438	9,500	9,565	9,551	9,364	9,342	10,268	10,130
8	9,436	9,447	9,454	9,518	9,329	9,407	10,119	10,291
9	9,483	9,571	9,593	9,670	9,336	9,353	10,325	10,145
10	9,631	9,519	9,599	9,668	9,358	9,367	10,304	10,052

Realizada la inspección no se registra deterioro superficial en ninguna forma como tampoco una disminución en la masa que pueda ser catalogada como significativa ( $\sim 0$  en todos los casos). La Figura 50 presenta un montaje comparativo del conjunto de muestras 10, que pese a ser las muestras de mayor tiempo de residencia en el sistema, exhiben un nulo deterioro superficial ante la condición simulada, similar a los conjuntos restantes tampoco afectados.

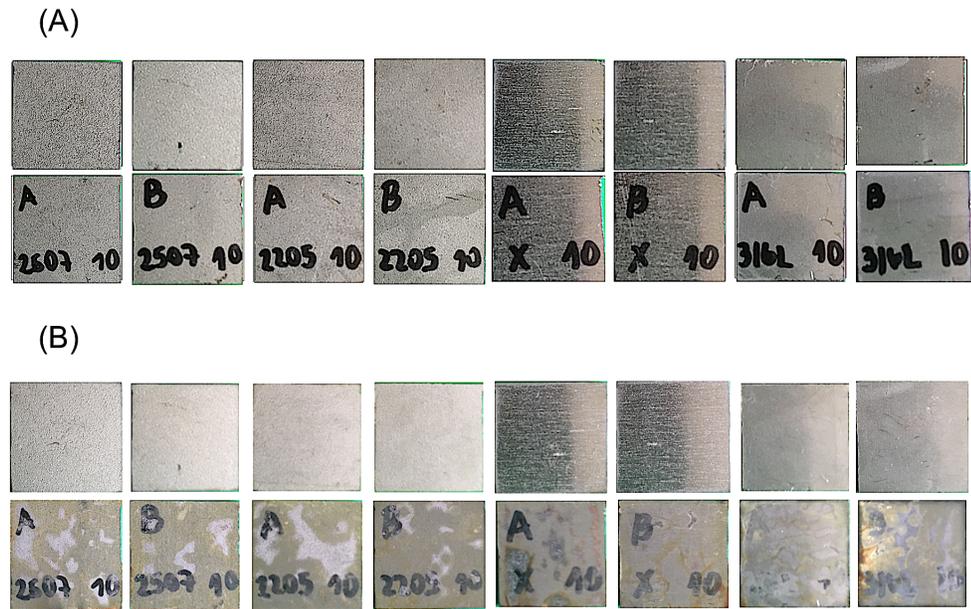


Figura 50: Ilustración muestras: (A) 10 en condición previa a la prueba (B) 10 luego de 28 días bajo condiciones simuladas.

#### 4.5. Prueba E

Luego de 25 días se procedió a retirar las muestras inmersas para luego determinar su masa. El conjunto de valores determinados se presenta en Tabla 16.

Tabla 16: Masa muestras y resultados.

$m_i$	Dúplex 2507	Dúplex 2205	Dúplex X	AISI 316L
Inicial	2,4138	2,53	2,349	12,667
Final	2,4138	2,53	2,348	12,6634
$\Delta m$	0	0	0,001	0,0036
Porcentaje	0	0	0,043	0,028

De forma similar al punto anterior, no se observa deterioro superficial una vez realizada la inspección de las muestras en ninguna forma como tampoco una disminución que pueda ser catalogada como significativa en relación a la pérdida de masa por parte de éstas.

#### 4.6. Prueba F

El conjunto de Figuras 51-55 presentan los resultados obtenidos para el set de pruebas F. En relación a éstas, se observa en general una disminución en el valor de densidad de corriente registrada con el aumento de la temperatura, posiblemente debido a la evaporación de líquido desde la pasta y en consecuencia producto de la pérdida de conductividad, lo cual en parte podría explicar los resultados observados a través de la Figura 55. Resulta importante destacar que al final de la prueba la pasta se encontraba considerablemente más seca que al inicio de ésta. Una vez realizada la inspección de las muestras no se observó deterioro en su superficie.

