



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERIA

EFECTO DE LA MATERIA ORGÁNICA NATURAL SOBRE LA PRECIPITACIÓN DE MALAQUITA EN CAÑERÍAS DE COBRE EXPUESTAS A AGUA POTABLE

ARTURO ALEJANDRO REYES ROMÁN

Tesis para optar al grado de
Doctor en Ciencias de la Ingeniería

Profesor Supervisor:
GUSTAVO LAGOS

Santiago de Chile, Enero, 2012

© 2012, Arturo Reyes



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERIA

EFFECTO DE LA MATERIA ORGÁNICA NATURAL SOBRE LA PRECIPITACIÓN DE MALAQUITA EN CAÑERÍAS DE COBRE EXPUESTAS A AGUA POTABLE

ARTURO ALEJANDRO REYES ROMÁN

Tesis presentada a la Comisión integrada por los profesores:

GUSTAVO LAGOS

TOMÁS VARGAS

HÉCTOR JORQUERA

CÉSAR SÁEZ

CARLOS MÜLLER

CRISTIÁN VIAL

Para completar las exigencias del grado de
Doctor en Ciencias de la Ingeniería

Santiago de Chile, Enero, 2012

DEDICATORIA

A mis Padres, Arturo y Cristina.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por haberme dado la fuerza y la perseverancia necesarias para realizar esta Tesis Doctoral. Debo agradecer a mis padres por haberme apoyado permanentemente.

El desarrollo y conclusión de esta Tesis Doctoral fue posible gracias a las valiosas sugerencias y comentarios del profesor supervisor del trabajo, el Doctor Gustavo Lagos. El trabajo día a día que requirió la realización de esta Tesis de Doctorado contó con el apoyo desinteresado de la Doctora María Victoria Letelier, a quién estaré siempre agradecido. Es necesario mencionar que muchas de las referencias bibliográficas utilizadas en esta trabajo fueron proporcionados por la Doctora Brenda Harrison, Senior Investigator de la University of British Columbia, Canada y miembro de “The Copper Research Information Flow Project ICA’s Reference Library”.

INDICE GENERAL

	Pág.
DEDICATORIA.....	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
INDICE GENERAL	v
1. INTRODUCCIÓN	1
2. EFECTO DE IONES INORGÁNICOS, DE LA MATERIA ORGÁNICA NATURAL Y DE OTROS FACTORES SOBRE LA CORROSIÓN DE CAÑERÍAS DE COBRE.....	3
2.1. La Cuprita: capa protectora natural del cobre.....	7
2.2. El oxígeno disuelto en agua potable	9
2.3. pH	10
2.4. El Hidróxido Cúprico y la Tenorita.....	13
2.5. La solubilidad del Hidróxido Cúprico y de la Tenorita.....	14
2.6. Efecto de especies inorgánicas sobre la corrosión de cañerías de cobre	16
2.6.1. Carbonato y Bicarbonato.....	16
2.6.1.1. La Malaquita.....	19
2.6.2. Cloruro	22
2.6.3. Sulfato	23
2.6.4. Fosfato.....	24
2.6.5. Silicio	24
2.6.6. Nitrato	25
2.6.7. Cationes.....	25
2.6.8. Cloro residual	26
2.7. El efecto del tiempo de estagnación	26
2.8. Tipos de agua potable.....	32
2.9. MON y corrosión de cañerías de cobre	35
2.9.1. Aspectos teóricos de la MON.....	35
2.9.1.1. Composición química de las SH.....	36

2.9.1.2.	Formación de complejos con iones metálicos	37
2.9.1.3.	Adsorción de MON sobre superficies de minerales	38
2.9.1.4.	Adsorción de aniones y de MON sobre superficies de minerales	40
2.9.2.	MON y corrosión de cañerías de cobre	41
2.9.2.1.	MON y velocidad de corrosión de cobre	41
2.9.2.2.	MON y liberación de cobre al agua potable	43
3.	HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	45
3.1.	Hipótesis	45
3.2.	Objetivos.....	45
4.	METODOLOGÍA	46
4.1.	Tipos de experimentos.....	46
4.2.	Utilización de agua potable sintética	47
4.3.	Utilización de compuestos orgánicos	48
4.4.	Experimentos estáticos	49
4.4.1.	Origen del agua sintética utilizada	50
4.4.2.	Protocolo de llenado y de cambio de agua de las cañerías	54
4.5.	Experimentos de adsorción.....	55
4.5.1.	Cinética de adsorción de los AH y de los AF sobre cobre	57
4.5.2.	Isotermas de adsorción de los AH y de los AF	58
4.5.2.1.	Efecto de aniones y del pH sobre isotermas de adsorción	59
4.6.	Materiales y métodos.....	60
4.6.1.	Preparación de soluciones	60
4.6.2.	Preparación de aguas sintéticas	62
4.6.3.	Reactivos.....	63
4.6.4.	Determinación de parámetros físico-químicos.....	63
4.6.5.	Análisis de superficies.....	64
4.6.5.1.	Microscopía electrónica de barrido.....	64
4.6.5.2.	Difracción de rayos X.....	65
4.6.5.3.	Microscopía óptica.	66
4.6.6.	Cálculos termodinámicos.	66
4.6.7.	Análisis de datos	69

5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	70
5.1.	Experimentos estáticos	70
5.1.1.	Los AH inducen entre 3 a 17 veces más cobre soluble que los AF	70
5.1.2.	Efecto de los AH y de los AF sobre la formación de cobre particulado	73
5.1.3.	Perfil de consumo de oxígeno en presencia de los AH y de los AF	75
5.1.4.	Cambios de alcalinidad después de estagnación	77
5.1.5.	Los AH y los AF se adsorbieron sobre las cañerías de cobre.....	79
5.1.6.	En presencia de los AH se inhibió la formación de Malaquita.....	82
5.1.7.	Complejación orgánica de cobre y adsorción.....	89
5.1.8.	Comparación de resultados con datos reportados en la literatura.....	90
5.2.	Experimentos de adsorción.....	94
5.2.1.	Determinación de la cinética de adsorción de los AH y de los AF sobre láminas de cobre	94
5.2.1.1.	Ajuste de datos con modelos cinéticos	95
5.2.1.2.	Cinética de adsorción de los AH y de los AF sobre láminas de cobre.....	97
5.2.1.3.	Efecto de la adsorción sobre el pH del agua sintética.....	102
5.2.1.4.	Análisis de superficie.....	105
5.2.2.	Isotermas de adsorción	108
5.2.2.1.	Modelo de Langmuir	108
5.2.2.2.	Adsorción de los AH y de los AF sobre láminas de cobre	109
5.2.2.3.	Efecto de la temperatura sobre la constante de adsorción	113
5.2.2.4.	Efecto de aniones sobre la adsorción de los AH y de los AF	117
6.	DISCUSIÓN GENERAL	128
6.1.	Formación de complejos en medio acuoso.....	128
6.2.	Estequiometría de reacción en presencia y ausencia de MON	132
6.3.	Velocidad de precipitación de la malaquita en presencia del AH y del AF	133
7.	Recomendaciones.....	139
8.	CONCLUSIONES	140
9.	BIBLIOGRAFÍA.....	143
	ANEXOS.....	165
	Anexo A	166

Anexo B.....	167
Anexo C.....	168
Anexo D	170
Anexo E.....	171
Anexo E.....	181

INDICE DE TABLAS

Pág.

Tabla 2-1: Tipos de corrosión que ocurren en una cañería de cobre.....	5
Tabla 2-2: Compuestos de cobre que se pueden formar en una cañería de cobre.....	12
Tabla 2-3: Constantes de estabilidad para los sistemas Cu^{2+} - H^{+} - CO_3^{2-} y Cu^{2+} HCO_3^{-}	18
Tabla 2-4: Semirreacciones utilizadas en Diagramas de Pourbaix	21
Tabla 2-5: Composición química del agua potable de las ciudades de Santiago y Talca ...	34
Tabla 4-1: Composición química del agua sintética utilizada en los experimentos estáticos	50
Tabla 4-2: Composición del agua potable de la ciudad de Talca y estándares vigentes.	52
Tabla 4-3: Composición química de las aguas sintéticas utilizadas en los experimentos de cinética y de isotermas de adsorción	56
Tabla 4-4: Métodos utilizados para la determinación de parámetros del agua potable	61
Tabla 5-1: Análisis de SEM/EDS y DRX a cañerías de cobre expuestas a aguas con y sin materia orgánica.	86
Tabla 5-2: Análisis de fluorescencia de rayos X a cañerías de cobre cobre expuestas a aguas con y sin materia orgánica.	86
Tabla 5-3: Parámetros de adsorción de los AH y de los AF sobre láminas de cobre calculados con los modelos cinéticos.....	100
Tabla 5-4: Comparación de parámetros de adsorción de los AH y de los AF sobre láminas de cobre con parámetros de adsorción de fracciones de MON sobre superficie de hidróxido de aluminio.	101
Tabla 5-5: Parámetros de adsorción del modelo de Langmuir para los AH y para los AF (Elaboración propia).....	112
Tabla 5-6: Parámetros termodinámicos para la adsorción de los AH y de los AF contenido en un agua sintética (pH 6,1; 10 mg/L de cloruros; 3,6 mg/L de calcio; 2 mg/L de sulfatos y 60 mg/L como CaCO_3 de alcalinidad sobre la superficie de láminas de cobre.....	116

Tabla 5-7: Parámetros de adsorción de los AH y de los AF contenidos en agua sintética sobre láminas de cobre.	118
Tabla 6-1: Razón estequiometrica de cobre respecto de oxígeno e Indicador Estequiométrico.....	133
Tabla 6-2: Velocidad de precipitación de Malaquita (ngCu/Lm ² s)	138

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2-1: Microfotografía de una sección de cañería de cobre proveniente de una casa de la ciudad de Talca. Magnification 7000x.....	7
Figura 2-2: Efecto del pH sobre la solubilidad de cobre en presencia de diferentes sólidos de cobre	11
Figura 2-3: Efecto de la superficie molar sobre la concentración de cobre soluble considerando dos constantes de equilibrio termodinámico	14
Figura 2-4: Diagrama de Pourbaix para sistemas del cobre (alcalinidad 10 mg/L como CaCO_3 y sulfato 300 mg/L).....	22
Figura 2-5: Curva de estagnación para cobre según Van den Hoven, 1988.	27
Figura 2-6: Efecto del período de exposición sobre la curva de estagnación.	29
Figura 2-7: Curva de estagnación para 12 semanas.	29
Figura 2-8: Efecto del diámetro de la cañería sobre el tiempo de estagnación.....	31
Figura 2-9: Estructura de la MON según Stevenson (1994).....	35
Figura 2-10: Principales grupos funcionales de la MON: a) carboxílicos, b) fenólicos	36
Figura 2-11: Estructura de los AF según Buffle (1977).....	37
Figura 2-12: a) Curvas de estagnación paramétricas para COT según Modelo Taxén, Lagos, Letelier (2010). b) ampliación de la anterior.....	38
Figura 4-1: Concentración acumulada de cobre en el agua potable estagnada y corriente de la ciudad de Talca.	53
Figura 4-2: Efecto del valor de la constante de solubilidad del Hidróxido Cúprico sobre la concentración de cobre.....	68
Figura 4-3: Porcentaje de cobre complejado orgánicamente predicho por WHAM VI en función del valor de la constante de formación del complejo.....	69
Figura 5-1: Efecto del tiempo de exposición sobre la concentración de cobre soluble liberado desde una cañería de cobre expuesta a agua sintética después de 24 horas de estagnación. Agua sintética sin materia orgánica (o), con 3 mgCOT/L de los AH (Δ)	

y con 3 mgCOT/L de los AF (□). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.	72
Figura 5-2: Efecto del tiempo de exposición sobre la concentración de cobre particulado determinado después de 24 horas de estagnación. Agua sintética sin materia orgánica (o), con 3 mgCOT/L de los AH (Δ) y con 3 mgCOT/L de los AF (□). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.	74
Figura 5-3: Cañerías de cobre antes (izquierda) y después (derecha) de ser expuestas a agua libre de materia orgánica.	75
Figura 5-4: Efecto del tiempo de exposición sobre la concentración de oxígeno disuelto en el agua sintética contenida en las cañerías de cobre y medida después de 24 horas de estagnación. Agua sintética sin materia orgánica (o), con 3 mgCOT/L de los AH (Δ) y con 3 mgCOT/L de los AF (□). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.	77
Figura 5-5: Efecto del tiempo de exposición sobre la alcalinidad del agua sintética utilizada para exponer las cañerías de cobre, después de 24 horas de estagnación. Agua sintética sin materia orgánica (o), con 3 mgCOT/L de los AH (Δ) y con 3 mgCOT/L de los AF (□). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.	79
Figura 5-6: Efecto de los AH y AF (3 mgCOT/L) y del período de exposición sobre la adsorción de materia orgánica sobre cañerías de cobre.	81
Figura 5-7: Microfotografías SEM de superficies de cobre expuestas durante 4 meses (22°C) a materia orgánica antes y después de lavarlas con H ₂ SO ₄ (10 % v-v) respectivamente: AH (a y b), AF (c y d) y sin MON (e y f).	87
Figura 5-8: Microfotografías ópticas de alta resolución de superficies de cobre expuestas durante 4 meses (22°C) a materia orgánica antes y después de lavarlas con H ₂ SO ₄ (10 % v-v) respectivamente: AH (a y b), AF (c y d), y sin MON (e y f). Magnificación 10X.	88
Figura 5-9: Comparación de concentraciones de cobre en agua potable con MON reportados en la literatura con los resultados experimentales	93
Figura 5-10: Cinética de adsorción de los AH sobre superficies de láminas de cobre expuestas a agua sintética dosificada con los AH a pH 6,1; 10 mg/L de cloruros; 3,6	

mg/L de calcio; 2 mg/L de sulfatos y 60 mg/L como CaCO_3 de alcalinidad. Las barras de error corresponden a la desviación estándar.....	98
Figura 5-11: Cinética de adsorción de los AF sobre superficies de láminas de cobre expuestas a agua sintética dosificada con los AF a pH 6,1; 10 mg/L de cloruros; 3,6 mg/L de calcio; 2 mg/L de sulfatos y 60 mg/L como CaCO_3 de alcalinidad. Las barras de error corresponden a la desviación estándar.....	99
Figura 5-12: Efecto del tiempo de equilibrio sobre el pH del agua sintética (10 mg/L de cloruros; 3,6 mg/L de calcio; 2 mg/L de sulfatos y 60 mg/L como CaCO_3 de alcalinidad) utilizada en el experimento de cinética de adsorción de los AH y de los AF sobre la superficie de láminas de cobre expuestas a agua sintética. Las barras de error corresponden a la desviación estándar.	104
Figura 5-13: Efecto del tiempo de equilibrio sobre el oxígeno disuelto del agua sintética (pH 6,1; 10 mg/L de cloruros; 3,6 mg/L de calcio; 2 mg/L de sulfatos y 60 mg/L como CaCO_3 de alcalinidad) utilizada en el experimento de cinética de adsorción de los AH y de los AF sobre la superficie de láminas de cobre expuestas a agua sintética. Las barras de error corresponden a la desviación estándar.	105
Figura 5-14: Microfotografías SEM de laminas de cobre expuestas a agua libre de materia orgánica, a agua dosificada con los AH y a agua dosificada con los AF, después de 20 horas, después de 20 días y después de 5 meses (1000X).	107
Figura 5-15: Isotherma de adsorción de los AH contenidos en un agua sintética (pH 6,1; 10 mg/L de cloruros; 3,6 mg/L de calcio; 2 mg/L de sulfatos y 60 mg/L como CaCO_3 de alcalinidad) sobre la superficie de láminas de cobre. Se presentan los datos experimentales para agua sintética dosificada con los AH (Δ) y se presenta el ajuste hecho con el modelo de Langmuir (línea continua). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.....	110
Figura 5-16: Isotherma de adsorción de los AF contenidos en un agua sintética (pH 6,1; 10 mg/L de cloruros; 3,6 mg/L de calcio; 2 mg/L de sulfatos y 60 mg/L como CaCO_3 de alcalinidad) sobre la superficie de láminas de cobre. Se presentan los datos experimentales para agua sintética dosificada con los AF ($\square$) y se presenta el ajuste	

hecho con el modelo de Langmuir (línea continua). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.....	111
Figura 5-17: Efecto de la temperatura sobre la constante de adsorción de ya sea los AH o los AF contenidos en un agua sintética (pH 6,1; 10 mg/L de cloruros; 3,6 mg/L de calcio; 2 mg/L de sulfatos y 60 mg/L como CaCO_3 de alcalinidad) sobre la superficie de láminas de cobre. Se presentan los datos para agua sintética con 3 mgCOT/L de los AH (Δ) y con 3 mgCOT/L de los AF ($\square$). La línea continúa corresponde al ajuste lineal de los datos. Las barras de error corresponden a la desviación estándar.	115
Figura 5-18: Efecto del pH sobre la adsorción de los AH contenidos en un agua sintética sobre láminas de cobre. Blanco de agua desionizada (o), agua sintética con pH 7.2 (Δ) y agua sintética con pH 7.8 ($\square$). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.	120
Figura 5-19: Efecto del pH sobre la adsorción de los AF contenidos en un agua sintética sobre láminas de cobre. Blanco de agua desionizada (o), agua sintética con pH 7.2 (Δ) y agua sintética con pH 7.8 ($\square$). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.	121
Figura 5-20: Efecto del sulfato contenido en un agua sintética sobre la adsorción de los AH sobre láminas de cobre. Blanco de agua desionizada (o), agua sintética con 50 mg/L de sulfato (Δ) y agua sintética con 245 mg/l de sulfato ($\square$).Las barras de error corresponden a la desviación estándar.	123
Figura 5-21: Efecto del sulfato contenido en un agua sintética sobre la adsorción de los AF sobre láminas de cobre. Blanco de agua desionizada (o), agua sintética con 50 mg/L de sulfato (Δ) y agua sintética con 245 mg/l de sulfato ($\square$). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.	124
Figura 5-22: Efecto de la alcalinidad de un agua sintética sobre la adsorción de los AH sobre láminas de cobre. Blanco de agua desionizada (o), agua sintética con alcalinidad 60 mgL como CaCO_3 (Δ) y agua sintética con alcalinidad 185 mgL como CaCO_3 ($\square$). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.	126
Figura 5-23: Efecto de la alcalinidad de un agua sintética sobre la adsorción de los AF sobre láminas de cobre. Blanco de agua desionizada (o), agua sintética con alcalinidad	

60 mgL como CaCO_3 (Δ) y agua sintética con alcalinidad 185 mgL como CaCO_3 ($\square$).	
Las barras de error corresponden a la desviación estándar.	127
Figura 6-1: Distribución de especies de cobre calculada a partir de los resultados experimentales para aguas dosificadas con los AH y con los AF	131
Figura 6-2: Velocidad de precipitación de Malaquita para aguas sin materia orgánica (o), dosificadas con los AF ($\square$) y con los AH (Δ).	138

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERIA

EFFECTO DE LA MATERIA ORGÁNICA NATURAL SOBRE LA PRECIPITACIÓN
DE MALAQUITA EN CAÑERÍAS DE COBRE EXPUESTAS A AGUA POTABLE

Tesis enviada a la Dirección de Investigación y Postgrado en cumplimiento parcial de los
requisitos para el grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería.

ARTURO ALEJANDRO REYES ROMÁN

RESUMEN

El contacto de una cañería de cobre con el agua potable inicia un proceso de corrosión que da lugar a la formación de fases sólidas, tales como óxidos, hidróxidos y carbonatos y/o sulfatos básicos de cobre. El efecto principal de estas fases es la disminución de la velocidad de corrosión y de los niveles de cobre que se liberan al agua. A diferencia de los efectos que el pH, la alcalinidad o los aniones tienen sobre la corrosión y liberación de cobre al agua potable, la influencia de la materia orgánica natural –en la forma de ácidos húmicos y de ácidos fúlvicos- es un tema menos comprendido. El contacto de una cañería de cobre con agua potable que contiene materia orgánica natural causa el aumento de la concentración de cobre con respecto a aguas potables que no la contienen y la inhibición de la precipitación de Malaquita sobre la superficie de la cañería.

El efecto de la materia orgánica natural sobre la corrosión de cañerías de cobre se ha estudiado sin considerar el rol de sus componentes fundamentales, los ácidos húmicos y los ácidos fúlvicos. En este trabajo se estudió por primera vez el efecto de los ácidos húmicos y de los ácidos fúlvicos sobre la corrosión de cañerías de cobre expuestas a agua potable.

Es posible que la inhibición de la precipitación de la Malaquita se deba a la adsorción de materia orgánica natural. El objetivo de esta tesis fue determinar el efecto de los ácidos húmicos y de los ácidos fúlvicos sobre la precipitación de Malaquita. El estudio se abordó desde dos ángulos: liberación de cobre desde cañerías de cobre expuestas a agua potable dosificadas con los ácidos húmicos y con los ácidos fúlvicos y adsorción de los ácidos húmicos y de los ácidos fúlvicos sobre láminas de cobre.

Mediante experimentos estáticos realizados con agua potable sintética, se concluyó que los ácidos húmicos y los ácidos fúlvicos modificaron el perfil de envejecimiento de la cañería de cobre. Los resultados demostraron que los ácidos húmicos y los ácidos fúlvicos incrementaron la concentración de cobre soluble en comparación con el agua sin materia orgánica. En el agua que contenía los ácidos húmicos se liberaron a lo largo del período de exposición entre 3 a 16.7 veces más cobre soluble que en el agua dosificada con los ácidos fúlvicos. Las concentraciones de oxígeno disuelto determinadas en presencia de los ácidos

húmicos fueron entre 1.1 hasta 4 veces mayores que las determinadas en presencia de los ácidos fúlvicos. Se demostró que los ácidos húmicos y los ácidos fúlvicos se adsorbieron sobre las superficies internas de las cañerías de cobre. Los porcentajes de adsorción variaron entre un 18 y 30% para los ácidos húmicos y entre un 20 y 26% para los ácidos fúlvicos. Los ácidos húmicos inhibieron completamente la precipitación de Malaquita, mientras que los ácido fúlvicos lo hicieron parcialmente.

En los experimentos de adsorción, realizados con agua potable sintética, se demostró que los ácidos húmicos y los ácidos fúlvicos se adsorbieron sobre las láminas cobre. Los valores calculados de las constantes cinéticas de adsorción de los ácidos húmicos y de los ácidos fúlvicos fueron 0.259 ± 0.202 y 0.313 ± 0.242 (mgCOTgCu-1h-1), respectivamente. Las constantes de adsorción de Langmuir calculadas para los ácidos húmicos y para los ácidos fúlvicos fueron 0.0598 ± 0.0320 y 0.0478 ± 0.0177 (Lmg⁻¹) respectivamente. Se determinó que aguas con valores de pH 7.2 y pH 7.8, concentraciones de sulfato de 50 y 245 mg/L y alcalinidad de 60 y 180 mg/L como CaCO₃ influyeron sobre la adsorción de los ácidos húmicos y de los ácidos fúlvicos. Los AH adsorbidos sobre el cobre impidieron la formación de películas de Malaquita. En presencia de los AF se formó Malaquita.

En conclusión se demostró, mediante experimentos estáticos y mediante experimentos de adsorción, que los ácidos húmicos inhibieron por completo la formación de Malaquita sobre cañerías de cobre. En contraste, los ácidos fúlvicos no impidieron la formación de Malaquita, aunque el cubrimiento de la superficie con este compuesto fue menor que cuando no se utilizó materia orgánica. Se demostró que la presencia de ácidos húmicos y de ácidos fúlvicos en el agua potable sintética influyó sobre la corrosión de cañerías de cobre, sobre la precipitación de Malaquita y sobre la solubilidad del cobre.

Palabras Claves: corrosión, cañerías cobre, materia orgánica natural, malaquita, adsorción

Miembros de la Comisión de Tesis Doctoral

Gustavo Lagos

Tomás Vargas

Héctor Jorquera

César Sáez

Carlos Müller

Cristián Vial

Santiago, Enero, 2012

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERIA

EFFECTO DE LA MATERIA ORGÁNICA NATURAL SOBRE LA PRECIPITACIÓN
DE MALAQUITA EN CAÑERÍAS DE COBRE EXPUESTAS A AGUA POTABLE

Tesis enviada a la Dirección de Investigación y Postgrado en cumplimiento parcial de los
requisitos para el grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería.

ARTURO ALEJANDRO REYES ROMÁN

ABSTRACT

Contact of copper pipes with potable water gives rise to a corrosion process that results in the formation of solid phases such as copper oxides, hydroxides and basic carbonates and/or sulfates. The main effect of these phases is a reduction in the corrosion rate and the copper levels that are released into the water. Contrary to the effects that pH, alkalinity or anions have on corrosion and the release of copper into the water, the influence of natural organic matter – in the form of humic and fulvic acids – is a less understood topic. Contact of a copper pipe with potable water containing natural organic matter causes an increase in the concentration of copper, in contrast with organic free potable waters, and also inhibits the precipitation of malachite on the surface of the pipe.

The effect of natural organic matter on the corrosion of copper pipes has been studied without considering the role of their fundamental components, humic and fulvic acids. In this paper a pioneering study was made of the effect of humic and fulvic acids on the corrosion of copper pipes exposed to potable water.

It is possible that the inhibition of malachite precipitation may be due to the adsorption of natural organic matter. The objective of this thesis was to determine the effect of humic and fulvic acids on malachite precipitation. The study was addressed from two angles: release of copper from copper pipes exposed to potable water dosed with humic and fulvic acids, and adsorption of humic and fulvic acids on copper sheets.

As a result of static experiments conducted with synthetic potable water, the conclusion reached was that humic and fulvic acids modified the aging profile of copper pipes. The results showed that humic and fulvic acids increased the concentration of soluble copper in comparison with organic-free water. In water containing humic acids, between 3 to 16.7 times more soluble copper was released during the exposure period than in water dosed with fulvic acids. The concentrations of dissolved oxygen found in the presence of humic acids were 1.1 to 4 times greater than those determined in the presence of fulvic acids. It was shown that humic and fulvic acids were adsorbed on the inner surfaces of the copper pipes. The adsorption percentages varied between 18% and 30% for humic acids and

between 20% and 26% for fulvic acids. The humic acids inhibited the precipitation of malachite completely, whereas the fulvic acids did so only partially.

In the adsorption experiments conducted using synthetic potable water, it was seen that the humic and fulvic acids were adsorbed on the copper sheets. The values calculated on the basis of the kinetic adsorption constants of the humic and fulvic acids were 0.259 ± 0.202 and 0.313 ± 0.242 (mgCOTgCu-1h-1), respectively. The Langmuir adsorption constants calculated for the humic and fulvic acids were 0.0598 ± 0.0320 y 0.0478 ± 0.0177 (Lmg-1) respectively. It was determined that waters with pH values of 7.2 and 7.8, sulfate concentrations of 50 and 245 mg/L and alkalinity of 60 and 180 mg/L in the form of CaCO_3 affected the adsorption of the humic and fulvic acids. The humic acids adsorbed on the copper prevented the formation of malachite film, whereas malachite was formed in the presence of the fulvic acids.

In conclusion it was demonstrated, by means of static and adsorption experiments, that humic acids completely inhibited the formation of malachite in copper pipes. In contrast, fulvic acids did not prevent the formation of malachite, although the surface covering of this compound was less than when no organic matter was used. It was shown that the presence of humic and fulvic acids in synthetic potable water had an influence on the corrosion of copper pipes, on the precipitation of malachite and on the solubility of the copper.

Keywords: corrosion, copper, natural organic matter, malachite, adsorption.

Miembros de la Comisión de Tesis Doctoral

Gustavo Lagos
Tomás Vargas
Héctor Jorquera
César Sáez
Carlos Müller
Cristián Vial
Santiago, Enero, 2012

1. INTRODUCCIÓN

El cobre es un material cuya resistencia a la corrosión y sus buenas propiedades mecánicas y químicas motivaron este estudio en su uso como cañerías para distribuir agua potable. Sin embargo, la exposición de las cañerías al agua potable causa que éstas se corroan. La corrosión de cañerías de cobre es un fenómeno de interés, ya que dependiendo principalmente del tipo de agua potable, las concentraciones de cobre liberadas al agua pueden sobrepasar los estándares y guías que las agencias ambientales han establecido como límites para asegurar la protección de la salud humana.

El proceso de corrosión de la cañería de cobre expuesta a agua potable causa el aumento de la concentración de cobre en el medio acuoso y la precipitación paulatina de fases estables sobre la superficie interna de la cañería. La velocidad de formación de estas fases depende principalmente de la composición química del medio, de la temperatura y del tiempo que el metal se mantenga en contacto con dicho medio (Lagos et al., 2001; Letelier, 2003). Ver Figura A-1 del anexo A.

En términos generales, el cobre liberado al agua potable desde las cañerías de cobre aumenta con el tiempo de estagnación del agua en las cañerías, con la disminución del pH y con el aumento de la alcalinidad del agua (Cruse *et al.*, 1988; Schock *et al.*, 1995; Lagos *et al.*, 2001). La precipitación de fases protectoras de la corrosión, tales como la Malaquita, disminuye la velocidad de corrosión del cobre y la liberación de cobre al agua.

Sin embargo, la presencia de materia orgánica natural (MON) en el agua potable, inhibe la formación de dichas fases, y como consecuencia, el proceso corrosivo se mantiene y se liberan altas concentraciones de cobre al agua potable.

Esta tesis se desarrolló gracias al aporte de fondos públicos provenientes de CORFO, a través del proyecto número 05CN11-IXM-19 titulado “Modelos para evaluar la exposición al cobre y sus efectos en seres humanos”, de la Comisión Chilena del Cobre (COCHILCO), a través de su Comisión Técnica Asesora del Presidente de la República en las Negociaciones con la Organización Mundial de la Salud para la Revisión de la Guía sobre Calidad del Agua Potable” (CTA) y del proyecto "Development of copper pipe leaching predictive model", financiado por la International Copper Association (ICA).

2. EFECTO DE IONES INORGÁNICOS, DE LA MATERIA ORGÁNICA NATURAL Y DE OTROS FACTORES SOBRE LA CORROSIÓN DE CAÑERÍAS DE COBRE

La norma del plomo y del cobre (USEPA, 1993), fijó un valor máximo de 1.3 mg/L de cobre en agua potable estagnada durante 6 horas. Posteriormente la Organización Mundial de la Salud (World Health Organization, 1998) estableció un valor de 2.0 mg/L de cobre bajo las mismas condiciones.

El cobre en el agua potable se origina a partir de un proceso de corrosión que sucede en las paredes de las cañerías de cobre. La corrosión del cobre es un proceso de naturaleza electroquímica, aunque también hay procesos simultáneos en los que el cobre se puede disolver químicamente. La solubilidad de los productos de corrosión y la cinética de su formación o disolución juegan un rol central en el proceso (Schock *et al.*, 1995). La solubilidad de los productos de corrosión determina la concentración del ión cúprico (Cuadrado *et al.*, 2000).

Cuando la cañería de cobre es expuesta al agua potable, comienza un proceso de precipitación y disolución de compuestos de cobre (Letelier, 2003). El tipo de compuesto formado es un factor clave que controla la máxima cantidad de cobre soluble en el agua. A medida que transcurre el tiempo, los compuestos cambian desde formas más a menos solubles. A este fenómeno, en el caso de las cañerías de cobre se le ha llamado “envejecimiento” (Edwards *et al.*, 2001).

Existen diferentes tipos de corrosión de cobre (AWWA, 1999; Lagos, 2001). La corrosión uniforme constituye el principal mecanismo de liberación de subproductos de cobre al agua potable (van den Hoven, 1995). Las cañerías de cobre que sufren corrosión uniforme presentan una superficie cubierta por una película verde azulada o de color rojizo. La corrosión localizada aparece de manera aleatoria. Este tipo de corrosión se distingue en base al tipo de agua en donde ocurre y según la morfología del pit sobre la superficie de cobre (Ver Tabla 2-1).

Tabla 2-1: Tipos de corrosión que ocurren en una cañería de cobre.¹

Características	Corrosión Uniforme	Corrosión Tipo I (agua fría)	Corrosión Tipo II (agua caliente)	Corrosión Tipo III (agua blanda)
Forma del pit	No hay pits	Profundo y angosto	Más angosto que el de tipo I	Ancho y poco profundo
Problema	Agua azul o verde, alta liberación de productos	Falla de la cañería	Falla de la cañería	Agua azul, liberación de productos voluminosos
Calidad del agua	Aguas blandas de bajo pH (<7.2)	Aguas de pozo duras, frías con pH entre 7 y 8, alto sulfato relativo a cloruro y bicarbonato, alto CO ₂	Agua Caliente, pH bajo 7.2, alto sulfato relativo a bicarbonato, depósitos ocasionales de Mn	Aguas blandas, pH mayores a 8.0
Factores inicializadores	Ninguno	Depósitos en la superficie de la cañería (cloro, carbono)	Altas temperaturas, alto cloro residual, partículas	pH mayores a 8.0 y bajo cloro residual
Tratamientos y factores aminorantes	Aumento del pH o del bicarbonato	Aumento del pH y del bicarbonato, materia orgánica disuelta	Temperaturas más bajas, pH más altos, aumento de pH y bicarbonato	Aumento de dureza y alcalinidad, cloro residual a más de 0.5 mg/L

¹ Fuente: parte de la información fue tomada de Edwards, M., Ferguson, J. F., Reiber, S. H. (1994). The pitting corrosion of copper, Journal of American Water Works Association, 86, 74.

La corrosión de cañerías de cobre ha sido estudiada en aguas que contienen compuestos inorgánicos y orgánicos. Los aspectos inorgánicos han sido ampliamente estudiados e incluyen el estudio del efecto de la alcalinidad, del pH, de los cloruros, de los fosfatos y de los sulfatos, etc. (Adeloju y Hughes, 1986; Werner, 1992; Edwards *et al.*, 1994; Hongve y Andruchow, 1995; Schock *et al.*, 1995; Werner *et al.*, 1995; Dodrill, *et al.*, 1996; Korshin *et al.*, 1996; Letelier *et al.*, 2008). Se sabe poco sobre los efectos del nitrato, del cloro y de sus compuestos derivados. El efecto de la MON sobre la corrosión del cobre ha sido estudiado principalmente desde la perspectiva de la complejación del metal con MON. Sin embargo, sólo Korshin *et al.* (1996) han abordado la adsorción de MON sobre este metal.

También se han reportado casos de corrosión asociados con la existencia de biofilms microbianos (Geesey *et al.*, 1994; Reyes *et al.*, 2008; Pavissich *et al.*, 2010). A este tipo de corrosión se le conoce como corrosión inducida microbiológicamente (CIM). Una de las manifestaciones de la CIM se conoce como el fenómeno del “agua azul” (Webster *et al.*, 1996).

En la Figura 2-1 se muestra la microfotografía registrada para una muestra de cañería que sufrió CIM. En la imagen se observa la estructura de las sustancias poliméricas extracelulares producidas por los microorganismos y las bacterias baciliformes. La microfotografía de microscopía electrónica de barrido fue registrada luego que la muestra fue sometida a un tratamiento cuyo objetivo fue preservar las estructuras orgánicas generadas por la actividad de los microorganismos (Reyes *et al.*, 2008).

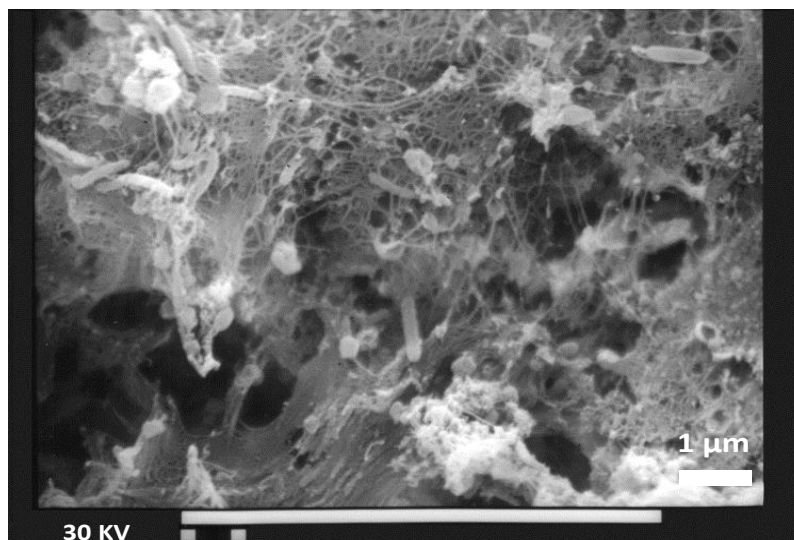


Figura 2-1: Microfotografía de una sección de cañería de cobre proveniente de una casa de la ciudad de Talca. Magnification 7000x.

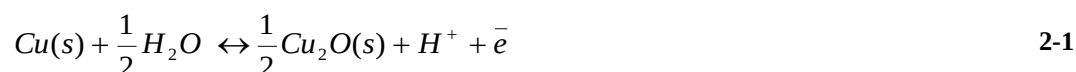
Los aspectos relativos a cinética electroquímica y tipos de corrosión no serán abordados en este trabajo. A continuación se describen las características de compuestos tales como la Cuprita ($\text{Cu}_2\text{O(s)}$), el Hidróxido Cúprico ($\text{Cu(OH)}_2\text{(s)}$), la Tenorita (CuO(s)) y la Malaquita ($\text{CuCO}_3\text{Cu(OH)}_2\text{(s)}$). Estos compuestos se forman sobre la superficie interna de una cañería de cobre expuesta a agua potable. Luego se presentan los efectos que los aniones presentes en el agua potable causan sobre la corrosión de cañerías de cobre.

2.1. La Cuprita: capa protectora natural del cobre

El cobre en contacto con un medio acuoso oxigenado se corroe y se forma una capa compacta y adherente de Cuprita (Ives y Rawson, 1962a). Según el modelo de “doble capa”, cuando la película crece se distinguen dos capas: una capa interna continua y delgada y otra con una estructura desordenada, con alta resistencia eléctrica y porosidad. Esta última permite la migración de las moléculas e iones mediante difusión. De acuerdo a

Callot *et al.* (1978), la Cuprita es la única película que permanece en contacto con la superficie metálica de cobre.

La Cuprita se oxida y forma iones cúpricos (Cu^{2+}). Estos iones pueden precipitar o mantenerse en solución, dependiendo de la composición química del medio (Werner *et al.*, 1995). La oxidación del ión cuproso (Cu^+) hasta Cu^{2+} es el paso que controla la oxidación del cobre (Merkel *et al.*, 2002). En la Ecuación 2-1 se muestra la reacción de oxidación de cobre metálico hasta Cuprita. Los electrones producidos por la reacción son removidos mediante migración a través de los defectos de las caras de la Cuprita. Los electrones llegan hasta la superficie externa de la película de Cuprita y reaccionan con el oxígeno (Ecuación 2-2). La reacción anterior permite que se produzca la reacción de corrosión (Ecuación 2-3).



La formación de una película de Cuprita no impide que se reduzca la velocidad de corrosión del cobre. La capa protectora de la corrosión se forma cuando precipitan compuestos cúpricos sobre la superficie de la “doble capa” (Ives y Rawson, 1962a; Schock *et al.*, 1995; Edwards *et al.*, 1996). El comportamiento y estabilidad de la película de Cuprita depende del pH, del carbono inorgánico disuelto (CID) y de la concentración de cloruro (Cl^-). A pH 7, el cubrimiento es más estable cuando la razón entre CID y Cl^- es cercana a 2. Sin embargo, a pH 8.5 se forma carbonato (CO_3^{2-}) y la película de Cuprita se deteriora. La deterioración de la película de Cuprita expuesta a un determinado pH depende principalmente de la razón entre el CID y el Cl^- (Schock *et al.*, 1995).

2.2. El oxígeno disuelto en agua potable

El contacto de una cañería de cobre con un agua que está saturada con oxígeno aumenta la concentración de cobre (Ecuación 2-3). Como consecuencia de esto, la concentración de oxígeno disminuye según una ley de velocidad de primer orden (Merkel *et al.*, 2002). De acuerdo a Merkel *et al.* (2002), el oxígeno está en contacto con la Cuprita y no con el cobre metálico (Cu^0). Asimismo, existe correlación entre la velocidad de consumo de oxígeno y la velocidad de incremento de cobre disuelto (Werner *et al.*, 1992). El aumento de la concentración de cobre se debe a la oxidación de la Cuprita (Ecuación 2-3).

Taxén, Lagos y Letelier (2010) plantearon que existen dos mecanismos para explicar la reducción de la concentración de oxígeno disuelto y la liberación de cobre al agua desde una cañería. En el primer mecanismo, la Cuprita se disuelve químicamente y reacciona con el oxígeno disuelto en el agua para formar especies de cobre con estado de oxidación II (Cu(II)) (Bech-Nielsen y Juhl., 1993), tal como se muestra en la Ecuación 2-4.



En el segundo mecanismo, el oxígeno disuelto es incorporado dentro de una capa hidratada externa de Cuprita y se forma el $\text{Cu(OH)}_2^*(\text{s})$. El asterisco en la fórmula $\text{Cu(OH)}_2(\text{s})^*$ indica que este compuesto es un intermedio inestable. Después de un determinado tiempo de estagnación, el oxígeno disuelto que oxida la Cuprita puede consumirse por completo (Ecuación 2-5).



Werner *et al.* (1992) reportó que cuando el oxígeno es consumido ocurre la reacción entre Cu^{2+} y el Cu^0 , dando lugar a la formación de Cuprita (Ecuación 2-6).