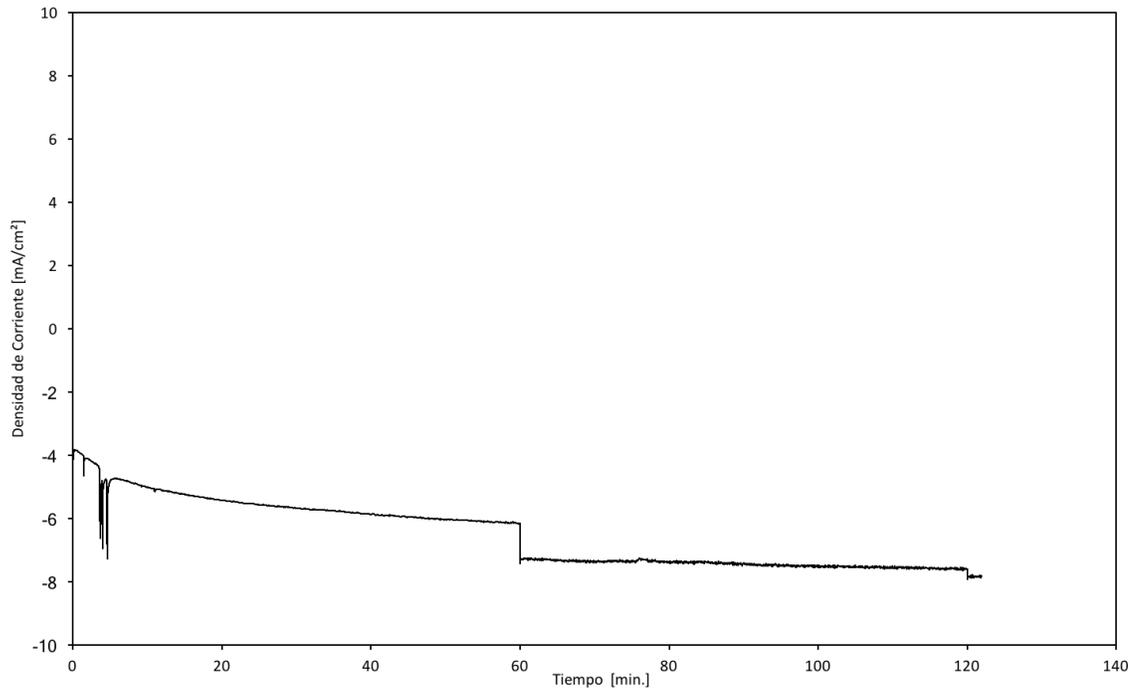


Figura 51: Cronoamperometría prueba P1 para muestra de acero AISI 316L a 21°C, pH=1,33 y [Cl<sup>-</sup>]=4 ppm.

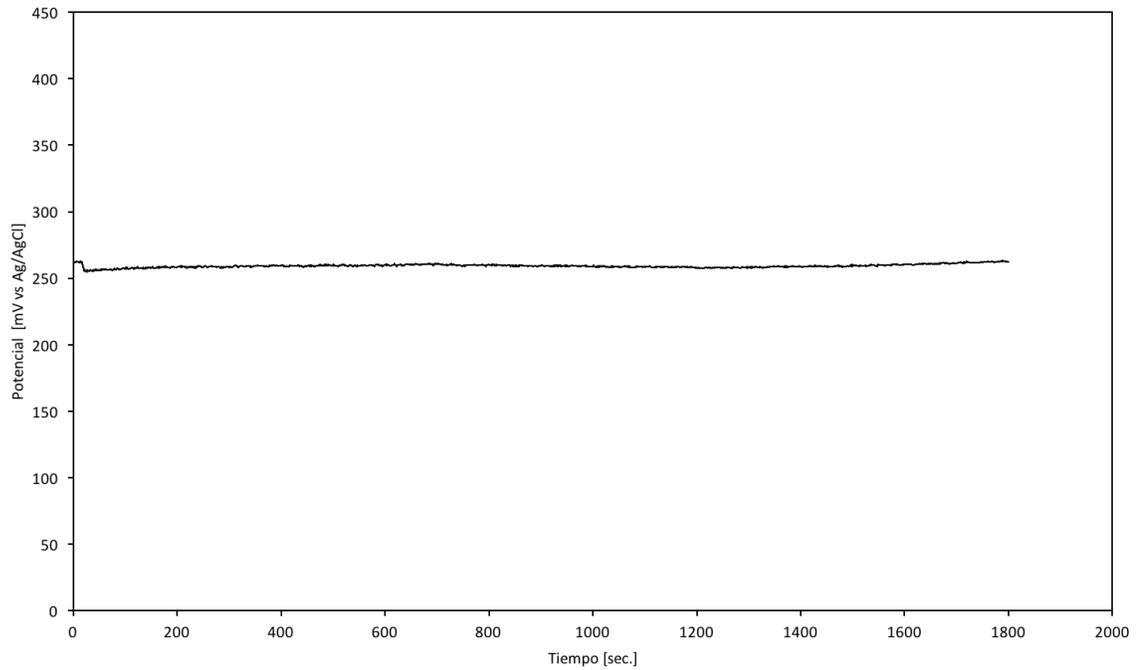


Figura 52: Potencial de abandono prueba P2 registrado para muestra de acero AISI 316L a 60°C, pH=1,33 y  $[\text{Cl}^-]=4$  ppm.