Vargas *et al.* (2010) determinaron que el consumo de oxígeno disuelto durante 24 horas de estagnación no está limitado por difusión.

2.3. pH

El pH es uno de los parámetros más significativos que influyen sobre la corrosión del cobre. En general, a medida que el pH disminuye, la velocidad de corrosión aumenta (Cruse *et al.*, 1988; Schock, 1995; van den Hoven *et al.*, 1995). A pH ácidos ($pH < 5$) se favorece la corrosión uniforme, la cual ocurre a altas velocidades. A valores de $pH > 9$, el cobre se encuentra protegido de la corrosión, aunque existen excepciones. El cobre se corroe lentamente a $pH < 9$. Entre pH 5 y 9, es posible que ocurra corrosión localizada, si es que no se ha formado una película protectora sobre la superficie de cobre (AWWA, 1999).

Por ejemplo, para una cañería nueva expuesta a un agua de alcalinidad de 50 mg/L como $CaCO_3$, la disminución de pH 8.5 hasta pH 7.0 causa que la velocidad de corrosión de cobre aumente desde aproximadamente $0.2 \mu A/cm^2$ hasta $3.5 \mu A/cm^2$. Para un agua de alcalinidad de 250 mg/L como $CaCO_3$, la disminución de pH 8.5 hasta pH 7.0 causa que la velocidad de corrosión de cobre aumente desde aproximadamente $0.5 \mu A/cm^2$ hasta $2.0 \mu A/cm^2$ (Edwards *et al.*, 1996). Para cañerías de cobre de 3 meses de envejecimiento, las velocidades de corrosión aumentaron desde aproximadamente $1.1 \mu A/cm^2$ hasta $1.4 \mu A/cm^2$ cuando el pH disminuyó desde pH 7.7 hasta 7.0, para alcalinidad de 250 mg/L como $CaCO_3$. Para un agua de alcalinidad de 100 mg/L como $CaCO_3$, ocurrió un aumento de la velocidad de corrosión desde aproximadamente $0.05 \mu A/cm^2$ hasta $0.8 \mu A/cm^2$ cuando el pH disminuyó desde pH 7.7 hasta 7.0 (Edwards *et al.*, 1996).

El pH influye sobre la solubilidad de las películas protectoras que se forman (AWWA, 1999). Cuando se aumenta el pH, ocurre la precipitación de carbonato de calcio ($\text{CaCO}_3(\text{s})$), lo cual tiene efectos benéficos sobre la corrosión del cobre (Edwards *et al.*, 1994; Schock *et al.*, 1995; Edwards *et al.*, 1996; Edwards *et al.*, 2001).

De acuerdo a la Tabla 2-2, las reacciones de formación de compuestos de cobre, tales como el Hidróxido Cúprico, la Tenorita o la Malaquita dependen del pH del medio. En la Figura 2-2 se muestra el efecto del pH sobre la solubilidad del cobre, suponiendo que diferentes compuestos de cobre controlan la solubilidad. En la Tabla 2-2 se presentan las constantes de solubilidad que han sido reportadas para la Tenorita y el Hidróxido Cúprico.

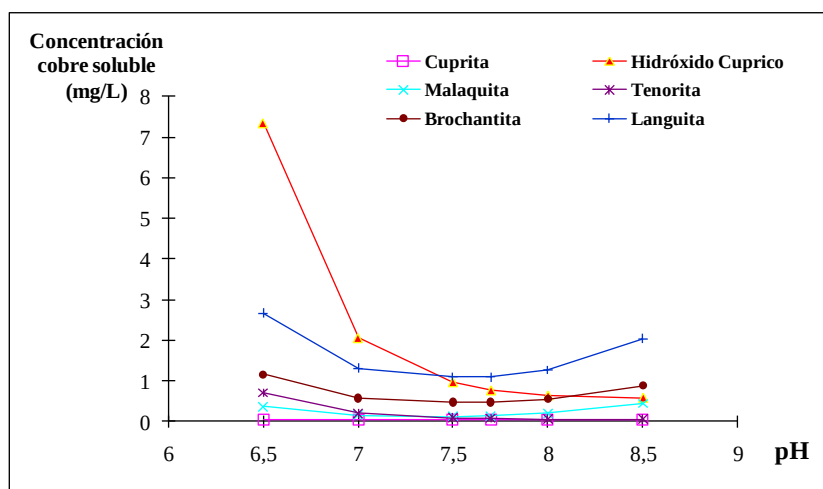


Figura 2-2: Efecto del pH sobre la solubilidad de cobre en presencia de diferentes sólidos de cobre²

² Los cálculos fueron hechos con el software MineqL (Schecher, W. S., Mcavoy D. C. (2001). MINEQL+. A Chemical Equilibrium Program for PCs. Version 4.03 for Windows. User's Manual. Environmental Research Software, Hallowell, ME, USA)

Tabla 2-2: Compuestos de cobre que se pueden formar en una cañería de cobre³.

Reacción	-log Kps	Nombre del compuesto	Referencia
$2Cu^{+} + H_2O \leftrightarrow 2H^{+} + Cu_2O(s)$	1.406	Cuprita	A
$Cu^{+} + Cl^{-} \leftrightarrow CuCl(s)$	6.730	Nantoquita	A
$Cu^{2+} + 2Cl^{-} \leftrightarrow CuCl_2(s)$	-6.257	Melanotalita	D
$2Cu^{+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow Cu_2SO_4(s)$	1.950	Sulfato cuproso	C
$Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 5H_2O \leftrightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$	2.640	Chalcantita	C
$2Cu^{+} + HS^{-} \leftrightarrow Cu_2S(s) + H^{+}$	34.920	Calcocita	A
$2Cu^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrow CuOCuSO_4(s) + 2H^{+}$	-10.303	Dolerofano	D
$H_4SiO_4 + Cu^{2+} \leftrightarrow CuH_2SiO_4(s) + 2H^{+}$	-6.500	Dioptasa	B
$2Cu^{2+} + 3H_2O + NO_3^{-} \leftrightarrow Cu_2OH_3NO_3(s) + 3H^{+}$	-9.251	Nitrato básico de cobre	A
$Cu^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow Cu(OH)_2(s) + 2H^{+}$	-8.674	Hidróxido cúprico	A
$Cu^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow CuCO_3(s)$	11.500	Carbonato cúprico	A
$2Cu^{2+} + CO_3^{2-} + 2H_2O \leftrightarrow CuCO_3Cu(OH)_2(s) + 2H^{+}$	5.306	Malaquita	A
$Cu^{2+} + H_2O \leftrightarrow CuO(s) + 2H^{+}$	-7.644	Tenorita	A
$4Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 7H_2O \leftrightarrow Cu_4SO_4(OH)_6H_2O(s) + 6H^{+}$	-17.489	Langita	E
$2Cu^{2+} + Cl^{-} + 3H_2O \leftrightarrow Cu_2OH_3Cl(s) + 3H^{+}$	-7.391	Atacamita	A
$3Cu^{2+} + 2CO_3^{2-} + 2H_2O \leftrightarrow Cu_3(CO_3)_2(OH)_2(s) + 2H^{+}$	16.906	Azurita	A
$3Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 4H_2O \leftrightarrow Cu_3SO_4(OH)_4(s) + 4H^{+}$	-8.788	Antlerita	F
$4Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 6H_2O \leftrightarrow Cu_4SO_4(OH)_6(s) + 6H^{+}$	-15.222	Brocantita	A
$3Cu^{2+} + 3H_2O + 2PO_4^{3-} \leftrightarrow Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O(s)$	35.120	Fosfato cúprico	C

³ A) Critical Stability Constants of Metal Complexes Database (1997). National Institute of Standards and Technology (NIST Standard Reference Database 46) ver 4.0.

B) Schecher, W. (2001). Thermochemical Data Used in MINEQL+ version 4.5. With Comparisons to Versions 4.07 and Earlier. Environmental Research Software. 16 Middle Street. Hallowell, ME 04347. Compiled in May 2001

C) Allison, J.D., Brown, D. S. Novo-Gradac, K. J. (1991). MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, DC, EPA/600/3-91/021.

D) NIST JANAF Thermochemical Tables (1985). National Institute of Standards and Technology (NIST Standard Reference Database 13) ver 1.0.

E) NIST Chemical Thermodynamics Database (1992). National Institute of Standards and Technology (NIST Standard Reference Database 2) ver 1.1.

F) International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (1998). Stability Constants Database ver 3.02. Academic Press, New York.

2.4. El Hidróxido Cúprico y la Tenorita

La concentración de cobre en el agua potable depende principalmente de la solubilidad y de las propiedades físicas del Hidróxido Cúprico, de la Tenorita y de los carbonatos básicos de cobre (Schock *et al.*, 1995) (ver Tabla 2-2). La formación del Hidróxido Cúprico está favorecida cinéticamente con respecto a la formación de Tenorita (Adeloju y Hughes, 1986). Schock *et al.* (1995) plantearon que el envejecimiento corresponde a un proceso lento de recristalización y deshidratación del Hidróxido Cúprico hasta Tenorita y luego de formación de Malaquita. Se ha propuesto que el Hidróxido Cúprico controla la solubilidad en cañerías nuevas (Hidmi y Edwards, 1999). La formación anódica del Hidróxido Cúprico ha sido demostrada (Shoesmith y Lee, 1977; Suzuki y Akahoshi, 1989; Mayer y Muller, 1992).

Schock *et al.* (1995) propusieron el “modelo del hidróxido” al observar que cuando hay altas concentraciones de carbonato, las concentraciones de cobre son mayores que las predichas por cálculos termodinámicos. El modelo implica que el Hidróxido Cúprico controla la solubilidad en un equilibrio metaestable (Linder y Taxén, 2002). Según el “modelo del hidróxido”, la formación del Hidróxido Cúprico se favorece con respecto a otras más estables, debido a que puede ser formado a partir de agua e iones hidróxidos. En cambio la precipitación de sales básicas, tales como Malaquita involucra un anión que puede estar disponible en cantidades limitadas (Taxén, Lagos, Letelier, 2010).

El “modelo del hidróxido” es un modelo termodinámico que no considera aspectos cinéticos. El modelo considera que la solubilidad del cobre en equilibrio con Hidróxido Cúprico depende solamente del pH y del carbonato total (Linder y Taxén, 2002). Por esta razón, no predice apropiadamente la concentración de cobre. Recientemente, Taxén, Lagos y Letelier (2010) han desarrollado un modelo predictivo para cobre en agua potable. Este es el modelo más completo que existe hasta la fecha, ya que considera equilibrio termodinámico, cinética, difusión, complejación orgánica, adsorción de aniones, adsorción de materia orgánica y cubrimiento de la superficie.

2.5. La solubilidad del Hidróxido Cúprico y de la Tenorita

Schindler (1967) estudió la relación entre la solubilidad y la superficie molar de la Tenorita y del Hidróxido Cúprico utilizando la norma de Ostwald (ver Figura 2-3). La norma de Ostwald establece que las secuencias de precipitación ocurren por nucleación de la fase más soluble (Schindler, 1967; Nielsen, 1981; Stumm y Morgan, 1996).

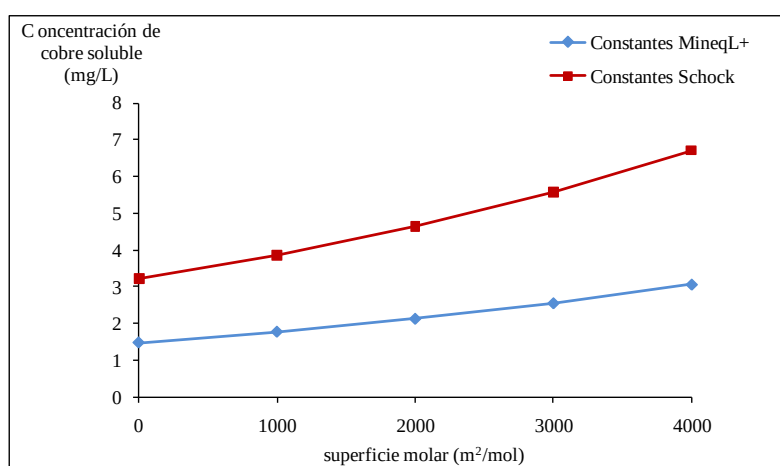


Figura 2-3: Efecto de la superficie molar sobre la concentración de cobre soluble considerando dos constantes de equilibrio termodinámico ⁴

Schindler (1967) estudió la deshidratación del Hidróxido Cúprico hasta Tenorita mediante la relación entre la energía superficial y la constante de solubilidad de un sólido. En un medio acuoso el cambio de energía libre, ΔG (J) de un sólido dividido en partículas de superficie S (m²), está dado por la Ecuación 2-7.

⁴ (Schecher, W. S., Mcavoy D. C. (2001). MINEQL+. A Chemical Equilibrium Program for PCs. Version 4.03 for Windows. User's Manual. Environmental Research Software, Hallowell, ME, USA; Schock: Schock, M. R., Lytle, D. A., Clement, J. A. (1995). Effect of pH, DIC, Orthophosphate and Sulphate on Drinking Water Cuprosolvency. EPA/600/R-95/085. U.S.E.P.A.)

$$\Delta G = \frac{2}{3} \gamma S \quad 2-7$$

En la Ecuación 2-7, γ es la energía libre superficial (tensión interfacial, J/m²) de la interfase sólido-líquido. La superficie molar, S es inversamente proporcional al área superficial de una partícula sólida. Schindler (1967) estudió el efecto de la superficie molar sobre el producto de solubilidad de un sólido mediante la Ecuación 2-8. El autor determinó que el Hidróxido Cúprico al tener mayor solubilidad que la Tenorita, también posee menor energía superficial (Schindler *et al.*, 1965).

$$\log K_{sO(S)} = \log K_{sO(S=)} + \frac{(2/3)\gamma}{2.3RT} S \quad 2-8$$

La reacción de disolución de la Tenorita (log Kps= -20.36) se describe en la Ecuación 2-9.



La reacción de disolución de Hidróxido Cúprico (log Kps = -19.33) en medio acuoso corresponde a la Ecuación 2-10.



2.6. Efecto de especies inorgánicas sobre la corrosión de cañerías de cobre

Diversos estudios (Adeloju y Hughes, 1986; Werner, 1992; Edwards *et al.*, 1994; Schock *et al.*, 1995; Werner *et al.*, 1995; Dadrill, *et al.*, 1996; Korshin *et al.*, 1996; Letelier, 2003) han mostrado que aniones tales como el sulfato (SO_4^{2-}), el Cl^- , el CO_3^{2-} y el nitrato (NO_3^-) influyen en la corrosión del cobre.

La formación de complejos entre el cobre (II) y ligandos tales como el Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} o fosfato (PO_4^{3-}) tiene efectos significativos sobre la especiación de cobre en medio acuoso. La especiación de cobre (II) está dominada por las especies tales como el $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$ y el $\text{CuCO}_3(\text{ac})$, mientras que especies tales como el $\text{Cu}(\text{OH})^+(\text{ac})$, el $\text{CuCl}^+(\text{ac})$, el $\text{Cu}(\text{CO}_3)\text{OH}^-(\text{ac})$, el $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{ac})$ y el $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}(\text{ac})$ son minoritarias. En medios salinos ácidos predominan el $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$ y el CuCl^+ y en menor proporción el $\text{CuSO}_4(\text{ac})$ y el $\text{CuCl}_2(\text{ac})$ (Powel *et al.*, 2007).

2.6.1. Carbonato y Bicarbonato

El CO_3^{2-} estabiliza el estado de oxidación II del cobre y disminuye la corrosión localizada (Mattsson y Fredikksson, 1968; Mattsson, 1988; Adeloju y Duan., 1994). El aumento de la concentración de CO_3^{2-} aumenta la velocidad de corrosión uniforme (Thomas y Tiller, 1972; Edwards *et al.*, 1996; Broo *et al.*, 1997). La Malaquita predomina a valores de pH menores que 7.0. La Tenorita predomina a valores de pH mayores que 7.0. En el caso de especies solubles, a valores de pH mayores que 7.0 predomina el $\text{CuCO}_3(\text{ac})$, el $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}(\text{ac})$ y los complejos hidroxilados de cobre. A valores de pH menores que 7.0 predomina el Cu^{2+} (Stumm y Morgan, 1996).

En la mayoría de las aguas potables, a valores de pH mayores que 7.3, la solubilidad del Cu(II) está dominada por la complejación con CO_3^{2-} . El complejo $\text{CuCO}_3(\text{OH})_2^{2-}$ aumenta

la solubilidad del Hidróxido Cúprico si el pH es mayor que 9.0. Según Schock *et al.* (1995), el CID junto con el pH regulan la solubilidad del cobre, así como la fase sólida que predomina.

Se ha planteado que el HCO_3^- tiene una naturaleza dual ya que puede inhibir o favorecer la corrosión del cobre. Existen estudios que indican que el ión bicarbonato (HCO_3^-) inhibe la corrosión del cobre (Mattsson y Fredriksson, 1968; Cruse *et al.*, 1988). El HCO_3^- aumenta la probabilidad de formación de películas protectoras tales como la Malaquita y el Carbonato Cúprico (Edwards *et al.*, 1993; Edwards *et al.*, 1996). También se ha reportado que para concentraciones de HCO_3^- sobre 0.3M se forman complejos acuosos con el cobre y se inhibe la formación de películas (Schock *et al.*, 1995). Como consecuencia de lo anterior ocurre la corrosión del cobre y aumenta la liberación de subproductos de la corrosión (Edwards *et al.*, 1996).

La naturaleza dual del HCO_3^- depende del pH de la solución. Sobre pH 7.7 se han reportado efectos benéficos, ya que se forman películas pasivantes sobre la superficie del cobre (Thomas y Tiller, 1972; Drogowska *et al.*, 1994). Sin embargo, para valores de pH menores que 7.7 y alcalinidad mayor que 100 mg/L como CaCO_3 , el HCO_3^- tiene un efecto adverso sobre la corrosión de cobre. Mattsson y Fredriksson (1968) mostraron que a pH 6.0 las corrientes de corrosión aumentaron cuando se incrementó la concentración de HCO_3^- . Cohen y Myers (1987) establecieron que no ocurre corrosión localizada al aumentar el pH desde 7.3 hasta pH 8.4 y al aumentar la alcalinidad desde 296 hasta 360 mg/L como CaCO_3 . En la Tabla 2-3, se muestran algunos equilibrios correspondientes a la formación de carbonatos de cobre.

Tabla 2-3: Constantes de estabilidad para los sistemas Cu^{2+} - H^+ - CO_3^{2-} y Cu^{2+} - HCO_3^- ⁵

Equilibrio	Log K (25°C, 1bar)
$\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{CuCO}_3(ac)$	6.74 ±0.05
	6.25 ±0.04
	5.36 ±0.05
	5.28 ±0.04
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}(ac)$	10.24 ±0.2
	8.51 ±0.2
	8.58 ±0.2
	8.45 ±0.2
$\text{Cu}^{2+} + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{HCuCO}_3^+(ac)$	1.60 ±0.1
	0.93 ±0.15
$\text{Cu}^{2+} + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CuCO}_3(ac) + \text{H}^+$	-3.55 ±0.1
	-3.59 ±0.05
	-3.80 ±0.04
	-4.17 ±0.04
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}(ac) + 2\text{H}^+$	-10.42 ±0.2
	-10.12 ±0.2
	-10.56 ±0.2
	-10.49 ±0.2

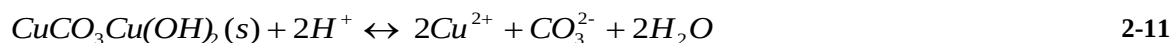
⁵ W. G. Sunda, P. J. Hanson. ACS Symposium Series 93, 147 (1979) y R. H. Byrne, W. L. Miller. Geochim. Cosmochim. Acta 49.

2.6.1.1. La Malaquita

La Malaquita es un carbonato básico de cobre de color verde azulado. Posee una estructura cristalina monoclinica que tiene tres ejes de distintas longitudes, dos de los cuales son perpendiculares unos de otros. Los cristales son cortos y aparentan ser un rectángulo distorsionado (Stoilova *et al.*, 2002). En la estructura molecular de la Malaquita los cationes cúpricos están rodeados por aniones O^{2-} y OH^- en un ordenamiento octahedrico (Süsse, 1967; Zigan *et al.*, 1977).

El conocimiento de las propiedades termodinámicas de los carbonatos básicos tales como la Malaquita o la Azurita ($2CuCO_3Cu(OH)_2(s)$) permite realizar predicciones correctas acerca de la solubilidad del cobre en el agua potable. La Malaquita se forma sobre la superficie interna de una cañería principalmente cuando se produce corrosión uniforme, bajo determinadas condiciones de pH y de temperatura (Merkel *et al.*, 2002).

La Ecuación 2-11 muestra el equilibrio de disolución de Malaquita. La Malaquita es termodinámicamente más estable que cualquier óxido o hidróxido cúprico sólido (Schock *et al.*, 1995).



Scaife (1957), Schindler *et al.* (1967), Stella y Ganzerli-Valentini (1979), Symes y Kester (1985) y Preis y Gamsjäger (2002) han determinado constantes de solubilidad para la Malaquita a 298.15 K. La mayoría de los valores reportados para el log Kps de este compuesto, varían entre -5.16 a -6.20. Symes y Kester (1985) obtuvieron un valor de log Kps = -5.48. Este valor ha sido utilizado en la mayoría de los estudios reportados sobre Malaquita y corrosión de cañerías de cobre. Sin embargo, el log Kps = -5.18 reportado por Schindler *et al.* (1967) aún no se ha reemplazado del todo.

El valor de la constante de solubilidad de la Malaquita obtenida por Schindler *et al.* (1967) fue similar a la que calcularon Preis y Gamsjäger (2002). En la Tabla 2-2 se muestran las constantes de solubilidad reportadas para la Malaquita y la Azurita.

Las zonas de predominancia de las especies de cobre en el sistema Cu-OH-CO₃-SO₄ pueden ser establecidas utilizando un diagrama potencial- pH (diagrama de Pourbaix). El diagrama de Pourbaix permite conocer las zonas de corrosión, pasividad e inmunidad de un sistema (Figura 2-4). Según el diagrama mostrado en la Figura 2-4, el cobre metálico es estable en un amplio rango de pH, pero a potenciales más bien bajos. Para potenciales por sobre el potencial de corrosión, el cobre se oxida y se forma Cuprita, Tenorita o sales básicas, tal como la Malaquita. El cobre se corroe cuando los iones Cu²⁺ y CuO₂⁻ son estables a bajo y alto pH respectivamente. La pasividad se alcanza en la zona en donde los óxidos, tales como Tenorita son estables. En la Tabla 2-4 se muestran las semirreacciones utilizadas para la construcción del diagrama.

Tabla 2-4: Semirreacciones utilizadas en Diagramas de Pourbaix ⁶

Reacción	Potencial (V_{NHE})
$Cu_2O(s) + H_2O + 2e^- \leftrightarrow 2Cu + 2OH^-$	$E = 0.471 - 0.0591 \times pH$
$2CuO(s) + H_2O + 2e^- \leftrightarrow Cu_2O(s) + 2OH^-$	$E = 0.669 - 0.0591 \times pH$
$CuO(s) + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow Cu + H_2O$	$E = 0.570 - 0.0591 \times pH$
$Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3(s) + 2e^- \leftrightarrow Cu_2O(s) + HCO_3^- + OH^-$	$E = 0.046 - 0.0296 \times pH - 0.0296 \times \log[HCO_3^-]$
$Cu(OH)_2(s) + 2e^- \leftrightarrow Cu_2O(s) + 2OH^- + H_2O$	$E = 0.747 - 0.0591 \times pH$
$Cu_2O_3(s) + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2CuO(s) + H_2O$	$E = 1.648 - 0.0591 \times pH$
$2Cu_2O_3(s) + H_2O + SO_4^{2-} + 6H^+ + 4e^- \leftrightarrow 3Cu(OH)_2CuSO_4H_2O(s)$	$E = 1.852 - 0.0147 \times \log[SO_4^{2-}] - 0.0885 \times pH$
$3Cu(OH)_2CuSO_4H_2O(s) + 2H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2Cu_2O(s) + 5H_2O + SO_4^{2-}$	$E = 0.464 - 0.0147 \times \log[SO_4^{2-}] - 0.0296 \times pH$
$Cu_2O_3(s) + HCO_3^- + SO_4^{2-} + 3H^+ + 2e^- \leftrightarrow CuCO_3Cu(OH)_2(s) + H_2O$	$E = 2.271 - 0.0296 \times \log[HCO_3^-] - 0.0885 \times pH$
$Cu^{2+} + e^- \leftrightarrow Cu^+$	$E = 0.150 + 0.0296 \times \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$
$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$	$E = 0.337 + 0.0591 \times \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu]}$
$2CuO_2^{2-} + 6H^+ + 2e^- \leftrightarrow Cu_2O(s) + 3H_2O$	$E = 2.560 + 0.0591 \times \log[CuO_2^{2-}] - 0.177 \times pH$
$CuO_2^- + 2H^+ + e^- \leftrightarrow CuO(s) + H_2O$	$E = 2.609 + 0.0591 \times \log[CuO_2^-] - 0.118 \times pH$

⁶ J.R. Scully, H. Cong, Center for Electrochemical Science and Engineering, Department of Materials Science and Engineering, University of Virginia, Charlottesville, VA 22904.

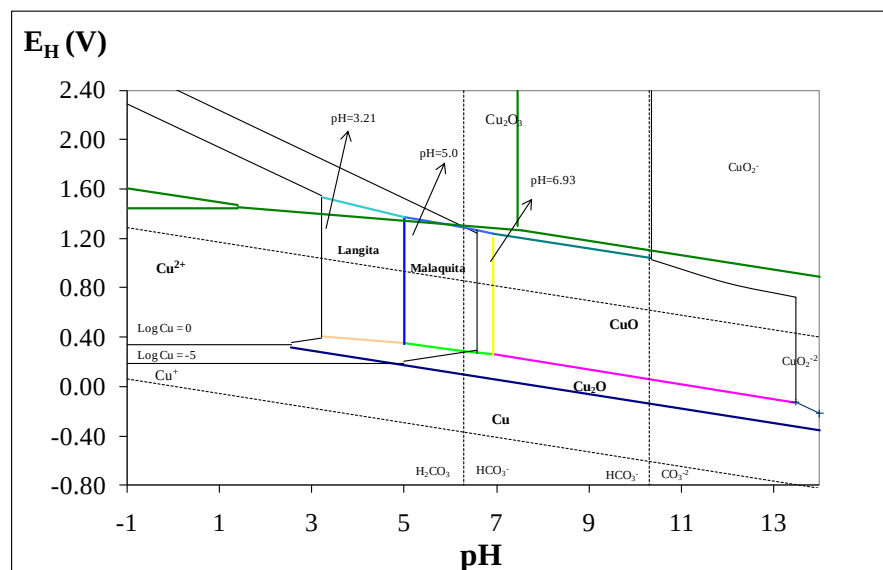


Figura 2-4: Diagrama de Pourbaix para sistemas del cobre (alcalinidad 10 mg/L como CaCO_3 y sulfato 300 mg/L).⁷

2.6.2. Cloruro

Los estados de oxidación I y II del cobre pueden ser estabilizados por el ión cloruro (Puigdomenech y Taxen, 2000) cuando se forman los complejos clorurados de cobre. El cloruro es muy agresivo cuando se pone en contacto con superficies de cobre, pudiendo causar corrosión uniforme y corrosión localizada (Nishikata *et al.*, 1990). El Cloruro Cuproso (CuCl(s)) se encuentra a menudo en el fondo de los pits y se forma a valores de pH alcalinos (Puigdomenech y Taxen, 2000). Según Lucey (1972), la corrosión localizada no ocurre en ausencia de cloruro. Sin embargo, se han reportado casos en donde este anión disminuye la velocidad de corrosión, reduciendo la probabilidad de ocurrencia de corrosión localizada (Cohen y Lyman, 1972; Edwards *et al.*, 1993; Edwards *et al.*, 1994).

⁷ M. Pourbaix, "The electrochemical basis for localized corrosion", Localized Corrosion, NACE, 1973.

El efecto benéfico del cloruro depende del espesor y extensión de las películas que se forman y del tiempo de exposición (Edwards *et al.*, 1994; Dodrill *et al.*, 1996, AWWA, 1999). Edwards *et al.* (1994), determinaron un aumento de la ocurrencia de corrosión localizada para períodos de estagnación de pocas horas, mientras que para tiempos más prolongados (días), se formó una capa protectora sobre la superficie de cobre. Ives y Rawson (1962d) observaron que con cloruro la velocidad de corrosión de cobre fue mayor que con sulfato, aunque se alcanzó la pasividad después de sólo 100 minutos de exposición. El Cloruro Cuproso se hidroliza para formar Cuprita y esta reacción predomina cuando hay bajas concentraciones de CID y altas concentraciones de cloruro (Palit y Pehkonen, 2000). Cuando ocurre corrosión localizada también puede formarse la Atacamita ($\text{Cu}_2\text{OH}_3\text{Cl(s)}$) (Letelier, 2003).

2.6.3. Sulfato

El ión sulfato estabiliza el estado de oxidación II del cobre. El ión sulfato forma compuestos que tienden a acumularse en los pits (Al-Kharafi *et al.*, 1987; Puigdomenech y Taxen, 2000). El ión sulfato es más agresivo que el cloruro cuando los períodos de exposición son prolongados (Mattsson y Fredikkson, 1968). El ión sulfato tiende a aumentar la velocidad de corrosión uniforme (Schock *et al.*, 1995; Slaats *et al.*, 2001) e inhibe el crecimiento de cristales de compuestos de cobre (Edwards *et al.*, 1994). El ión sulfato también ha sido asociado a la corrosión localizada (Cruse *et al.*, 1985; Fonseca *et al.*, 1992; Edwards *et al.*, 1994).

Cuando la razón entre el ión sulfato y el ión cloruro varía desde 2:1 hasta 4:1, aumenta la probabilidad de ocurrencia de corrosión localizada en agua fría. En presencia de ión sulfato se forman sulfatos básicos de cobre tales como la Brocantita ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4(\text{s})$), la cual posee una estructura monoclinica. Otros sulfatos básicos de cobre que pueden formarse son la Posnjakita ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$), sistema cristalino monoclinico), la Langita

($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$), sistema cristalino ortorrómbico) y la Wrowolfenita ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$), sistema cristalino monoclinico (Fleischer, 1980).

2.6.4. Fosfato

El ión fosfato contenido en el agua potable actúa como un inhibidor de la corrosión de cañerías de cobre. Sin embargo, también se han reportado casos en donde este anión incrementa la corrosión de cobre (Dartman *et al.*, 2004; Dartman *et al.*, 2009). En presencia del ión fosfato es posible disminuir el contenido de cobre liberado al agua desde una cañería, si se reduce el consumo de oxígeno (Dartman *et al.*, 2009). El aumento del cobre en el agua puede deberse a que este anión impide la precipitación de la Malaquita (Edwards *et al.*, 2002). Asimismo, la formación de Fosfato Cúprico ($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$) puede ser la causa de la reducción de la solubilidad del cobre en presencia del ión fosfato (Schock *et al.*, 1995; Edwards *et al.*, 1996; Edwards *et al.*, 2001; Edwards *et al.*, 2002). La adsorción del ión fosfato sobre la superficie de cobre también se ha relacionado con la disminución de la solubilidad del cobre (Al-Kharafi y Tantway, 1982; Reiber, 1989). En la Ecuación 2-12 se muestra la reacción de disolución del Fosfato Cúprico, cuyo valor de $\log K_{\text{ps}} = -36.9 \pm 0.4$ fue obtenido por Chukhlantsev y Alyamovskaya (1961).



2.6.5. Silicio

El Silicio está presente en el agua como Dióxido de Silicio ($\text{SiO}_2(\text{s})$), en rangos que van desde los 5 hasta los 50 mg/L (Kvech y Edwards, 2001). Kvech y Edwards (2001) demostraron que el depósito de $\text{SiO}_2(\text{s})$ sobre cañerías de cobre aumentó la liberación de cobre al agua potable, en comparación a medios sin este compuesto. Powers *et al.* (2000)

determinaron que el $\text{SiO}_2(\text{s})$ se adsorbe sobre la superficie de $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$. Además, se ha establecido que dicha adsorción inhibe la transición del Hidróxido Cúprico hasta Tenorita (Becker, 2002).

2.6.6. Nitrato

El ión nitrato es un anión que no se considera agresivo hacia cobre. Sin embargo, si la concentración de oxígeno es baja, la reducción del ión nitrato puede sustituir la reacción de reducción del oxígeno (Edwards *et al.*, 1994). El ión nitrato también causa que se modifique el tipo de película formado, lo que evita la ocurrencia de corrosión localizada. Se sabe que para concentraciones de ión nitrato mayores que 40 mg/L aumenta la probabilidad de ocurrencia de corrosión localizada (Dodrill *et al.*, 1996; Edwards *et al.*, 2001).

2.6.7. Cationes

Los cationes pueden influir indirectamente sobre el proceso de corrosión de cobre (Ives y Rawson, 1962c). Ives y Rawson (1962c) establecieron que el Bicarbonato de Calcio ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(\text{s})$) disminuyó la velocidad de corrosión de cobre en mayor extensión que el Bicarbonato de Sodio ($\text{Na}(\text{HCO}_3)(\text{s})$). Los mismos autores determinaron que por debajo del valor de saturación del $\text{CaCO}_3(\text{s})$, el Calcio evita la corrosión del cobre. La influencia del Calcio se produce cuando precipita el Carbonato de Calcio sobre la superficie de la cañería de cobre (Ives y Rawson, 1962c; AWWA, 1999).

2.6.8. Cloro residual

El Cloro es el principal desinfectante usado en agua potable debido a su efectividad para controlar el crecimiento de microorganismos. El Cloro reacciona con la materia orgánica y forma subproductos tales como Trihalometanos y Ácido Haloacético (Schock *et al.*, 1995). La existencia de dosis de Cloro entre 5 y 65 mg/L, para valores de pH entre 6.0 y 7.0 dificultan la transición del Hidróxido Cúprico hasta Tenorita (Rushing y Edwards., 2004). La adición de Cloro al agua aumentó la liberación de cobre a valores de pH mayores que 7.0 (Atlas *et al.*, 1982; Hong y MacCauley, 1998). Edwards y Ferguson (1993) demostraron que a pH mayor que 9.3, el Cloro residual (2 mg/L) disminuyó la velocidad de corrosión de cobre expuesto a agua potable. Boulay y Edwards (2000) concluyeron que dosis de Cloro de 0.7 mg/L, para pH 9.5 aumentaron la liberación de cobre, pero dicho aumento no ocurrió cuando el pH del agua se fijó en 7.0.

2.7. El efecto del tiempo de estagnación

El tiempo de estagnación del agua dentro de la cañería de cobre influye sobre la corrosión del cobre (Lytle y Schock, 1997; Merkel *et al.*, 2002; Sarin *et al.*, 2004). Tronstad y Veimo (1940) determinaron que después de un cierto tiempo las concentraciones de cobre llegan a un valor máximo. Los autores establecieron que después de este período, ocurre una disminución asintótica de la concentración de cobre. La disminución de la concentración de cobre depende de los productos de corrosión formados y del consumo de oxígeno disuelto. Yamauchi *et al.* (1982) encontraron que las concentraciones de cobre aumentaron hasta un valor máximo después de un período de tiempo comprendido entre 6 y 9 horas. Después de este período ocurrió una disminución de la concentración de cobre, la que se atribuyó a la reacción del Cu^{2+} con Cu^0 , para formar Cu^{1+} .

Van den Hoven y Eekern (1988) demostraron que la concentración de cobre se incrementa hasta un valor máximo después de un período de estagnación (horas). Después de este

período la concentración de cobre fue independiente del tiempo. Harju y Holm (1992) encontraron que el cobre liberado desde las cañerías alcanzó un máximo después de 4 horas. Los mismos autores determinaron que al término de este período, la concentración de cobre disminuyó gradualmente por efecto del descenso en la concentración de oxígeno. Merkel *et al.* (2002) establecieron que la concentración de cobre durante el período de estagnación depende de la oxidación del metal, del grado de formación de productos de corrosión sólidos y del equilibrio de solubilidad.

De acuerdo a Van den Hoven (1988), la concentración de cobre en el agua potable en contacto con cañerías de cobre cambia según un patrón fijo (ver Figura 2-5). La concentración de cobre aumenta con el aumento del tiempo de estagnación. Luego se alcanza un nivel de equilibrio (saturación) y la concentración de cobre es independiente del tiempo de estagnación.

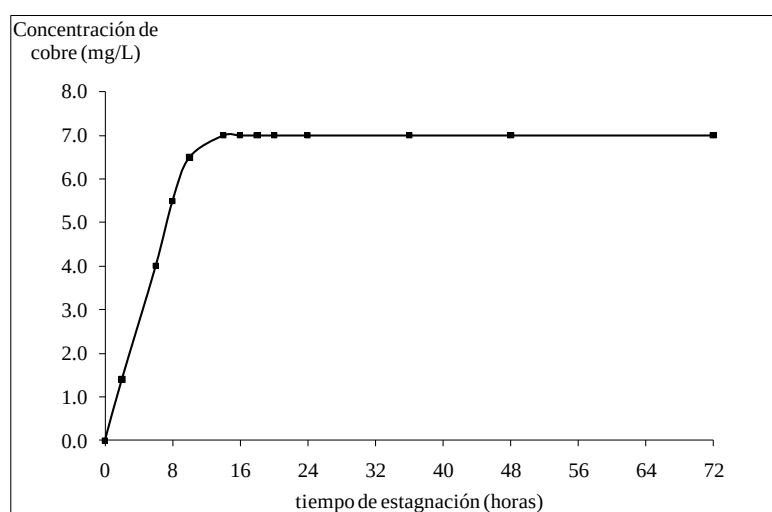


Figura 2-5: Curva de estagnación para cobre según Van den Hoven, 1988.

Werner *et al.* (1992, 1995) y Merkel *et al.* (2002) estudiaron el efecto de la corrosión de cobre sobre el consumo de oxígeno y el efecto del tiempo de estagnación sobre la corrosión de cobre. Merkel *et al.* (2002) realizaron sus estudios con un agua sintética de pH 7.13, alcalinidad 571 mg/L, cloruro 34.2 mg/L y sulfato 52.5 mg/L. En base a los resultados se construyeron las curvas de la Figura 2-6 y de la Figura 2-7.

En la Figura 2-6 se muestra un máximo de concentración de cobre después de 5 horas de estagnación. La concentración de cobre disminuye asintóticamente hasta valores que pudieran corresponder a las concentraciones de equilibrio de carbonatos básicos de cobre. Las curvas siguen un patrón similar, pero con menores concentraciones máximas de cobre. La disminución de la concentración de cobre hasta un valor mínimo se debe a que precipita Malaquita. El contenido de cobre en la Figura 2-7 llega hasta un valor mucho más bajo que la concentración de equilibrio de especies cúpricas mostrada en la Figura 2-6. En la Figura 2-7, la disminución de cobre ocurre porque se forma cuprita, luego de que los iones cúpricos reaccionan con el cobre metálico cuando el oxígeno disuelto se ha consumido. En las curvas de la Figura 2-6 la disminución de la concentración de cobre ocurre de manera proporcional al grado de sobresaturación, en la curva de la Figura 2-7 la disminución es constante.

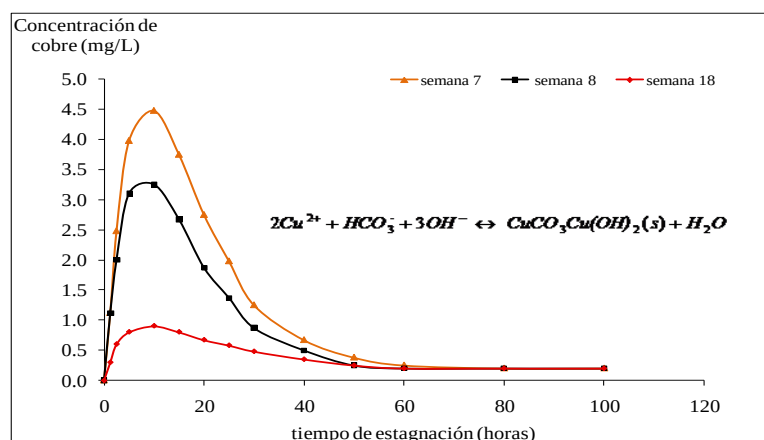


Figura 2-6: Efecto del período de exposición sobre la curva de estagnación.⁸

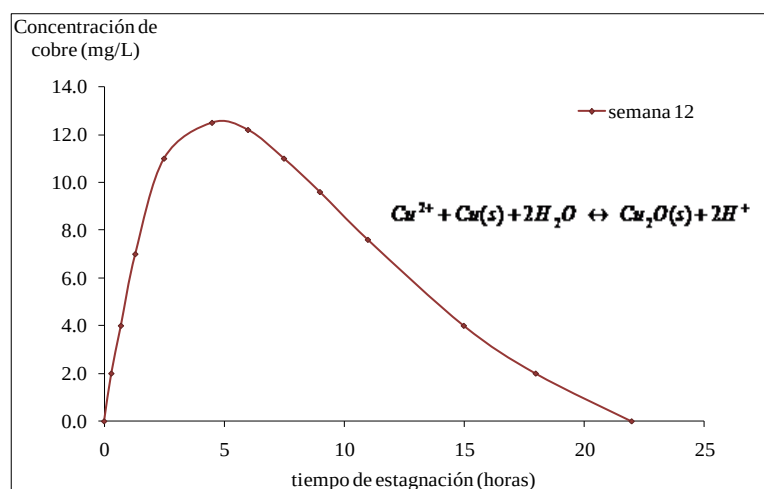


Figura 2-7: Curva de estagnación para 12 semanas.⁹

La tasa de difusión de los iones de cobre desde la superficie interna de una cañería hasta el centro de ésta controla el aumento de la concentración de cobre durante el período de

⁸ Werner *et al.*, 1992, 1995 y Merkel *et al.*, 2002

⁹ Werner *et al.*, 1992, 1995 y Merkel *et al.*, 2002

estagnación. La Ecuación 2-13 describe la tasa de difusión que definió Van den Hoven, 1988).

$$Cu(t) = Cu_{\text{máximo}} \left(\begin{array}{l} 1 - 0.692 \exp(-5.78Bt) - 0.131 \exp(-30.5Bt) \\ - 0.0534 \exp(-74.9Bt) - 0.0288 \exp(-139Bt) \\ - 0.0179 \exp(-223Bt) \end{array} \right) \quad 2-13$$

En la Ecuación 2-13, $Cu(t)$ es la concentración de cobre (mg/L) promedio en una sección transversal de la cañería después de un determinado tiempo de estagnación t (horas), $Cu_{\text{máximo}}$ es la concentración de cobre (mg/L) después de un tiempo infinito de contacto, a es el radio de la cañería (cm) y D es el coeficiente de difusión (cm/s^2) para los iones de cobre en el agua. $B = D/a^2$. El término $Cu_{\text{máximo}}$ es independiente del diámetro de la cañería (Van den Hoven, 1988). De acuerdo con la Ecuación 2-13, la concentración de cobre en períodos cortos de estagnación es inversamente proporcional al radio de la cañería.