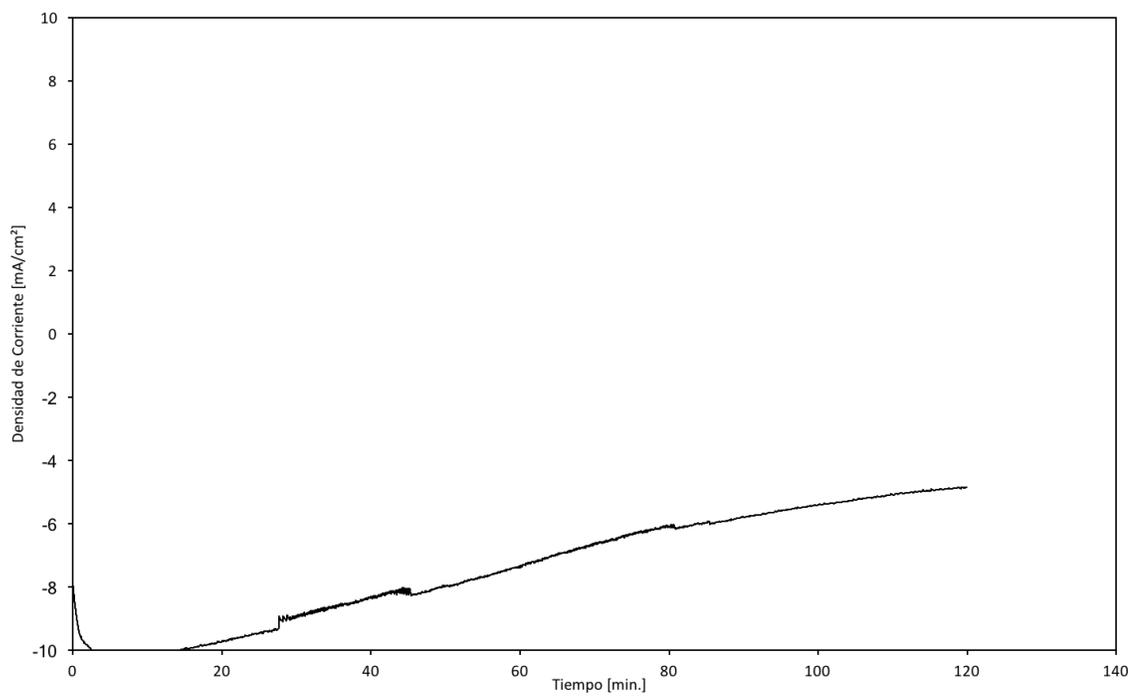


Figura 53: Cronoamperometría prueba P2 para muestra de acero AISI 316L a 60°C, pH=1,33 y  $[\text{Cl}^-]=4$  ppm.

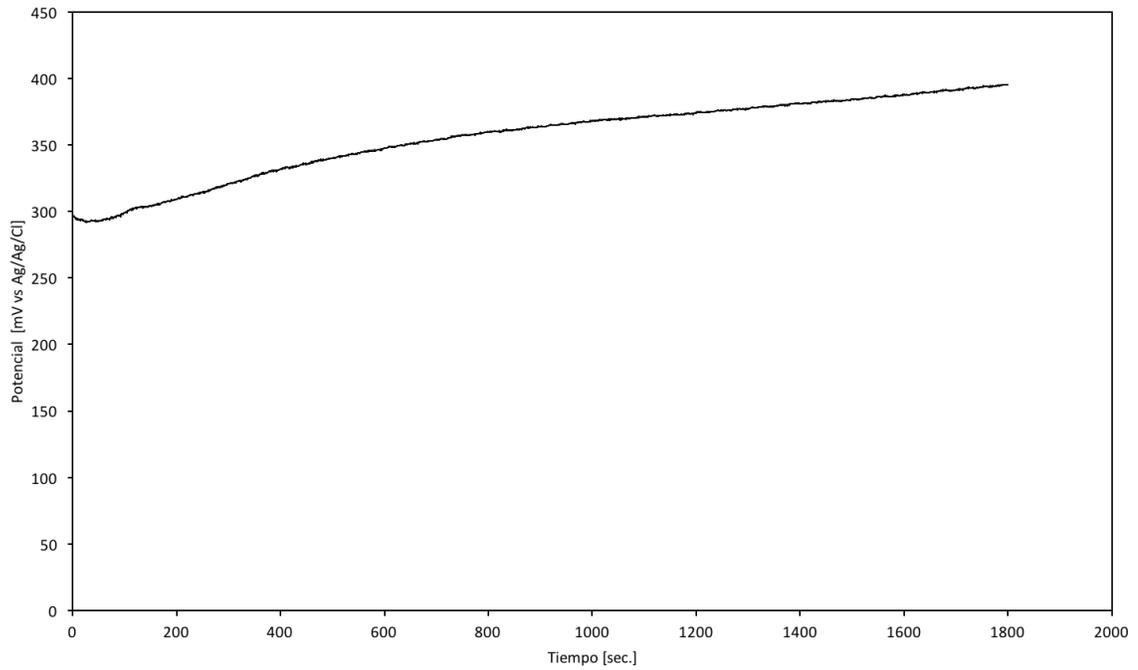


Figura 54: Potencial de abandono prueba P3 registrado para muestra de acero AISI 316L a 60°C, pH=1,33 y  $[\text{Cl}^-]=30$  ppm.