Cuadrado *et al.* (2000) determinaron que la cinética de liberación del cobre estaba controlada por la difusión de los iones cúpricos desde la superficie interna de la cañería (0.5 pulgadas de diámetro interno y 6 años de uso) hasta el centro de la misma. Calle *et al.* (2007) determinaron que durante la estagnación, cuando microestructuras porosas cubren la cañería, el transporte difusivo desde la superficie de la cañería hasta el seno de la solución no es el único control del flujo de cobre

En la Figura 2-8 se muestra el efecto del diámetro de la cañería sobre el tiempo de estagnación requerido para alcanzar la concentración de cobre en el equilibrio. Las curvas mostradas en la Figura 2-8 se trazaron mediante la Ecuación 2-13. En el caso de una cañería de 0.5 pulgadas de diámetro, la concentración de equilibrio se alcanza después de 8 horas de estagnación. En el caso de una cañería de 0.75 pulgadas de diámetro, la condición de equilibrio se alcanza alrededor de las 18 horas. En contraste, si se tiene una cañería de 2 pulgadas, después de 18 horas se ha alcanzado sólo un 56% de la concentración de saturación.

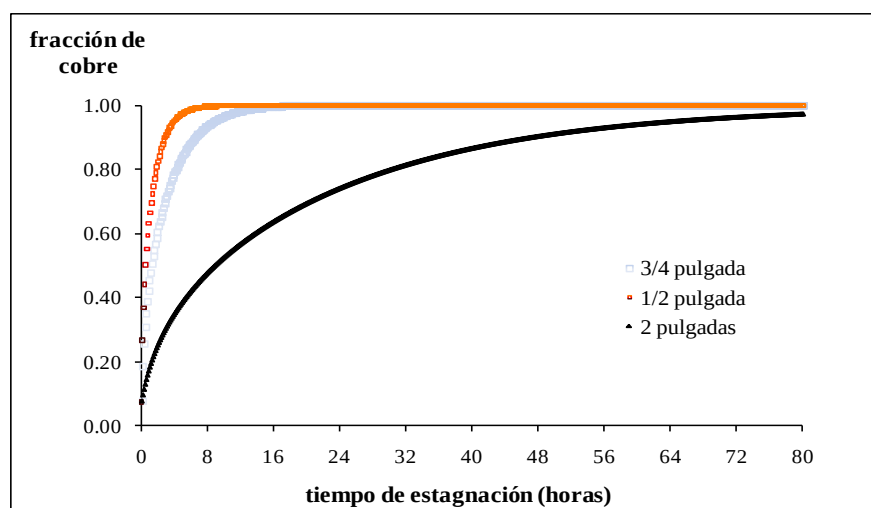


Figura 2-8: Efecto del diámetro de la cañería sobre el tiempo de estagnación¹⁰

¹⁰ Las curvas se trazaron utilizando la ecuación 2-13.

2.8. Tipos de agua potable

Existe una gran variedad de composiciones de agua potable cuyos efectos sobre la corrosión de cañerías de cobre han sido reportados (Lagos, 2001, Letelier, 2003). Existen aguas potables que tienen valores de pH ácidos, neutros o alcalinos. Sólo unas pocas aguas con pH ácidos han sido reportadas (Schock, et al, 1995; Rehring y Edwards, 1996; Lagos, 2001; Reyes *et al* (2008)). Tal como se mencionó, la concentración de cobre que se libera al agua potable desde una cañería depende fuertemente del valor de pH del agua (Schock *et al.*, 1995; Edwards, Ferguson y Reiber, 1993; Korshin *et al.* 1996). Por ejemplo, a valores de pH por sobre 8, el cobre se corroe a bajas velocidades. Sin embargo, para valores de pH menores que 6, las velocidades de corrosión son altas (Edwards, Ferguson y Reiber, 1993). Cuando el pH de un agua es ácido, se favorece la corrosión uniforme y no la corrosión localizada (Mattsson y Fredriksson, 1968; Cruse, von franque y Pomeroy, 1985). En el caso de aguas con pH en el rango entre 7.0 y 7.8, ocurre principalmente corrosión localizada (Cruse, von franque y Pomeroy, 1985)

Según lo mencionado anteriormente, el estudio del efecto de diferentes valores de pH en un agua potable, permite conocer los rangos críticos a partir de los cuales la corrosión de cañerías de cobre da lugar a altas concentraciones de cobre en el agua. Por esta razón, los estudios de corrosión de cañerías de cobre por efecto del agua potable, deben considerar un rango de valores de pH y de alcalinidad que consideren los valores de pH y de alcalinidad existentes en la zona donde se vayan a realizar los estudios.

En el caso de Chile, los estudios de corrosión de cañerías de cobre por efecto del agua potable se han conducido en la ciudad de Santiago (Lagos *et al.*, 1999) y en la ciudad de Talca (Reyes *et al*, 2008; Letelier *et al*, 2008). La Tabla 2-5 muestra la composición química del agua potable en la ciudad de Santiago y en la ciudad de Talca. En Santiago, durante el año 1997 se llevó a cabo un estudio para desarrollar un modelo de exposición de la población al cobre en el agua potable. El estudio incluyó la realización de un muestreo de agua potable en Santiago (Lagos y Reveco, 1997; Lagos *et al.*, 1999). Lagos *et al.*

(1999) explicaron que los individuos ingieren diferentes volúmenes de agua varias veces al día. La concentración de cobre que contiene el agua potable varía desde un valor mínimo, que equivale a la mayoría de los valores (en promedio, 29 µg/L), hasta un valor máximo que se produce debido a procesos químicos y electroquímicos. El valor máximo se alcanza durante el período de la estagnación del agua en el interior de las cañerías. Los períodos de estagnación considerados para aspectos regulatorios son 6 a 12 horas (USEPA, 1991b).

Lagos *et al.* (1999), mencionaron que la mínima concentración de cobre en el agua potable ocurre cuando está ha sido dejada fluir durante unos pocos minutos. La concentración de cobre en el agua distribuida por las principales compañías de agua es baja y generalmente no constituye problemas desde un punto de vista regulatorio. Por ejemplo, en Estados Unidos, se determinó un promedio de 29 µg/L de cobre en el agua potable (Lagos *et al.*, 1999), para una población de 110 millones de habitantes. En el caso de Santiago de Chile, se determinó que la concentración de cobre promedio fue de 29 µg/L, para una población de 5 millones de habitantes (Lagos *et al.*, 1999). En contraste, en el agua potable de la ciudad de Talca se determinaron concentraciones promedio de cobre de 0.157 mg/L a pH 6.75.

Tabla 2-5: Composición química del agua potable de las ciudades de Santiago y Talca

Parámetro	Santiago ¹¹	Talca ^{12, 13}
Cu (mg/L)	0.029±0.048	0.157 ± 0.095
pH	7.70 ± 0.29	6.75 ± 0.14
Ca (mg/L)	76.6 ± 45.1	12.80 ± 0.79
COT (mg/L)	-	1.28 ± 0.36
Alcalinidad (mg/L como CaCO ₃)	84.0 ± 36.0	84.5 ± 5.2
Cl (mg/L)	101 ± 52.2	9.8 ± 0.96
SO ₄ (mg/L)	133 ± 65.7	17.13 ± 2.6

¹¹ Lagos, G. E. Maggi, L. C., Peters, D., Reveco, F. (1999). Model for estimation of human exposure to copper in drinking water. The Science of the Total Environment, 239, 1-3, 49-70.

¹² Reyes, A., Letelier, V., de la Iglesia, R., González, B., Lagos, G. (2007). Microbiologically induced corrosion of copper pipes in low pH water, International Biodeterioration & Biodegradation., 61, 135-141.

¹³ Pizarro, F., Araya, M., Vásquez, M., Lagos, G., Olivares, M., Méndez, M. A., Leyton, B., Reyes, A., Letelier, V., Uauy, R. (2007). Case study of complaints on drinking water quality: relationship to copper content?". Biological Trace Element Research, 116, 131-146.

2.9. MON y corrosión de cañerías de cobre

En este capítulo se presenta una revisión de las principales características de la MON y de sus efectos sobre la corrosión de cañerías de cobre expuestas a agua potable.

2.9.1. Aspectos teóricos de la MON

La MON (Figura 2-9) es una mezcla de macromoléculas heterogéneas (Stevenson, 1994), formada por reacciones de degradación abióticas (Schmitt- Kopplin, 2004) y bióticas (Hertkorn *et al.*, 2002). La MON se caracteriza por formar complejos con metales de transición (Perdue., 2001).

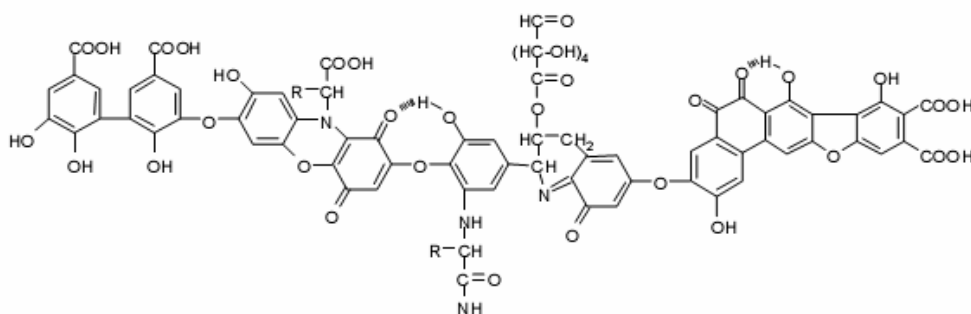


Figura 2-9: Estructura de la MON según Stevenson (1994)

La MON posee un amplio rango de pesos moleculares (Piccolo *et al.*, 2001) y polaridades. La MON también se caracteriza por tener propiedades ácido base (Perdue., 1985) y propiedades redox (Stevenson., 1994). La concentración de MON en medio acuoso varía entre 0.5 y 100 mg/L, y su coloración va desde el café al amarillo (Frimmel y Abbt, 2000). La MON puede separarse en función de sus tamaños (Jones y Bryan, 1998), grupos

funcionales (Figura 2-10) e hidrofobicidad (Perminova *et al.*, 2003). La MON se compone de sustancias húmicas (SH), carbohidratos y proteínas (Frimmel y Abbt, 2000; Hayes y Malcolm, 2001).

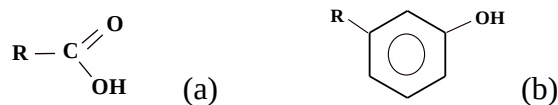


Figura 2-10: Principales grupos funcionales de la MON: a) carboxílicos, b) fenólicos

2.9.1.1. Composición química de las SH

Las SH contienen anillos aromáticos, interconectados por cadenas alifáticas de altos pesos moleculares (Schmitt-Kopplin *et al.*, 2004; Stevenson, 1994). Las SH son resistentes a la degradación biológica (Davies *et al.*, 2001). Las SH se componen de ácidos húmicos (AH) y ácidos fúlvicos (AF) (Abbt-Braun *et al.*, 2004). Los AH y los AF constituyen alrededor del 20% y del 60% de la MON, respectivamente. Los AH son solubles en medio alcalino e insolubles en medio ácido. Los AF son solubles en ambos medios (Stevenson, 1994). En la Figura 2-11 se muestra la estructura de los AF. Los AH tienen mayor peso molecular, menor cantidad de grupos funcionales, alta aromaticidad y son más hidrofóbico y menos ácidos que los AF (Schmitt-Kopplin, 2004).

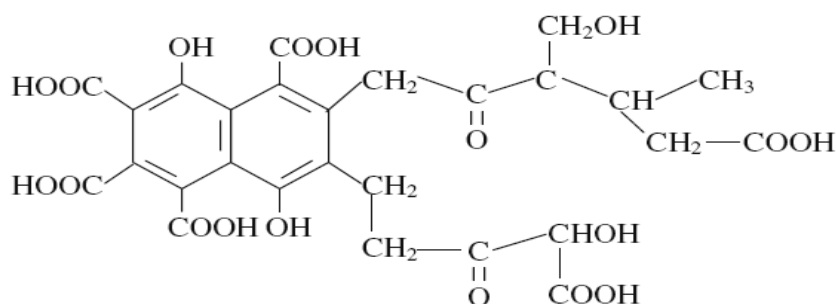
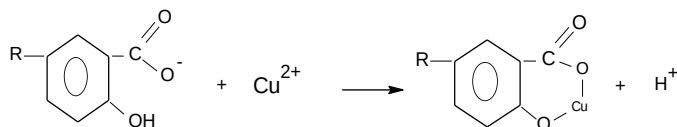


Figura 2-11: Estructura de los AF según Buffle (1977)

2.9.1.2. Formación de complejos con iones metálicos

Las reacciones entre MON e iones metálicos cambian la especiación, la solubilidad y la biodisponibilidad de tales metales y el comportamiento de la propia MON (Davies 1984; Holm, 1990; Hayes y Clapp, 2001). Los grupos carboxílicos y fenólicos de las SH forman complejos con iones metálicos (Davies *et al.*, 2001; Perdue, 2001). En la Ecuación 2-14 se muestra la reacción de formación de complejos entre la MON y Cu^{2+} .

Frimmel *et al.* (1986) reportaron que a pH 6.8 la capacidad complejante de las SH es de alrededor de 0.125 mg/L de cobre por cada mg/L de carbono orgánico disuelto. Considerando este valor, Werner *et al.* (1994) supusieron un máximo nivel de 0.250 mg/L de cobre complejoado con MON en aguas que contienen 2 mg/L de carbono orgánico disuelto. El modelo Taxén, Lagos, Letelier (2010) ha demostrado que el efecto de la complejación orgánica en solución no explica todo el cobre que puede ser liberado experimentalmente en presencia de MON (Figura 2-12).



2-14

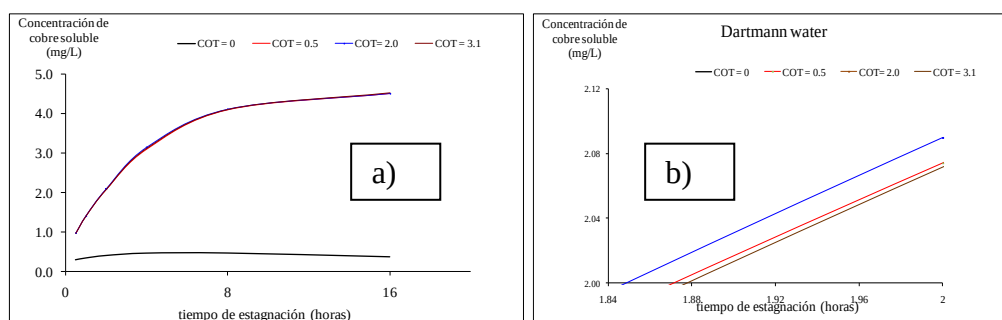


Figura 2-12: a) Curvas de estagnación paramétricas para COT según Modelo Taxén, Lagos, Letelier (2010). b) ampliación de la anterior.

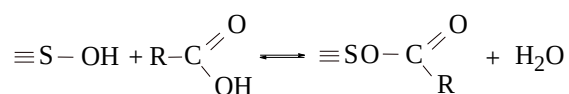
2.9.1.3. Adsorción de MON sobre superficies de minerales

La adsorción de MON inhibe la precipitación de fases estables, mediante el bloqueo de los sitios activos de crecimiento de un cristal (Lin *et al.*, 2005). De acuerdo a Inskeep y Bloom (1986), la inhibición de los sitios de crecimiento cristalino se debe a las propiedades hidrofóbicas y aromáticas de la MON. Reddy y Hoch (2001) determinaron que los AH y los AF inhiben el crecimiento de cristales de Calcita ($\text{CaCO}_3(\text{s})$). Estos autores, propusieron que la inhibición de dicho crecimiento ocurre mediante el reordenamientos de los grupos carboxílicos sobre la superficie de la Calcita. Según Noroozi *et al* (2007), la adsorción de MON ocurre en dos etapas. En la primera etapa se produce el transporte de moléculas de un soluto desde la fase acuosa hasta la superficie de partículas sólidas. En la segunda etapa ocurre la difusión del soluto en el interior de los poros.

Según Heidmann (2004), la adsorción de MON transforma las superficies de óxidos de hierro y óxidos de aluminio. Durante el proceso de adsorción ocurre formación de complejos, intercambio de ligandos y fraccionamiento de la MON. El proceso de adsorción involucra una competencia entre iones metálicos y MON por los sitios reactivos disponibles (Heidmann, 2004).

Se sabe que a bajo pH los sitios carboxílicos alcanzan el máximo de adsorción. En contraste, a alto pH se favorece la adsorción de sitios fenólicos (Kaiser y Zech, 1997). Durante la adsorción de las fracciones hidrofóbicas sobre superficies de óxidos se produce un reordenamiento de los grupos funcionales (Meier *et al.*, 1999; Namjesnik-Dejanovic *et al.*, 2000). La adsorción de MON causa que los grupos funcionales hidrofílicos queden orientados hacia el medio acuoso, mientras que los hidrofóbicos, tales como los grupos fenólicos, interactúan con la superficie.

Los AH tienen mayor tendencia a adsorberse sobre superficies de óxidos que los AF. Las fracciones hidrofílicas de bajos pesos moleculares no se adsorben (McKnight y Wershaw, 1994). La Ecuación 2-15 muestra el mecanismo de adsorción de intercambio de ligandos entre grupos carboxílicos e hidroxilos sobre la superficie de un óxido (Balcke *et al.*, 2002). Según Gu *et al.* (1994), los AH inhiben el crecimiento de cristales en mayor proporción que los AF. Los autores plantean que los AH, al ser una molécula más grande, se adsorben sobre más de un sitio de crecimiento localizado en la superficie de cobre (Gu *et al.*, 1994).



2.9.1.4. Adsorción de aniones y de MON sobre superficies de minerales

Las SH y los aniones inorgánicos (SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) compiten entre sí por los sitios de adsorción disponibles sobre superficies de óxidos de aluminio y hierro (Gu *et al.*, 1994). Los cationes tales como Ca^{2+} y Mg^{2+} , también pueden influir sobre la adsorción de las SH (Davis, 1982). El comportamiento de adsorción de los grupos fenólicos y carboxílicos es similar al de los aniones inorgánicos. En ambos casos se produce un máximo de adsorción a bajos pH y un descenso de la adsorción a medida que se aumenta el pH (Van Geen *et al.*, 1994). El sulfato y el carbonato están presentes en las superficies de óxidos de hierro u óxidos de aluminio (Van Geen *et al.*, 1994; Holm, 2002). El sulfato y el carbonato compiten con las SH y con otros iones por sitios de adsorción y por regular el fraccionamiento de las SH (Ali y Dzombak, 1996).

Evans y Russel (1959), estudiaron la adsorción de los AH y de los AF sobre arcillas. Los autores determinaron que la adsorción de ambos compuestos es rápida y no cambia con la temperatura. Zhou y Banksa (1993) establecieron que la adsorción de los AH sobre biomasa depende del pH, de la fuerza iónica y de la temperatura.

Wanga y Zhu (2007) estudiaron la adsorción de los AH sobre óxidos minerales contenidos en cenizas. Determinaron que la adsorción de los AH es un proceso endotérmico y calcularon valores de ΔH y de ΔS de 5.79 kJ/mol y 16.0 J/K mol, respectivamente. Wan Ngha *et al.* (2011), determinaron que la capacidad de adsorción de los AH sobre quitosano depende del pH y de la temperatura. Según estos autores, la adsorción de los AH es un proceso endotérmico y sigue una cinética de adsorción de pseudo segundo orden. Moussavi *et al.* (2011) determinaron que al aumentar la temperatura, aumentó la cantidad de los AH adsorbidos sobre zeolita natural.

Guan *et al.* (2006) estudiaron la cinética de adsorción de los grupos carboxilos de la NOM sobre hidróxido de aluminio a diferentes temperaturas (283, 293 y 303 K). El estudio se

hizo a pH 7. Los autores determinaron que los grupos carboxilatos pudieron ser adsorbidos sobre hidróxido de aluminio a altas temperaturas y que el proceso de adsorción fue endotérmico. Salman *et al.* (2007) determinaron que la adsorción de los AH sobre bentonita a diferentes pH y temperaturas, se ajustó bien según el modelo de Langmuir. Los autores calcularon valores de entalpía y entropía y determinaron que el proceso es endotérmico. Lin *et al.* (2005) estudiaron el efecto inhibitor de diferentes fracciones de NOM sobre la precipitación de calcita. Los autores calcularon la entalpía, entropía y energía libre de Gibbs. Establecieron que los procesos de adsorción fueron endotérmicos y sugirieron que la adsorción ocurrió mediante quimisorción.

2.9.2. MON y corrosión de cañerías de cobre

En esta sección se presentan los principales estudios realizados acerca del efecto de la MON sobre la corrosión de cañerías de cobre expuestas a agua potable.

2.9.2.1. MON y velocidad de corrosión de cobre

En esta sección se presentan los trabajos que se han realizado para estudiar el efecto de la MON sobre la velocidad de corrosión de cobre. Tal como se muestra a continuación, en casi todos los estudios se utiliza MON sin fraccionar, de manera que las concentraciones de los AH y de los AF no son reportadas.

Campbell (1954) estudió el efecto de la MON sobre la corrosión del cobre y sugirió que actuaba como un inhibidor al formar depósitos uniformes de Carbonato de Calcio. Si la MON se removía del agua potable ocurría corrosión por picado (Campbell, 1954, 1968, 1971, 1983). Posteriormente, Campbell (1971) descubrió que el inhibidor no era MON, sino que una forma de delta lactona insaturada.

Según Kristiansen (1982), la velocidad de corrosión (40°C) aumenta al doble cuando a un agua de pH 6.6 y alcalinidad 4 mg/L como CaCO_3 se le agrega 2.5 mg/L de MON. El efecto fue más pronunciado para dosis mayores que 35 mg/L de MON. Edwards y Ferguson (1993) determinaron que la velocidad de corrosión (pH 9.3 y alcalinidad 16 mg/L como CaCO_3) disminuyó en presencia de MON (2 mg/L).

Edwards *et al.* (1994), formaron compuestos de cobre sobre superficies de cobre, mediante métodos electroquímicos. Los autores determinaron que la MON (2 mg/L) disminuyó la velocidad de corrosión (alcalinidad 10 mg/L como CaCO_3) y que no hubo formación de depósitos de Malaquita, en comparación con aguas libres de MON. Por otro lado, se formaron depósitos porosos, cuando en un agua de pH 6.0 y alcalinidad 30 mg/L como CaCO_3 , las concentraciones de MON se aumentaron desde 0.2 mg/L hasta 4 mg/L. Dicho efecto fue menos pronunciado para aguas con pH 7.5 y 9.0 y alcalinidad 100 mg/L como CaCO_3 (Rehring y Edwards 1996).

Broo *et al.* (1999) determinaron que la MON incrementa la velocidad de corrosión de cobre y la solubilidad de sus productos de corrosión. Korshin *et al.* (1996) observaron que la fracción hidrofóbica (0.1 mg/L) disminuyó la velocidad de corrosión. La fracción hidrofóbica también inhibió la formación de depósitos de color verde en mayor proporción que la fracción hidrofílica. Los autores realizaron estos estudios sin reportar el pH que utilizaron.

2.9.2.2. MON y liberación de cobre al agua potable

Según Edwards y Ferguson (1993), después de 60 días de exposición, la MON (2 mg/L) presente en agua de pH 9.3 y 16 mg/L de alcalinidad, aumentó la liberación de cobre. La concentración de cobre disminuyó después de 190 días. Hongve y Andruchov (1995) observaron que aguas de pH 4.7 y alcalinidad 12 mg/L como CaCO_3 , en presencia de 3.0 mg/L de MON liberaron altas concentraciones de cobre. Las concentraciones de cobre no disminuyeron cuando el pH se aumentó a 8.0.

Rehring y Edwards (1996) determinaron que la concentración de cobre aumentó después de 4 semanas cuando utilizaron un agua con 4 mg/L de MON, en comparación con aguas sin MON. Dicho fenómeno se verificó en aguas de pH 6.0, pH 7.5 y pH 9.0, con alcalinidad de 30 mg/L como CaCO_3 . Holstrom y Swedding (1997) observaron que bajas dosis de MON (< 1 mg/L) en el agua (pH 7.5 y alcalinidad entre 180 y 350 mg/L como CaCO_3) aumentaron las concentraciones de cobre.

Según Dodril *et al.* (1996), la corrosión y liberación de cobre en aguas con pH menores que 7.8 y alta alcalinidad (mayores que 90 mg/L como CaCO_3) se favorece sólo para bajas dosis de MON. Broo *et al.* (1998) determinaron que en aguas potables de alto pH y baja alcalinidad, la liberación de cobre se reduce al disminuir el contenido de MON. Edwards y Sprague (2001) concluyeron que después de 10 meses, la MON (2 mg/L, 48 horas, 20°C) presente en aguas de pH 7.0 y pH 9.5 y alcalinidad 30 mg/L como CaCO_3 , aumentó la liberación de cobre. Boulay y Edwards (2001) determinaron que la liberación de cobre en presencia de MON fue mayor a 60°C que a 20°C y a su vez mayor a pH 7.0 que a pH 9.5.

Korshin *et al.* (1996) determinaron que las fracciones hidrofóbicas e hidrofílicas de la MON aumentaron la liberación de cobre al agua (pH 7.3, alcalinidad 200 mg/L como CaCO_3 , 35 mg/L de Cl^- y 96 mg/L de SO_4^{2-}) después de 2.5 meses (20 °C). Las conclusiones relevantes de este estudio fueron: a) La disminución de la velocidad de corrosión en presencia de MON depende del tipo y concentración de MON, b) El aumento

en la liberación de cobre se debe a la solubilización y movilización de productos de corrosión de cobre, c) Existe correlación entre la movilización de Malaquita y la liberación de cobre para bajas dosis de MON (0.2 mg/L).

Li *et al.* (2004) estudiaron el efecto inhibidor del ortofosfato sobre la corrosión de cañerías de cobre y la influencia de la MON y del alginato sobre este proceso. Los autores utilizaron agua sintética de baja alcalinidad y contenido de iones en general (Cl^- , 9 mg/L; Ca^{2+} , 5 mg/L; NO_3^- , 16 mg/L, SO_4^{2-} , 16 mg/L y alcalinidad 5 mg/L). Estos autores determinaron que las dosis de MON, el pH y los tiempos de estagnación afectan significativamente el rol inhibidor del ortofosfato. Por ejemplo, en presencia de bajas dosis de alginato (1 mg/L) y altas dosis de MON (16 mg/L) aumentó la concentración de cobre soluble. Para dosis de 16 mg/L de alginato, la concentración de cobre disminuyó. Los autores concluyeron que ambos tipos de materia orgánica redujeron el efecto inhibidor del ortofosfato.

Merkel y Pehkonen (2006) observaron que las fracciones hidrofóbicas e hidrofílicas de la MON inhibieron la formación de Malaquita (4h, 23 °C). Los autores sugirieron que dicha inhibición se produce por la adsorción de la fracción hidrofóbica sobre cobre y por formación de complejos solubles con la fracción hidrofílica.

En esta tesis doctoral se realizaron estudios para determinar el efecto de los AH y de los AF sobre la corrosión de cañerías de cobre expuestas a agua potable sintética. Se considera el estudio del efecto de la adsorción de estos compuestos sobre la corrosión de cobre. También se considera determinar el efecto de los AH y de los AF sobre la precipitación de Malaquita sobre superficies de cobre. La metodología se presenta ordenados en función de dos tipos de experimentos: experimentos estáticos (realizados con cañerías y de cobre) y experimentos de adsorción (realizados con láminas de cobre). Los resultados son presentados en el mismo orden.

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1. Hipótesis

Ha sido demostrado por diversos autores (Kristiansen (1982); Edwards y Ferguson (1993); Hongve y Andruchoy (1995); Dodril *et al.* (1996); Rehring y Edwards (1996); Holstrom y Swedding (1997); Korshin *et al.* (1996); Boulay y Edwards (2001); Li *et al.* (2004); Merkerl (2003)), que cuando una cañería de cobre está en contacto durante un determinado tiempo de estagnación con agua potable que contiene MON, se produce un aumento de la concentración de cobre con respecto a aguas potables que no la contienen, y se inhibe la precipitación de Malaquita. Ambos fenómenos serían producto de complejación orgánica y de adsorción. La adsorción de materia orgánica sobre la superficie de la cañería puede causar la inhibición de la precipitación de Malaquita, ya que reduce la cantidad de sitios activos disponibles para que se produzca su precipitación.

3.2. Objetivos

El objetivo de esta tesis es determinar el efecto que los principales compuestos de la MON, los AH y los AF, tienen sobre la corrosión de cobre, sobre la precipitación de la Malaquita, sobre la solubilidad y velocidad de solubilización del cobre.

Se pretende determinar el efecto de los AH y de los AF contenidos en el agua potable sobre la liberación de subproductos de corrosión de cañerías de cobre al agua. Asimismo, se busca establecer el rol que tiene la adsorción de ambos compuestos sobre la inhibición de la precipitación de Malaquita. Se considera determinar el efecto del SO_4^{2-} , de la alcalinidad, del pH y de la temperatura sobre la adsorción de estos compuestos orgánicos.

4. METODOLOGÍA

Se realizaron experimentos con cañerías de cobre para entender por qué éstas se corroen cuando son expuestas a agua potable que contienen materia orgánica (3 mgCOT/L). Asimismo, se realizaron experimentos de adsorción de los AH y de los AF sobre láminas de cobre (para un rango de concentraciones de materia orgánica entre 0 hasta 28 mgCOT/L).

Los compuestos orgánicos utilizados en esta tesis corresponden a estándares certificados, aislados desde ríos (ver Tabla B-1 en anexo B). El uso de los AH y de los AF se debe a que en la mayoría de los estudios reportados sobre corrosión de cañerías de cobre, la MON se ha utilizado sin fraccionar. De esta manera, el uso de los AH y de los AF constituye un cambio respecto de la metodología usada previamente para este tipo de estudios (Schock *et al.*, 1995; Edwards *et al.*, 2001; Letelier, 2003), con miras identificar con mayor precisión los efectos que la MON causa sobre la precipitación de Malaquita.

4.1. Tipos de experimentos

El estudio del efecto de los AH y de los AF sobre la corrosión de cañerías de cobre se llevó a cabo mediante la realización de dos tipos de experimentos:

- **Experimentos estáticos.** Estos experimentos se realizaron con cañerías de cobre nuevas. Las cañerías fueron expuestas a agua potable sintética dosificada con los AH o con los AF. Las concentraciones de estos compuestos fueron representativas de las concentraciones de MON contenidas en el agua potable. Los experimentos se realizaron para determinar el efecto de estos compuestos sobre la liberación de subproductos de la corrosión del cobre al agua y sobre la formación de Malaquita.

- **Experimentos de adsorción.** Estos experimentos fueron realizados con láminas de cobre. Los experimentos se realizaron para determinar la cinética y la afinidad de adsorción de los AH y de los AF sobre superficies de láminas de cobre. A partir de estos experimentos se pretende establecer la capacidad de los AH y de los AF para adsorberse sobre cobre y el efecto de la temperatura y de ciertos aniones sobre dicho proceso.

Los experimentos de adsorción llevados a cabo con láminas de cobre permiten estudiar el rol de la superficie sobre la corrosión de cobre. Con estos experimentos se puede relacionar la liberación de subproductos de la corrosión de cobre desde una cañería de cobre con la adsorción de la materia orgánica sobre la superficie de cobre.

Se pretende demostrar que los AH y los AF tendrán efectos diferentes sobre la liberación de subproductos de la corrosión del cobre al agua potable.

4.2. Utilización de agua potable sintética

Los experimentos estáticos se realizaron con agua potable sintética de pH ácido y baja alcalinidad, similares a los reportados en la ciudad de Talca (Reyes *et al.*, 2008). Los experimentos de adsorción se realizaron con diferentes tipos de agua potable sintética con valores de pH y valores de alcalinidad característicos de aguas potables reportados en diversos estudios (Edwards *et al.*, 1994; Lagos *et al.*, 1999; Letelier, 2003). De esta manera, el agua potable sintética utilizada en los experimentos estáticos puede calificarse como un agua ácida, mientras que las aguas utilizadas en los experimentos de adsorción incluyen aguas potables de composición química más común y menos agresiva desde el punto de vista del pH.

4.3. Utilización de compuestos orgánicos

Es importante destacar que aunque la MON se caracteriza por ser un material refractario, difícil de descomponer, se han reportado estudios que indican que bajo determinadas condiciones puede ser degradada. Grams *et al.* (1999), expusieron extractos de material húmico a hongos y bacterias en medio líquido. Los hongos y bacterias degradaron la materia orgánica después de 21 y 4 días respectivamente. Esto fue demostrado por la disminución de la absorbancia a 340 nm de la materia orgánica. Los autores determinaron que las moléculas de los AH, fueron degradadas más rápidamente que las moléculas de los AF.

Kontchou y Blondeau (1992) reportaron la biodegradación de los AH provenientes de suelos por efecto de la bacteria *Streptomyces viridosporus*. Dari *et al.* (1995) reportaron que existen microorganismos capaces de decolorar los AH en presencia de glucosa a pH 7.0. Filip *et al.* (1998), reportaron que las SH son degradadas por microorganismos presentes en los suelos, lo que ocurre sobre la superficie de las células debido a la actividad de exoenzimas. Hertkorn *et al.* (2002) utilizaron las SH aisladas desde un lago y las expusieron a bacterias. Determinaron que la presencia de las SH aumentó el número de bacterias y que la degradación de las bacterias depende de la composición de las SH.

Kolehmainen *et al.* (2009) estudiaron el rol de la biodegradación en la remoción de la MON en aguas de lagos usadas para producir agua potable. Kolehmainen *et al.* (2010), analizaron el potencial de microorganismos para degradar la MON presente en agua utilizada para producir agua potable.

En este estudio no se trabajó con microorganismos, tales como los aislados en los trabajos mencionados anteriormente. Tampoco se trabajó en los medios donde se reportaron tales comportamientos. Tal como se explica en las secciones posteriores, se tomaron las debidas precauciones tendientes a minimizar el crecimiento de microorganismos.

El protocolo que se siguió para minimizar el crecimiento de microorganismos, fue adoptado luego de consultar a un investigador que estudió el efecto de la MON sobre la corrosión de cañerías de cobre (Korshin, 2007). Korshin indicó que no utilizaron biocidas específicos para matar bacterias, aunque filtraron todas las soluciones con membranas de 0.45 μm antes de realizar los experimentos. Además, mantuvieron las soluciones en la oscuridad. Dicho protocolo fue utilizado en los experimentos presentados en esta tesis.

4.4. Experimentos estáticos

Los experimentos estáticos se realizaron para determinar el efecto de los AH y de los AF sobre la liberación de subproductos de la corrosión del cobre al agua. Los experimentos también se llevaron a cabo para determinar el efecto inhibidor de estos compuestos sobre la precipitación de Malaquita. Este tipo de experimentos se ha utilizado en innumerables estudios, justamente debido a que aporta mucha información respecto del efecto del parámetro del agua que interesa estudiar.

Los experimentos estáticos son novedosos, ya que por primera vez se usan los componentes más reactivos de la MON, los AH y los AF. La mayoría de los estudios reportados sobre la corrosión de cañerías de cobre ha utilizado MON. El uso de los AH y de los AF generará nuevo conocimiento sobre el rol que la MON tiene sobre la corrosión de cañerías de cobre.

Las cañerías de cobre (Madeco) fueron cortadas con una herramienta “corta cañería” previamente esterilizada (0.5 pulgadas, 50 cm, rígidas tipo L). Las cañerías se lavaron con NaOH 0.1N durante 8 horas (Ver Figura C-1 en Anexo C) y luego fueron enjuagadas con agua desionizada, tal como lo aplicó previamente Edwards *et al.* (2001). El procedimiento de lavado se repitió tres veces para eliminar desechos orgánicos y viruta de cobre. Se realizaron tres tipos de experimentos. En el primero, se utilizó agua sintética libre de materia orgánica y en los otros dos se utilizó agua potable sintética dosificada con los AH y con los AF respectivamente. En la Tabla 4-1 se muestra la composición química del agua

sintética utilizada en los experimentos estáticos. El agua sintética fue filtrada a presión reducida inmediatamente después de su preparación. La filtración se realizó con membranas de policarbonato de 0.22 μm (Filterpore, Bedford, MA, USA). Se llevó a cabo un procedimiento similar para las soluciones orgánicas correspondientes a los AH y a los AF. Cada experimento se repitió tres veces.

Tabla 4-1: Composición química del agua sintética utilizada en los experimentos estáticos

Parámetro	Valor	Desviación estándar
pH	6.20	0.08
Alcalinidad (mg/L como CaCO_3)	60.80	1.92
Sulfato (mg/L)	2.02	0.13
Calcio (mg/L)	3.66	0.11
Cloruro (mg/L)	10.25	0.67

4.4.1. Origen del agua sintética utilizada

Durante los años 2002 y 2003 se llevó a cabo un muestreo de agua potable en la ciudad de Talca y en zonas semi rurales de la ciudad (Pizarro *et al.*, 2007). El muestreo se realizó debido a que habitantes de algunos sectores de la ciudad manifestaron malestares de salud. Los habitantes atribuían sus malestares al consumo de cobre contenido en el agua potable. Los resultados obtenidos en los muestreos indicaron que la composición del agua potable de la ciudad variaba en función del sector desde donde se obtenían las muestras. El agua estagnada de las zonas semi rurales contenía hasta 5 mg/L de cobre, mientras que el contenido de materia orgánica superaba los 3 mg COT/L.

En la Tabla 4-2 se muestra la composición del agua potable ordenada según el sector desde donde fue obtenida. También se incluyen los estándares para agua potable según la Norma Chilena 409/2005, según el estándar para agua potable establecido por la United States Environmental Protection Agency (EPA) y según la World Health Organization (WHO).

Tabla 4-2: Composición del agua potable de la ciudad de Talca y estándares vigentes.

Sector	2	4	5	Sector semirural	Norma Chilena 409 ¹⁴	EPA ¹⁵	WHO ¹⁶
Cu (mg/L)	0.355 ± 0.361	0.072 ± 0.066	0.345 ± 0.215	0.084 ± 0.008	2.0	1.3	2.0
pH	6.86 ± 0.20	6.66 ± 0.11	6.75 ± 0.14	6.20 ± 0.22	6.5 – 8.5	6.5 – 8.5	6.5 – 8.5
Calcio (mg/L)	13.02 ± 0.79	11.57 ± 1.31	13.81 ± 0.29	3.60 ± 0.18	-	-	-
COT (mg/L)	1.50 ± 0.42	1.13 ± 0.35	1.23 ± 0.30	<0.5	-	-	-
Alcalinidad (mg/L como CaCO ₃)	85.0 ± 5.5	77.6 ± 8.2	92.2 ± 1.9	63.0 ± 1.8	-	-	-
Cloruro (mg/L)	9.64 ± 1.50	10.30 ± 0.89	9.44 ± 0.51	10.0 ± 0.76	400	250	250
Sulfato (mg/L)	18.20 ± 2.09	15.95 ± 2.13	17.26 ± 3.71	2.00 ± 0.32	500	250	500

¹⁴ Norma Chilena 409¹⁵ <http://water.epa.gov/drink/standardsriskmanagement.cfm>, United States Environmental Protection Agency (EPA), Drinking Water Standards¹⁶ Guidelines for Drinking-Water Quality, 1998, Fourth Edition WHO.

En la Figura 4-1 se presenta el gráfico de distribución de frecuencia acumulada correspondiente a las concentraciones de cobre estagnado obtenido a partir del muestreo de agua potable conducido en el estudio realizado en la ciudad de Talca. También se incluyen las concentraciones de cobre en el agua corriente (agua que es dejada fluir al menos 2 minutos).