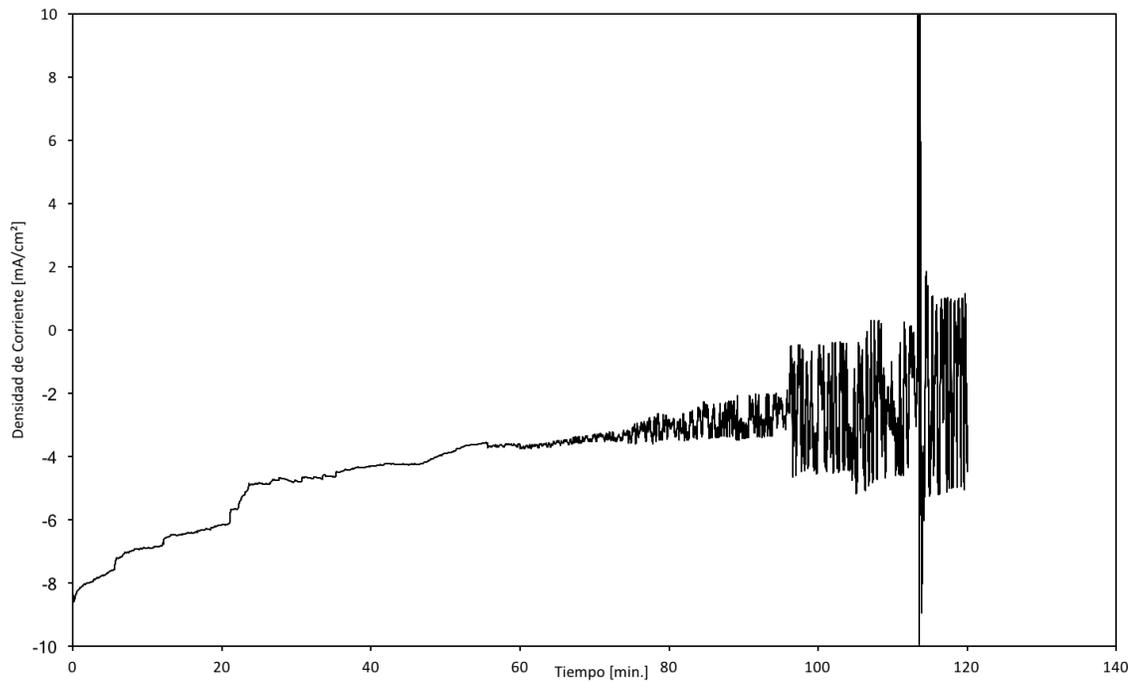


Figura 55: Cronoamperometría prueba P3 para muestra de acero AISI 316L a 60°C, pH=1,33 y  $[\text{Cl}^-]=30$  ppm.

## 5. Conclusiones y Recomendaciones

El objetivo general de esta investigación consistió en el desarrollo de un estudio exploratorio con la finalidad de poder relacionar el deterioro observado sobre la superficie de los cátodos con la concentraciones de cloruro típicamente reportadas en el electrolito utilizado para el proceso de electrowinning en combinación a la temperatura. Con respecto a esto se puede concluir que:

- Tanto para medio extremadamente ácido como para medio neutro el efecto del cloruro parece ser el mismo o relativamente similar cuando este se encuentra en altas concentraciones (sobre 1 M).
- La condición superficial específicamente referida al fenómeno de pasividad resulta en un parámetro crítico a considerar para el diseño de estructuras.
- La temperatura superficial de estructuras metálicas sometidas a ambientes agresivos resulta en un factor crítico a considerar.
- El acero inoxidable AISI 316L puede no ser el material más adecuado para la operación de electrowinning de cobre.
- Sobre concentraciones de 0,108 M de cloruro y ante un medio oxidante alto se corre riesgo elevado de corrosión por pitting en los cátodos en malas condiciones superficiales.
- En caso de que exista conductividad entre la superficie y el electrolito el desarrollo de pitting producto del potencial de trabajo del cátodo (en malas condiciones superficiales) tendrá lugar para concentraciones de cloruro superiores a 1 M.
- La metodología experimental desarrollada para la prueba B resulta la única metodología concreta de la totalidad planteada, efectiva para el estudio del fenómeno de pitting en aceros inoxidables, permitiendo obtener medidas cuantitativas asociadas a la ocurrencia del fenómeno.
- El desarrollo de corrosión localizada en electrowinning posiblemente responde a la interacción sinérgica entre múltiples factores tales como: la temperatura, condición superficial, concentración de cloruro, potencial redox, etc. Con lo cual, el enfoque hasta ahora empleado en otros estudios, que responsabiliza del fenómeno en su totalidad al cloruro resulta extremadamente limitado para dar respuestas satisfactorias y abordar el control de estos eventos de forma efectiva.

A modo de recomendación se plantea el futuro estudio de otras aleaciones a partir de la metodología planteada para evaluar comparativamente su posible desempeño dentro de la operación de electrowinning, como también evaluar el comportamiento del acero inoxidable AISI 316L en condición 2B y a pH=1. Por último, se sugiere el desarrollo de una metodología para la captación de la solución en contacto con la superficie catódica en planta y la determinación del nivel de cloruro en la misma, de tal forma que permita validar o no la ocurrencia de la hipótesis planteada en el presente estudio.

## Bibliografía

- [1] J. A. Pagliero Neira, "Capítulo 12 Electro-obtención y Electrorefinación de Cobre," in *Electroquímica para metalurgia*, ser. Proyecto de desarrollo de la docencia. Concepción: Universidad de Concepción: Facultad de Ingeniería, 1997.
- [2] G. Parada Fuentes, "Estudio del Efecto del Cloruro en la Corrosión del Acero AISI 316I en Condiciones de Electrowinning a Altas Densidades de Corriente," Memoria de Título, Universidad de Concepción, Concepción, 2017.
- [3] C. I. Soto Infante, "Estudio de Corrosión de Acero Inoxidable AISI 316 en Soluciones Cloradas," Memoria de Título, Universidad de Chile, Santiago, 2013.
- [4] P. Pohjanne, L. Carpen, T. Hakkarainen, and P. Kinnunen, "A method to predict pitting corrosion of stainless steels in evaporative conditions," *Journal of Constructional Steel Research*, vol. 64, no. 11, pp. 1325–1331, Nov. 2008. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143974X08001697>
- [5] L. Carpen, T. Hakkarainen, A. Sarpola, M. Riihimaki, J. Riimo, P. Kinnunen, and P. Pohjanne, "Localized corrosion risk of stainless steels under evaporative conditions," in *CORROSION 2007*. NACE International, 2007.
- [6] L. I. Carpen, P. Pohjanne, P. Kinnunen, T. Hakkarainen, A. Sarpola, J. Ramo, and M. Riihimaki, "Prediction of corrosion risk of stainless steel in concentrated solutions," in *CORROSION 2006*. NACE International, 2006.
- [7] R. Al Shakarji, "Mechanisms of acid mist formation in electrowinning," PhD Thesis, James Cook University, Australia, 2012.
- [8] J. J. McGinnity and M. J. Nicol, "Sulfuric Acid Mist: Generation, Suppression, Health Aspects, and Analysis," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 35, no. 3, pp. 149–192, May 2014. [Online]. Available: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/08827508.2012.723650>
- [9] R. Al Shakarji, Y. He, and S. Gregory, "Acid mist and bubble size correlation in copper electrowinning," *Hydrometallurgy*, vol. 113-114, pp. 39–41, Feb. 2012. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X11002374>
- [10] P. A. Arriagada Hernández, "Diseño, Construcción y Optimización de una Celda de Electro Obtención de Cobre con Cátodo Particulado Móvil Basada en Electro Diálisis Reactiva," Ph.D. dissertation, Universidad de Chile, Santiago, 2006.
- [11] W. G. Davenport, M. King, M. Schlesinger, and A. K. Biswas, "Extractive Metallurgy of Copper," p. 460.

- [12] R. D. Prengaman and A. Siegmund, "Improved copper electrowinning operations using wrought Pb-Ca-Sn anodes," Phoenix, Arizona, Oct. 1999, p. 11.
- [13] M. Delahay, M. Pourbaix, and P. Van Rysselberghe, "Potential-pH Diagram of Lead and its Applications to the Study of Lead Corrosion and to the Lead Storage Battery," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 98, no. 2, pp. 57–64, 1951.
- [14] W. C. Hinds, *Aerosol Technology - Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., Jan. 1999.
- [15] G. Burstein and D. Sazou, "Passivity and Localized Corrosion," in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier, 2016. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128035818015897>
- [16] H. H. Uhlig, "Passivity in metals and alloys," *Corrosion science*, vol. 19, no. 11, pp. 777–791, 1979.
- [17] C. Boissy, C. Alemany-Dumont, and B. Normand, "EIS evaluation of steady-state characteristic of 316l stainless steel passive film grown in acidic solution," *Electrochemistry Communications*, vol. 26, pp. 10–12, Jan. 2013. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248112004134>
- [18] C.-O. Olsson and D. Landolt, "Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth," *Electrochimica Acta*, vol. 48, no. 9, pp. 1093–1104, Apr. 2003. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468602008411>
- [19] R. W. Revie and H. H. Uhlig, *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*, 4th ed. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2008, oCLC: 636999672.
- [20] D. D. Macdonald, "The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects," *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 4, pp. 1761–1772, Jan. 2011. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001346861001515X>
- [21] D. D. Macdonald, "Passivity-the key to our metals-based civilization\*," *Pure Appl. Chem.*, vol. Vol. 71, no. No. 6, pp. pp. 951–978, 1999.
- [22] A. Fattah-alhosseini, M. Golozar, A. Saatchi, and K. Raeissi, "Effect of solution concentration on semiconducting properties of passive films formed on austenitic stainless steels," *Corrosion Science*, vol. 52, no. 1, pp. 205–209, Jan. 2010. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X09004363>
- [23] G. S. Frankel, "Pitting Corrosion of Metals," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 145, no. 6, p. 2186, 1998. [Online]. Available: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1838615>
- [24] S. F. a. Wika, *Pitting and crevice corrosion of stainless steel under offshore conditions*. Institutt for materialteknologi, 2012.