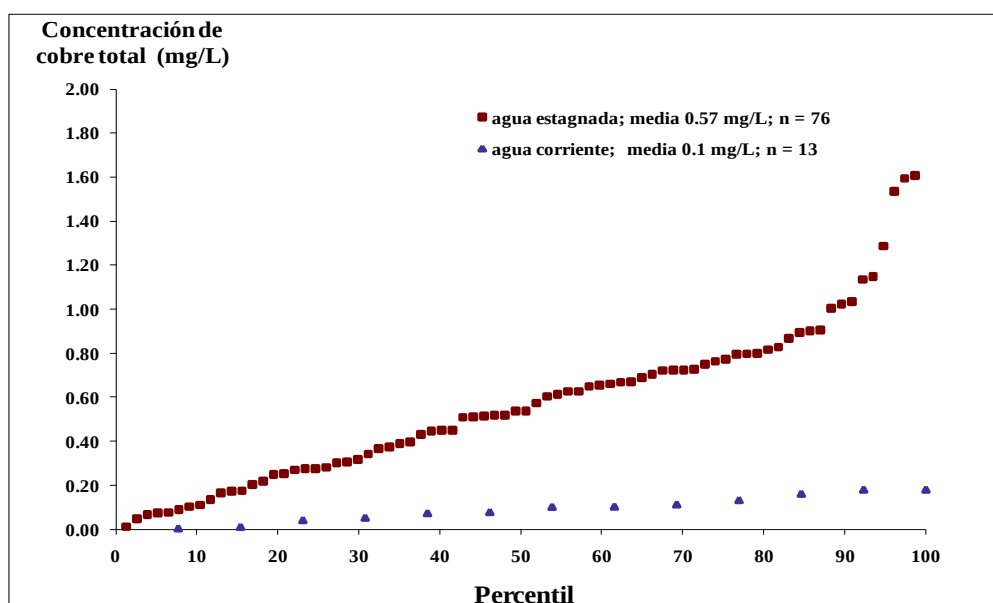


Figura 4-1: Concentración acumulada de cobre en el agua potable estagnada y corriente de la ciudad de Talca.¹⁷

¹⁷ n corresponde al número de muestras de agua tomadas desde casas particulares en la ciudad de Talca.

4.4.2. Protocolo de llenado y de cambio de agua de las cañerías

Las cañerías previamente lavadas fueron llenadas completamente con el agua sintética y luego selladas con tapones de silicona. Las cañerías fueron mantenidas en posición horizontal. Las cañerías se expusieron durante 4 meses a cada tipo de agua. Durante este período, el régimen de cambio de agua consistió en cambiar el agua diariamente, es decir cada 24 horas. Una vez a la semana se realizó la toma de muestras de agua estagnada proveniente de las cañerías (24 horas de estagnación). El período de 24 horas de estagnación permitió comparar los resultados obtenidos con los reportados en la literatura. Este procedimiento se realizó siempre por la misma abertura, cuidando en todo momento de no golpear la cañería. Inmediatamente después de tomar la muestra de agua las cañerías fueron llenadas con el mismo tipo de agua sintética.

En el agua estagnada durante 24 horas se midieron las concentraciones de cobre (total, soluble y particulado), el carbono orgánico total (COT), el pH, la alcalinidad y la concentración de oxígeno disuelto. Los parámetros antes descritos también fueron medidos en el agua antes de ser ingresada a la cañería de cobre. Las muestras de agua se filtraron a presión reducida utilizando membranas de policarbonato de 0.22 μm (Filterpore, Bedford, MA, USA).

4.5. Experimentos de adsorción

Los experimentos de adsorción son inéditos y se realizaron para determinar la cinética y la afinidad de adsorción de los AH y de los AF sobre superficies de láminas de cobre. Dadas las características de los AH y de los AF se espera obtener diferentes perfiles de cinética y de afinidad de adsorción para cada compuesto. Los experimentos consideran la determinación de parámetros de adsorción de los AH y de los AF contenidos en un agua sintética sobre superficies de láminas de cobre. Luego se considera la determinación del efecto de la temperatura, del sulfato, de la alcalinidad y del pH sobre el comportamiento de adsorción de cada compuesto sobre tales superficies de cobre.

Los datos experimentales se ajustaron utilizando modelos de cinética (Lagergren y Ho y McKay) y de adsorción (Langmuir). En la Tabla 4-3 se describe la composición de las aguas sintéticas utilizadas en cada tipo de experimento. Las aguas sintéticas fueron filtradas a presión reducida utilizando membranas de policarbonato de 0.22 μm (Filterpore, Bedford, MA, USA), inmediatamente después de su preparación. Los parámetros de la composición del agua potable sintética utilizada no tienen relación con las composiciones extremas en torno a las cuales varían estos parámetros en el agua potable utilizada en Chile. La composición de las aguas utilizadas en este estudio se definió teniendo como referencia el pH de aguas utilizadas en estudios previos (Lagos *et al.*, 1999; Letelier, 2003, Pizarro *et al.*, 2007; Letelier *et al.*, 2008; Reyes *et al.*, 2008). La elección de la composición de las aguas sintéticas también consideró el poder comparar el efecto del cambio en parámetros tales como el sulfato y la alcalinidad sobre la adsorción de los compuestos orgánicos sobre la superficie de láminas de cobre.

Las superficies de las láminas de cobre utilizadas en los experimentos de adsorción no tienen una relación área volumen equivalente a la relación área volumen existente en los experimentos estáticos. Las láminas de cobre fueron confeccionadas con un método metalúrgico/industrial diferente a la confección de cañerías.

Tabla 4-3: Composición química de las aguas sintéticas utilizadas en los experimentos de cinética y de isotermas de adsorción

	Experimento								
Parámetro	Valor ¹⁸						Valor ¹⁹		
Cloruro (mg/L)	100						10		
Calcio (mg/L)	40						3.6		
Sulfato (mg/L)	50			245			2		
Alcalinidad (mg/L como CaCO ₃)	60		185		60		185		60
pH	7.2	7.8	7.2	7.8	7.2	7.8	7.2	7.8	6.1
AH (mg COT/L)	0-28						0-28		
AF (mg COT/L)	0-28						0-28		

¹⁸ El agua sintética es similar al agua potable de la ciudad de la ciudad de Santiago y fue utilizada en experimento de isotermas de adsorción de los AH y de los AF sobre láminas de cobre.

¹⁹ El agua sintética es similar al agua potable de un sector de la ciudad de Talca y fue utilizada en experimentos de cinética de adsorción y de isotermas de adsorción de los AH y de los AF sobre láminas de cobre.

4.5.1. Cinética de adsorción de los AH y de los AF sobre cobre

Los experimentos de cinética de adsorción se realizaron para determinar el tiempo al cual se alcanza el equilibrio de adsorción y para calcular las constantes de velocidad de adsorción sobre las láminas de cobre.

Se utilizó agua sintética libre de materia orgánica como blanco y láminas de cobre obtenidas desde Merck (pureza 99.99 %). Las láminas de cobre (0.1 mm de espesor) utilizadas fueron lavadas previamente (4 horas) con Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) diluido (10% v-v), enjuagadas con agua desionizada, secadas y pesadas.

Cada una de las láminas de cobre (1 cm^2) se introdujo dentro de matraces Erlenmeyer (75 ml). Cada matraz contenía 50 ml de agua sintética dosificadas con los AH ($1.00 \pm 0.09 \text{ mgCOT/L}$), con los AF ($1.07 \pm 0.08 \text{ mgCOT/L}$) o con agua libre de materia orgánica, según corresponda. La composición del agua se muestra en la Tabla 4-3.

Los experimentos se realizaron a temperatura controlada ($22 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$) dentro de una cámara controladora de la temperatura. Los matraces se cubrieron con papel aluminio para protegerlos de la luz y se taparon con tapones de silicona para minimizar la entrada de oxígeno. Cada matraz se agitó (100 rpm) en un agitador orbital y se mantuvo bajo estas condiciones durante períodos de tiempo comprendidos entre 15 y 840 minutos. La velocidad de agitación de 100 rpm permitió alcanzar una velocidad suficiente para mantener bajo agitación el sistema evitando derramamiento de la solución. La velocidad de agitación permitió mantener un buen contacto de la solución con la lámina. Sin embargo, la selección de la velocidad de agitación no consideró realizar pruebas para determinar la velocidad óptima en orden a evitar la introducción de esfuerzos de cizalle significativos en las superficies de las láminas.

Al término de cada período se determinó el COT, el pH y el oxígeno disuelto a cada una de las muestras contenidas en los matraces. Antes y después de cada medida, los instrumentos fueron enjuagados con abundante agua desionizada. Se utilizaron tres réplicas de cada muestra. El ajuste de los datos experimentales se hizo utilizando los modelos de cinética de adsorción de Lagergren y de Ho y McKay. El fundamento de ambos modelos se describe en el Capítulo 5.

4.5.2. Isotermas de adsorción de los AH y de los AF

Láminas de cobre (1cm^2 , 0.1 mm espesor, Merck) se lavaron cuidadosamente con Ácido Sulfúrico diluido (10% v-v), se enjuagaron con abundante agua desionizada y después se secaron y pesaron hasta alcanzar un peso constante. Cada lámina se tomó con pinzas y se puso dentro de matraces Erlenmeyer (75 ml), que contenían 50 ml de agua sintética dosificada con diferentes concentraciones de los AH o de los AF (desde 0.0 hasta 28 mg C/L). Ver Tabla 4-3. Los matraces fueron tapados con tapones de silicona. Cada experimento se repitió tres veces. Las muestras se mantuvieron bajo agitación (100 rpm) en un agitador orbital, en la oscuridad, durante un período de equilibrio de 24 horas. Después de observar las curvas de cinética de adsorción, se consideró que el período de 24 horas corresponde al tiempo al cual se alcanzó el equilibrio de adsorción. El experimento se realizó a una temperatura de 22 ± 0.5 °C. Al término del período de equilibrio se midió la concentración de COT y el pH de cada muestra. Después de medir estos parámetros, las láminas de cobre se pesaron nuevamente. La cantidad de COT adsorbido se calculó de acuerdo al siguiente balance de masas:

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{s}$$

4-1

En donde C_0 y C (mg/L) son las concentraciones iniciales y de equilibrio de COT, respectivamente, V (L) es el volumen de la solución y s (cm²) es el área de la lámina de cobre.

4.5.2.1. Efecto de aniones y del pH sobre isotermas de adsorción

Este experimento se realizó para determinar el efecto del sulfato, de la alcalinidad y del pH sobre el proceso de adsorción de los AH y de los AF sobre láminas de cobre.

De acuerdo a los antecedentes presentados en el Capítulo 2, se sabe que los aniones son capaces de adsorberse sobre las superficies. Se sabe también que dicha adsorción es capaz de modificar las superficies y que los aniones compiten con la MON por los sitios de adsorción disponibles. Por estos motivos, la presencia del sulfato, del carbonato y el pH modifica el perfil de adsorción de los AH y de los AF sobre superficies de cobre. Es posible que dadas las diferencias entre ambos compuestos orgánicos, la presencia de estos aniones y el pH pueden afectar de manera diferente el comportamiento de los AH y de los AF.

Se prepararon 8 aguas sintéticas que contenían diferentes concentraciones de sulfato, diferentes alcalinidades y diferentes pH. Cada agua sintética fue dosificada con los AH o con los AF de acuerdo a lo mostrado en la Tabla 4-3. Las aguas se prepararon utilizando soluciones estándares de nitrato de sodio, de cloruro de sodio y de bicarbonato de sodio. El pH se ajustó burbujeando Dióxido de Carbono (CO₂). El procedimiento para determinar las isotermas de adsorción fue similar que el descrito en la sección 4.5.2.

4.6. Materiales y métodos

En esta sección se describen los procedimientos seguidos para la preparación de soluciones, el tipo de reactivos utilizados, la determinación de parámetros, la preparación de muestras, los análisis de superficies y las simulaciones termodinámicas.

4.6.1. Preparación de soluciones

La preparación de las soluciones se realizó de acuerdo a los protocolos desarrollados previamente por APHA, AWWA, WEF (1998) y Letelier (2003). Se utilizaron guantes y se tuvo especial cuidado en los procedimientos de lavado de materiales de vidrio usados para preparar las soluciones. Las soluciones se filtraron a presión reducida usando membranas de policarbonato de 0.22 μm antes de ser utilizadas.

El material particulado se definió como aquel que es retenido por membranas de 0.45 μm . Para cobre particulado se usaron membranas de celulosa. En el caso de materia orgánica fueron usadas membranas de policarbonato (Millipore), de acuerdo al procedimiento reportado por Korshin *et al.* (1996). Las membranas de policarbonato fueron lavadas con 200 ml de agua desionizada ultrapura antes de ser usadas en la filtración de las soluciones. Todas las muestras de aguas fueron colectadas en contenedores de polietileno de alta densidad (Nalgene), excepto aquellas utilizadas para análisis de COT, las cuales se colectaron en envases de vidrio, de acuerdo a lo establecido por los estándares APHA, AWWA, WEF (1998).

Los muestreos se realizaron de acuerdo a lo establecido por la US Environmental Protection Agency (1991) y APHA, AWWA, WEF (1998). En la Tabla 4-4 se muestran los métodos utilizados para determinar los parámetros del agua potable sintética utilizada.

Tabla 4-4: Métodos utilizados para la determinación de parámetros del agua potable

Parámetro	Método Standard Methods	Característica
Cobre	3111 B o C	Espectrofotometría de absorción atómica
Calcio	3111B o D	Espectrofotometría de absorción atómica
pH	4500 H-B	Electrodo de vidrio
Alcalinidad	2320 B	Titulación potenciométrica
Cloruro	4110	Cromatografía iónica
Sulfato	4110	Cromatografía iónica
Oxígeno disuelto	4500 O G	Electrodo membrana galvánico
Carbono orgánico total (COT)	5310 C	Oxidación con persulfato y radiación ultravioleta

La preparación de todas las soluciones se realizó dentro de una cámara de flujo laminar horizontal, marca Factomet, modelo H24242, con certificación de penetración de partículas de di-octilftalato (D.O.P) y con filtros de aire de alta eficiencia (H.E.P.A).

Las soluciones orgánicas fueron preparadas disolviendo 0.1000 gramos de estándares certificados de ya sea de los AH o de los AF en un litro de NaOH 0.001 N. Las soluciones fueron filtradas a presión reducida, utilizando un filtro de policarbonato de 0.22 μm . Después de la filtración se determinó el COT. Las soluciones se mantuvieron almacenadas en la oscuridad a 4 °C.

El pH y la concentración de COT de las soluciones estándar de los AH y de los AF fueron determinadas antes del inicio de cada experimento. Los AH y los AF fueron comprados a la International Humic Substances y corresponden a estándares certificados, contenidos en ampollas de vidrio.

4.6.2. Preparación de aguas sintéticas

Cada una de las aguas sintéticas utilizadas en este estudio se prepararon a partir de soluciones estándares de bicarbonato de sodio, de cloruro de sodio, de cloruro de calcio, de sulfato de sodio, de hidróxido de sodio, de hidróxido de calcio y de sulfato de calcio. Dichos estándares fueron descartados después de una semana. Los estándares se mantuvieron a 4°C.

Para facilitar el ajuste de las concentraciones de aniones se utilizaron soluciones estándares de ácido sulfúrico y/o ácido clorhídrico. El ajuste rutinario del pH se realizó con Dióxido de Carbono o mediante burbujeo con aire. Se utilizó agua desionizada de alta pureza con una resistividad mayor que 18 M Ω cm y COT menor que 0.030 mg/L.

4.6.3. Reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron de calidad para análisis. Los AH y los AF utilizados en este estudio fueron estándares certificados obtenidos desde la Internacional Humic Substances Society (IHSS). Las características de los AH y de los AF se presentan en la Tabla B-1 del anexo B.

4.6.4. Determinación de parámetros físico-químicos

Las concentraciones de cobre se midieron con un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin-Elmer (Shelton, CT, USA), modelo Analyst 100. El límite de detección del método fue de 8 µg/L para cobre. Las concentraciones de materia orgánica se midieron de acuerdo al método 5310 C, descrito en APHA, AWWA, WEF (1998), con un analizador de carbono marca Tekmar Dorman (Ohio, USA), modelo Phoenix 8000. La sensibilidad del método fue de 5 µg COT/L.

La concentración de cada anión se determinó con un cromatógrafo iónico marca Dionex (Sunnyvale, CA, USA), modelo ICS 1600. El pH, el oxígeno disuelto y la temperatura se midieron utilizando instrumentos portátiles marca WTW (Weilheim, Germany).

El agua desionizada se obtuvo utilizando un sistema desionizador de agua, marca Barnstead (Dubuque, IA, USA), modelo Easy Pure. Las muestras se agitaron con un agitador orbital marca Heidolph (Schwabach, Germany), modelo Unimax 1010. Antes de ser utilizados, los materiales de vidrio se remojaron durante 24 horas con una solución de ácido nítrico 0.1 M y luego se enjuagaron con abundante agua desionizada.

4.6.5. Análisis de superficies

Las cañerías utilizadas en los experimentos fueron cortadas longitudinalmente con una sierra esterilizada. Se utilizaron guantes para evitar contaminar las superficies. La morfología de los productos de corrosión se determinó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La composición química de los productos de corrosión se determinó mediante difracción de rayos X (DRX).

Las muestras de cañerías cortadas longitudinalmente fueron observadas bajo una lupa. La observación de la cañería permitió seleccionar la sección más adecuada para realizar los análisis de superficie. Las cañerías que se seleccionaron para el análisis de superficie fueron aquellas que presentaban zonas cubiertas y descubiertas con depósitos de color verde azulado. Una vez seleccionada la zona de interés, se procedió a tomar una muestra para el análisis de DRX y otra muestra para su análisis mediante SEM. Es decir, no se utilizó la misma muestra para el análisis mediante DRX que haya sido previamente tratada y analizada mediante SEM. De esta manera, se pudo evitar la eventual modificación de los compuestos de cobre formados sobre la superficie como consecuencia de los tratamientos de las muestras en los análisis de superficies.

4.6.5.1. Microscopía electrónica de barrido

Muestras de cañerías de cobre fueron cortadas en trozos de 1 cm² y luego fueron fijadas sobre soportes metálicos, sombreados con oro (10 nm) (MED 010, Balzers Union Limited, Liechtenstein). Las muestras fueron observadas con un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM 25 S SEM (Tokio, Japón). En algunos casos, los análisis SEM fueron acompañados por microanálisis dispersivo en energía (EDS), para determinar los elementos presentes en la muestra.

La eventual formación de biofilms microbianos en las superficies internas de las cañerías fue analizada de acuerdo a métodos previamente descritos (Angell *et al.* 1990). La superficie de la cañería fue fijada por enjuague durante 2 horas a 48°C con glutaraldehído (3%). Esta solución se preparó en una solución tampón de Cacodilato de Sodio (0.1M, pH 7.2).

La superficie se enjuagó 3 veces con la solución tampón de Cacodilato de Sodio y luego 5 veces con agua desionizada. Las muestras se deshidrataron utilizando baños de Acetona (al 30, 50, 70 y 100%). Las muestras se secaron utilizando un aparato de secado de punto crítico con Dióxido de Carbono.

Las microfotografías fueron registradas con una película Kodak t-max 100 film, con tiempos de exposición de 8 a 30 segundos. La ocurrencia de corrosión localizada se determinó después de remover los depósitos de corrosión con Ácido Cítrico 10% (Fischer *et al.*, 1992).

4.6.5.2. Difracción de rayos X.

Las muestras de cañerías de cobre fueron cortadas en trozos de 0.5 cm². La composición cristalina de los productos de corrosión formados sobre las superficies de cobre se analizó mediante DRX. Los análisis se hicieron en un difractómetro Siemens D-5000 (Karlsruhe, Alemania), con cátodo de cobre de 40kV/30mA. Se utilizó la radiación característica de cobre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). La rotación de la muestra se realizó a 60 y 15 revoluciones por minuto, para un barrido normal y lento respectivamente. El tamaño del paso fue 0.02° (2 θ) y el tiempo de detección fue de 1 segundo por paso. Se trabajó con una geometría de barrido Bragg-Brentano (θ - θ) y un rango de barrido entre 5° y 65° (2 θ). Se utilizó el software de control y procesamiento de datos DIFFRACT. La base de datos utilizada para la identificación de las muestras fue el software PDF-2 (power diffraction file), de la International Centre for Diffraction Data (ICDD).

4.6.5.3. Microscopía óptica.

Las superficies de cobre fueron examinadas mediante microscopía óptica utilizando un microscopio Nikon Optiphot2-Pol. Se utilizó luz incidente y filtros de polarización. Las imágenes fueron captadas con una cámara Nikon digital (Sight DS-5M, 5 megapixel) y el porcentaje de cubrimiento se calculó utilizando el software analizador de imágenes NIS-Elements Basic Research.

4.6.6. Cálculos termodinámicos.

El software MineqL⁺ (Schecher y McAvoy, 2001) fue utilizado para realizar las simulaciones termodinámicas. Las concentraciones de cada uno de los parámetros químicos del agua potable, incluyendo la temperatura se ingresaron al sistema de cálculos. Se definió el compuesto que controla la solubilidad del sistema. Se procedió a calcular la concentración de cada uno de los compuestos de cobre. Se utilizó la base de datos termodinámica del software. Las concentraciones de cobre calculadas por el software se compararon con los datos obtenidos experimentalmente. Los cálculos termodinámicos que incluyeron a la MON se hicieron con el software WHAM VI (Tipping, 1994). Los parámetros químicos del agua sintética se ingresaron al software y se calcularon las concentraciones de compuestos orgánicos e inorgánicos de cobre.