- [25] A. J. Betts and L. H. Boulton, "Crevice corrosion: review of mechanisms, modelling, and mitigation," *British corrosion journal*, vol. 28, no. 4, pp. 279–296, 1993.
- [26] "2205 Code Plus Two® UNS S32205, S31803," Outokumpu High Performance Stainless, 2275 E. Half Day Road, Suite 300, Bannockburn, IL 60015 USA, Tech. Rep.
- [27] "Outokumpu 2507 UNS S32750," Outokumpu High Performance Stainless, 2275 E. Half Day Road, Suite 300, Bannockburn, IL 60015 USA, Tech. Rep.
- [28] "Type 316, Type 316L UNS S31600, UNS S31603," Outokumpu High Performance Stainless, 2275 E. Half Day Road, Suite 300, Bannockburn, IL 60015 USA, Tech. Rep.
- [29] H. Langer and H. Offermann, "On the Solubility of Sodium Chloride in Water," *Journal of Crystal Growth*, vol. 60, pp. 389–392, 1982.
- [30] "A 967-05: Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts," ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959. United States, Tech. Rep.
- [31] G. Meng, Y. Li, Y. Shao, T. Zhang, Y. Wang, and F. Wang, "Effect of Cl<sup>-</sup> on the Properties of the Passive Films Formed on 316L Stainless Steel in Acidic Solution," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 30, no. 3, pp. 253–258, Mar. 2014. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1005030213001655>

## A. Anexos



Figura 56: Cátodo afectado por corrosión localizada y formación de acreciones en su superficie (a).



Figura 57: Cátodo afectado por corrosión localizada y formación de acreciones en su superficie (b).



Figura 58: Cátodo afectado por corrosión localizada y formación de acreciones en su superficie (c).

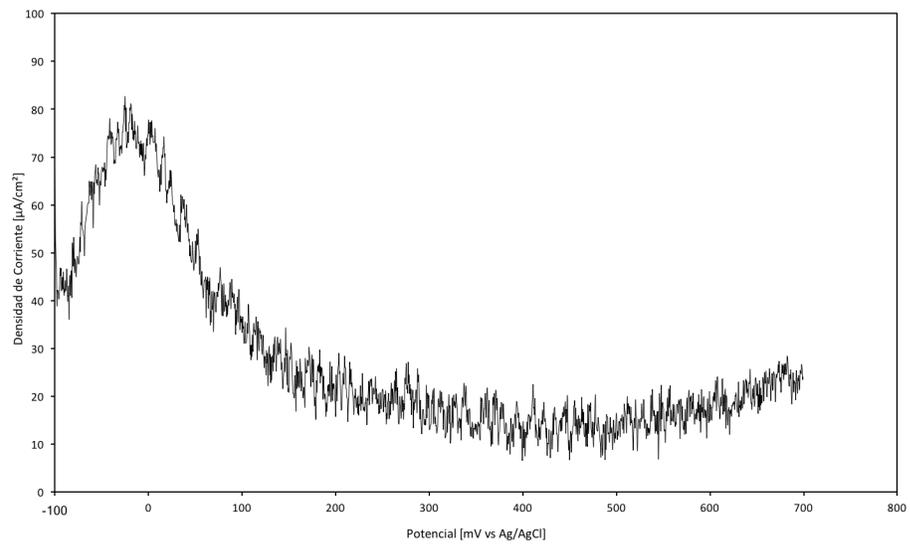


Figura 59: Figura 30 sin editar.

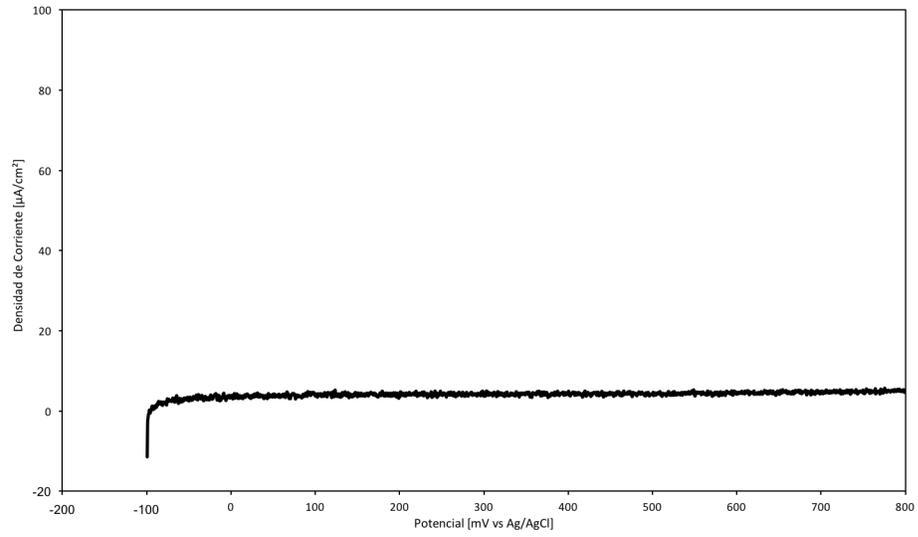


Figura 60: Figura 32 sin editar.

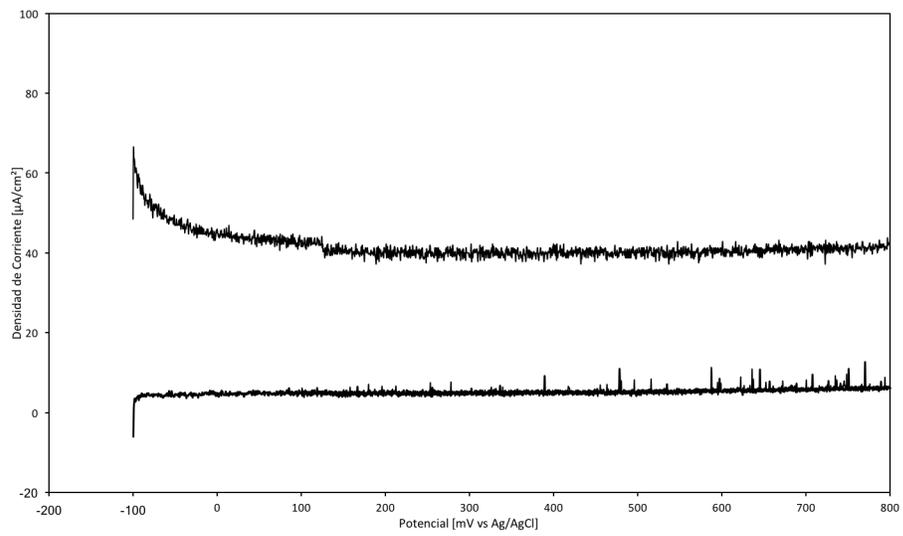


Figura 61: Figura 33 sin editar.

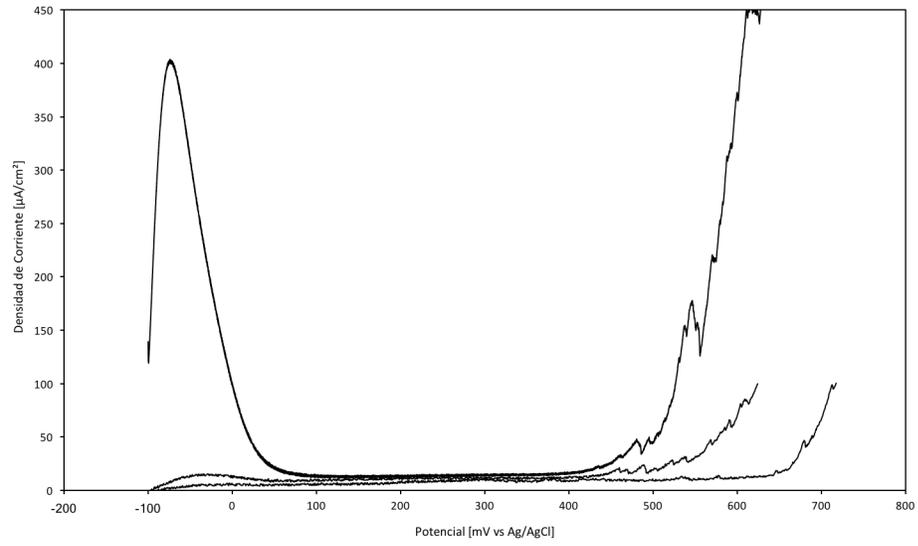


Figura 62: Figura 35 sin editar.

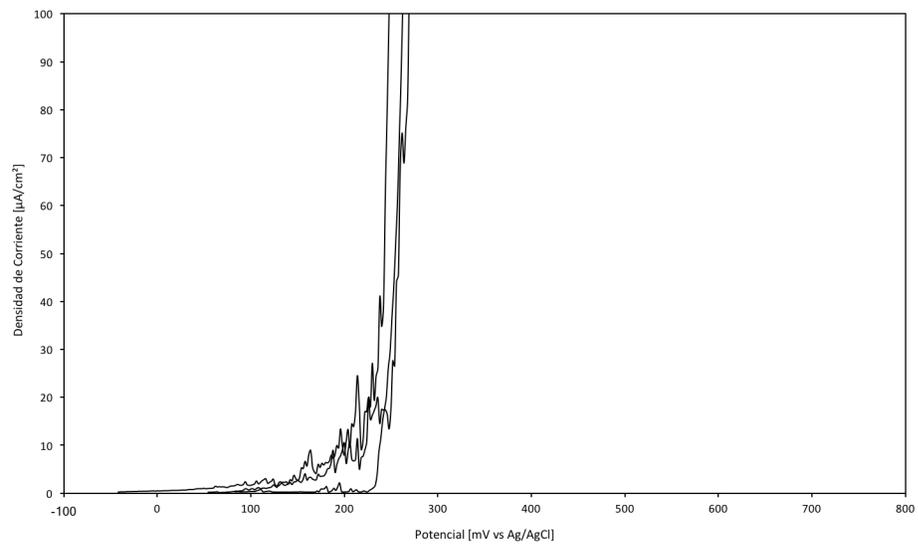


Figura 63: Figura 38 sin editar.

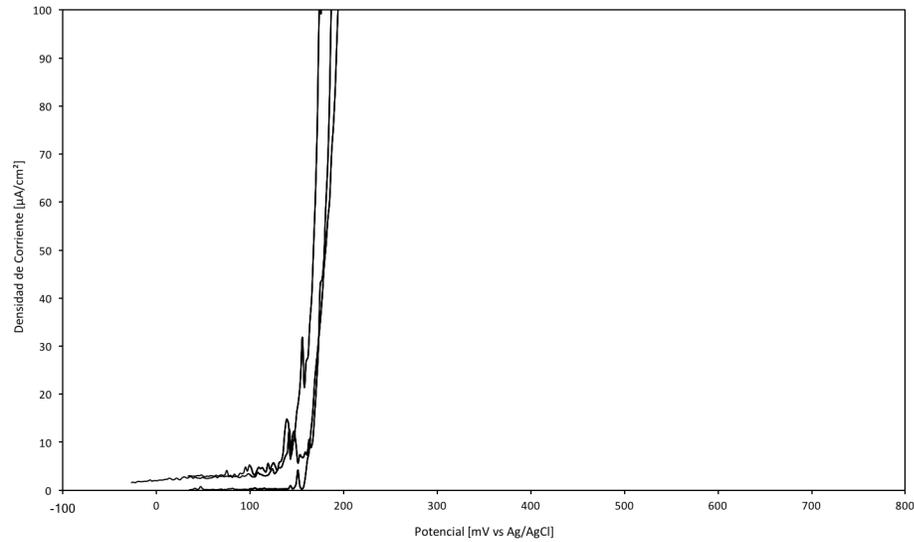


Figura 64: Figura 39 sin editar.

Electrode Reaction	Standard Potential, $\phi^\circ$ , in volts at 25 °C
$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	1.50
$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	-1.2
$\text{Pd}^{2+} + 2e^- = \text{Pd}$	0.987
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	0.854
$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0.800
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	0.789
$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	0.521
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0.342
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0.000
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0.126
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0.136
$\text{Mo}^{3+} + 3e^- = \text{Mo}$	-0.2
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0.250
$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0.277
$\text{Tl}^+ + e^- = \text{Tl}$	-0.336
$\text{In}^{3+} + 3e^- = \text{In}$	-0.342
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0.403
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0.440
$\text{Ga}^{3+} + 3e^- = \text{Ga}$	-0.53
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0.74
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0.763
$\text{Cr}^{2+} + 2e^- = \text{Cr}$	-0.91
$\text{Nb}^{3+} + 3e^- = \text{Nb}$	-1.1
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1.18
$\text{Zr}^{4+} + 4e^- = \text{Zr}$	-1.53
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- = \text{Ti}$	-1.63
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1.66
$\text{Hf}^{4+} + 4e^- = \text{Hf}$	-1.70
$\text{U}^{3+} + 3e^- = \text{U}$	-1.80
$\text{Be}^{2+} + 2e^- = \text{Be}$	-1.85
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2.37
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2.71
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2.87
$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2.93
$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3.05

Figura 65: Emf series.