Mineql⁺ es un modelo de equilibrio químico que incluye ligandos orgánicos e inorgánicos, balances de masas y reacciones químicas para modelar la especiación química (Schecher y McAvoy, 2001). WHAM VI es un modelo electrostático de sitios discretos que simula las interacciones entre metales con sustancias húmicas. WHAM VI utiliza sitios de tipo A y de tipo B. Estos sitios representan dos tipos de afinidades hacia cationes y tres tipos de capacidades enlazantes (monodentado, bidentado y tridentado) (Tipping, 1994).

La precisión de los resultados obtenidos con las simulaciones hechas con MineqL⁺ depende principalmente de los valores de las constantes de equilibrio aparentes utilizadas. Los valores de las constantes se encuentran en la base de datos que utiliza el programa. La precisión de WHAM VI también es dependiente de los valores de constantes de equilibrio correspondientes a la formación de compuestos entre iones metálicos y MON (Schock *et al.*, 1995). Sin embargo, en el caso de WHAM VI lo que se observa es que los modelos predicen que una fracción menor está complejada orgánicamente en comparación con la fracción inorgánica.

En el caso de Mineql⁺, la concentración de cobre que se calcula varía en función del valor de la constante de equilibrio. En la Figura 4-2 se muestran los resultados de la simulación hecha con Mineql⁺, considerando diferentes valores de constantes de solubilidad para el Hidróxido Cúprico. La composición del agua que se utilizó fue pH 7.5, sulfato 2 mg/L, cloruro 10 mg/L, calcio 3.6 mg/L, alcalinidad 60 mg/L y cobre 4.5 mg/L.

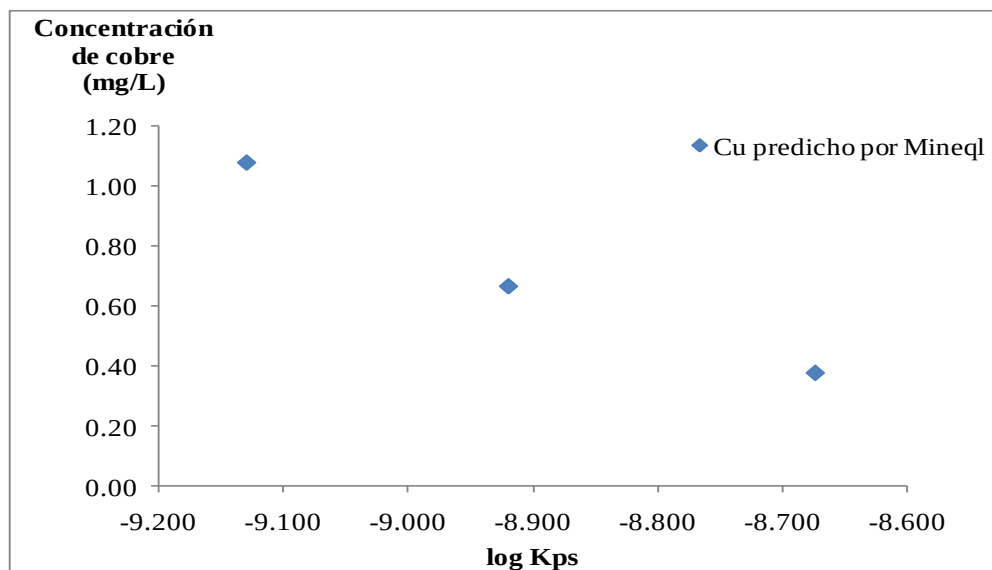


Figura 4-2: Efecto del valor de la constante de solubilidad del Hidróxido Cúprico sobre la concentración de cobre.²⁰

En el caso de WHAM VI, se determinó el efecto del cambio en los valores de las constantes de equilibrio del complejo Cu-AH. El aumento del valor de la constante de equilibrio no causó un gran aumento del porcentaje de cobre complejado orgánicamente (ver Figura 4-3).

²⁰ Schecher, W. S., Mcavoy D. C. (2001). MINEQL+. A Chemical Equilibrium Program for PCs. Version 4.03 for Windows. User's Manual. Environmental Research Software, Hallowell, ME, USA.

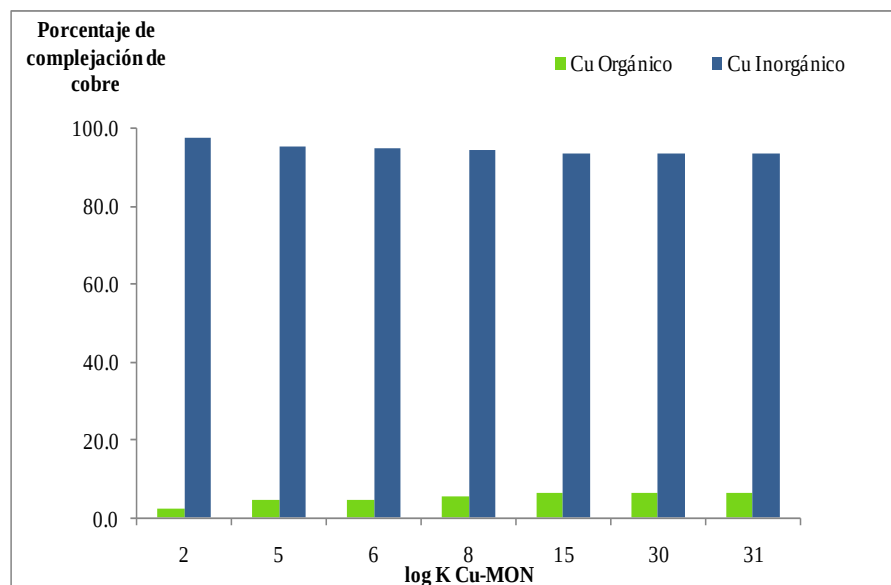


Figura 4-3: Porcentaje de cobre complejado orgánicamente predicho por WHAM VI en función del valor de la constante de formación del complejo.²¹

4.6.7. Análisis de datos

Se realizó el análisis de la varianza para comparar los ajustes de cada modelo cinético utilizado a los datos experimentales. Se utilizó el test t de Student para muestras no pareadas para determinar si existen diferencias significativas entre las medias de los resultados experimentales que se compararon. Los errores estándar de los parámetros se calcularon mediante minimización de los mínimos cuadrados. Se utilizó el software Microsoft Solver, el software Sigma Plot y el software Statistica.

²¹Tipping, E. WHAM- (1994). A, chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site electrostatic model of ion-binding by humic substances, Computers & Geoscience, 20, 6, 973-1023.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos con los experimentos estáticos, realizados con cañerías de cobre y los resultados obtenidos con los experimentos de adsorción, hechos con láminas de cobre.

5.1. Experimentos estáticos

Los resultados que se presentan en esta sección corresponden a las concentraciones de cobre que se liberan al agua desde la superficie interna de una cañería de cobre. Los resultados se ordenan según el tipo de materia orgánica presente en el agua potable sintética y según el tiempo de exposición a dichas aguas. Asimismo, después de los períodos de exposición de las cañerías a aguas sintéticas, se determinaron los cambios producidos en parámetros tales como el oxígeno disuelto, el COT, el pH y la alcalinidad de tales aguas.

La sección continúa con los resultados de los análisis de superficies de las cañerías, los cuales permitieron determinar las fases sólidas de cobre formadas en presencia de los AH y de los AF. Finalmente se muestran los resultados de las simulaciones termodinámicas realizadas con Mineql⁺ y WHAM VI.

5.1.1. Los AH inducen entre 3 a 17 veces más cobre soluble que los AF

La Figura 5-1 muestra el efecto del tiempo de exposición sobre la liberación de cobre soluble al agua desde las cañerías de cobre. En la Figura 5-1 se incluyen los datos obtenidos a partir del uso de tres tipos de agua sintética: con los AH, con los AF y sin materia orgánica. Los valores de concentración de cobre soluble para cada caso

corresponden al promedio de tres réplicas. (Tablas E-1, E-2 y E-3 del anexo E). Se determinó que para cada punto de tiempo mostrado en la Figura 5-1, las concentraciones de cobre soluble determinadas en presencia de los AH y de los AF fueron significativamente diferentes. El análisis estadístico se llevó a cabo utilizando el test t de Student para muestras no pareadas (Tablas E-13, E-14 y E-15 del anexo E). En general, luego de restar la línea base correspondiente al agua que no contiene materia orgánica, el agua que contenía los AH liberó entre 3 a 17 veces más cobre soluble que el agua dosificada con los AF. Estos resultados confirman que el efecto de la MON sobre el proceso de corrosión de cobre es incrementar la liberación de cobre (Korshin *et al.*, 1996). Los resultados también demuestran que tanto los AH como los AF incrementan la concentración de cobre soluble en comparación con un agua que no contiene compuestos orgánicos. Por ejemplo, cuando la cañería de cobre se expuso al agua sintética que contenía los AH (3 mgCOT/L) la concentración de cobre soluble en el agua potable aumento entre 2.2 a 5.4 veces en comparación con el agua sin materia orgánica. En el caso del agua sintética dosificada con los AF, la concentración de cobre soluble en el agua potable aumentó entre 0.1 y 1.4 veces con respecto al agua sin materia orgánica.

Las diferencias entre el contenido de cobre soluble liberado en presencia de los AH y de los AF podrían explicarse en términos de los cambios conformacionales que experimentan las moléculas de estos compuestos. La interacción con el cobre soluble podría ocurrir tanto en la superficie como en el medio acuoso. Por ejemplo, se sabe que los grupos carboxilos que contienen los AH están distribuidos más eficientemente en términos del enlazamiento del metal en comparación con los grupos carboxilos que poseen los AF (Bresnahan *et al.*, 1978; Bonnett y Cousins, 1987). Los grupos carboxilos sufren cambios conformacionales, que generan sitios de coordinación más efectivos y configuraciones más favorables para que se formen complejos estables con cobre (II) (Bresnahan *et al.*, 1978; Bonnett y Cousins, 1987).

Se ha reportado que los AH contienen una mayor proporción de grupos carboxilos con sitios de coordinación más efectivos que los AF (Stevenson, 1994). Town y Powell (1993)

reportaron que a pH 6.3, la proporción de grupos carboxilos involucrados en el enlazamiento de Cu (II) es dos veces mayor para los AH que para los AF.

Town y Powell (1993) concluyeron que respecto del contenido de grupos carboxilos, los AH tienen mayor capacidad complejante y mayor fuerza enlazante que los AF. Sin embargo, es probable que las principales interacciones entre cobre y moléculas orgánicas ocurran en la interface cobre-solución más que a nivel de complejación orgánica en medio acuoso.

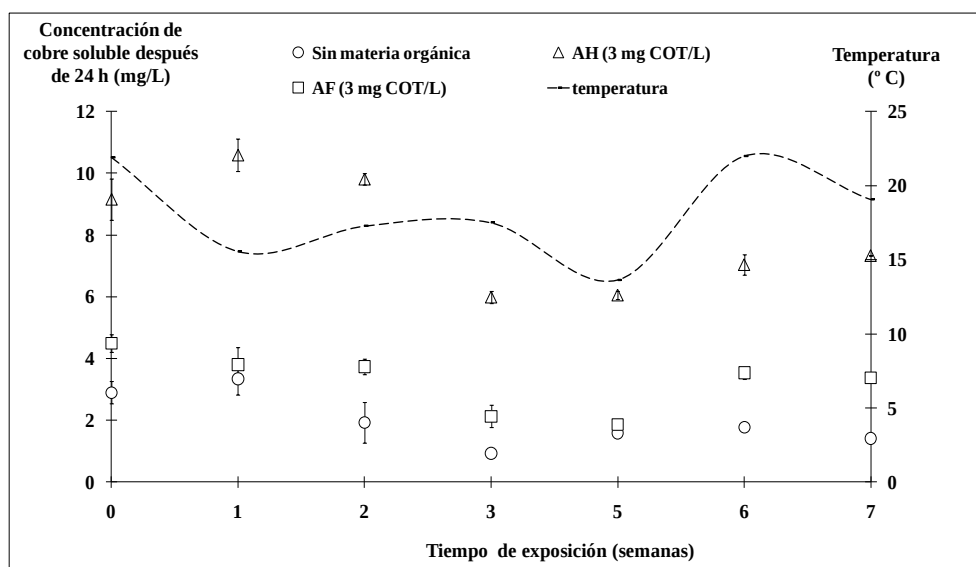


Figura 5-1: Efecto del tiempo de exposición sobre la concentración de cobre soluble liberado desde una cañería de cobre expuesta a agua sintética después de 24 horas de estagnación. Agua sintética sin materia orgánica (o), con 3 mgCOT/L de los AH (Δ) y con 3 mgCOT/L de los AF (□). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

5.1.2. Efecto de los AH y de los AF sobre la formación de cobre particulado

La Figura 5-2 muestra el efecto del tiempo de exposición sobre la formación de cobre particulado. En la Figura 5-2 se incluyen los datos obtenidos a partir del uso de tres tipos de agua sintética: con los AH, con los AF y sin MON. Los valores de concentración de cobre particulado para cada caso corresponden al promedio de tres réplicas (ver Tablas E-4, E-5 y E-6 del Anexo E).

Las concentraciones de cobre particulado determinadas en presencia de los AH fueron significativamente diferentes que en presencia de los AF (ver resultados para el test t de Student en la Tabla E-16 del Anexo E). Lo anterior se verificó para cada punto de tiempo utilizado. La excepción fue el último punto, correspondiente a la semana 7. Asimismo, las concentraciones de cobre particulado determinadas en presencia de los AH fueron en general estadísticamente diferentes que las concentraciones de cobre determinadas en el agua libre de materia orgánica (ver Tabla E-17 del anexo E). Las concentraciones de cobre particulado medidas en presencia de los AF no fueron significativamente diferentes a las concentraciones de cobre particulado liberado en presencia de agua libre de materia orgánica (ver Tabla E-18 del anexo E).

La materia orgánica actúa como un agente dispersante que puede afectar la estabilidad coloidal de partículas suspendidas y el crecimiento de cristales (Tipping, 1981; Davis, 1984; Liang y Morgan, 1990). Dicho efecto dispersante también pudo ocurrir con los AH y con los AF.

Las partículas de óxidos e hidróxidos metálicos recubiertas con MON tienen carga negativa. La acumulación de carga negativa sobre los coloides aumenta la repulsión electrostática y no permite que las partículas se aglomeren. De acuerdo a esto, es posible sugerir que el material particulado determinado en este trabajo, pudo corresponder a

partículas de óxidos o carbonatos básicos de cobre amorfos, recubiertos total o parcialmente con ya sea los AH o los AF.

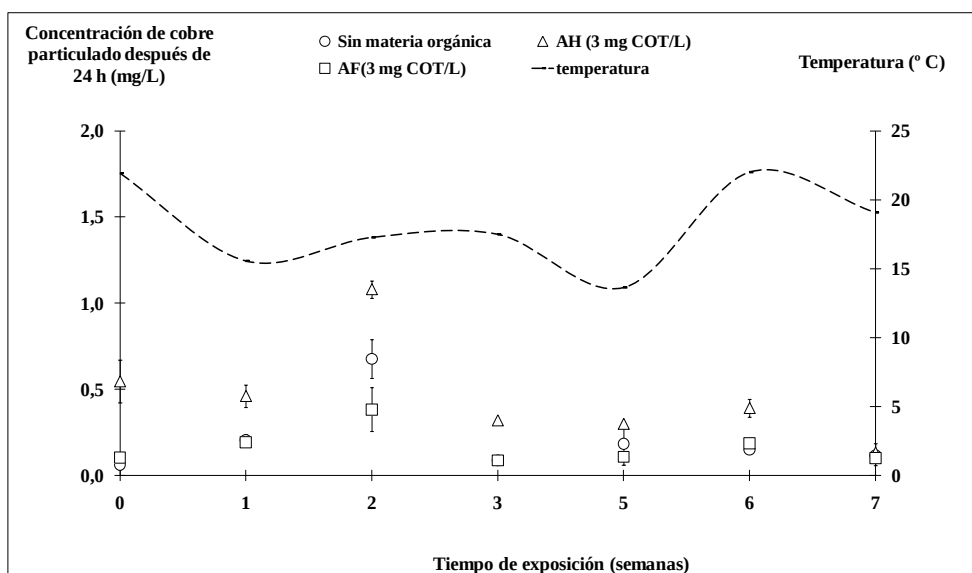


Figura 5-2: Efecto del tiempo de exposición sobre la concentración de cobre particulado determinado después de 24 horas de estagnación. Agua sintética sin materia orgánica (o), con 3 mgCOT/L de los AH (Δ) y con 3 mgCOT/L de los AF ($\square$). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

En la Figura 5-3 se muestran fotografías de cañerías de cobre, antes y después de haber sido expuestas a agua potable libre de materia orgánica. Los depósitos de color verde azulado corresponden a Malaquita.



Figura 5-3: Cañerías de cobre antes (izquierda) y después (derecha) de ser expuestas a agua libre de materia orgánica.

5.1.3. Perfil de consumo de oxígeno en presencia de los AH y de los AF

En la Figura 5-4 se pueden observar las concentraciones de oxígeno disuelto determinadas en aguas dosificadas con los AH, con los AF y en aguas libres de materia orgánica, después de 24 horas de estagnación. Las réplicas para cada una de las determinaciones de oxígeno disuelto realizadas se muestran en las Tablas E-7, E-8 y E-9 del anexo E. Las concentraciones de oxígeno disuelto determinadas en las aguas dosificadas con los AH fueron significativamente diferentes que las concentraciones de oxígeno disuelto determinadas en las aguas que contenían los AF (ver Tabla E-19 del anexo E). Por ejemplo, después del período de estagnación, las concentraciones de oxígeno disuelto determinadas en presencia de los AH fueron entre 1.1 hasta 4 veces mayores que las determinadas en presencia de los AF. Las concentraciones de oxígeno disuelto determinadas en el agua sintética sin materia orgánica fueron entre 0.1 hasta 0.5 veces mayores que las concentraciones de oxígeno disuelto determinadas en el agua sintética dosificada con los AH. Las concentraciones de oxígeno disuelto determinadas en el agua sintética sin materia orgánica fueron entre 0.1 hasta 1.1 veces mayores que las concentraciones de oxígeno disuelto determinadas en el agua dosificada con los AF.

Dichas diferencias fueron significativas desde un punto de vista estadístico, tal como se pudo demostrar mediante la aplicación del test t de Student (ver Tablas E-20 y E-21 del anexo E).

Los datos experimentales mostrados en la Figura 5-4 indican que la presencia de los AH y de los AF modifica el perfil de consumo de oxígeno en aguas que son expuestas a cañerías de cobre. La disminución de la concentración de oxígeno puede atribuirse en parte a su reducción electroquímica. La reducción del oxígeno causa la oxidación del cobre y el consumo de protones, lo cual aumenta el pH del medio (ver Ecuación 2-2). Aunque en las aguas dosificadas con los AF se verificó un mayor consumo de oxígeno que aquellas dosificadas con los AH (Figura 5-4), las concentraciones de cobre soluble determinadas fueron menores, tal como se muestra en la Figura 5-1. El oxígeno también pudo ser utilizado para oxidar las moléculas de los AF, pero son necesarios nuevos experimentos para demostrar este fenómeno. Otra explicación es que en el caso de los AF una mayor proporción de cobre oxidado permanece en la capa superficial de compuestos tales como Malaquita. Para corroborar esto es necesario comparar la masa de óxidos de cobre superficial obtenidas con los AF y con los AH.

Tal como se mencionó anteriormente, las moléculas de los AF son más polares (mayor cantidad de átomos de oxígeno y menor cantidad de átomos de carbono) y tienen menor peso molecular en comparación con los AH. De esta manera, para concentraciones similares de ambos compuestos, es probable que una fracción más grande de los AF en comparación con los AH, haya reaccionado con el oxígeno. Lo anterior podría explicar, al menos en parte, el mayor consumo de oxígeno en presencia de los AF. Sin embargo, es importante mencionar que a medida que aumenta el tiempo de exposición, las diferencias entre las concentraciones de oxígeno para cada caso estudiado se hacen menores.

Al aumentar el tiempo de exposición, el consumo de oxígeno que ocurre en el agua dosificada con los AH fue similar que el que se midió con los AF. Esta situación pudo ocurrir debido a que las superficies de cobre están totalmente recubiertas por películas

orgánicas. Estas películas pueden formar complejos con especies de cobre en la superficie. De esta manera, las moléculas de los AF o de los AH ya no encuentran sitios reactivos en la superficie de cobre sobre los cuales actuar. Son necesarios más estudios para verificar este fenómeno.

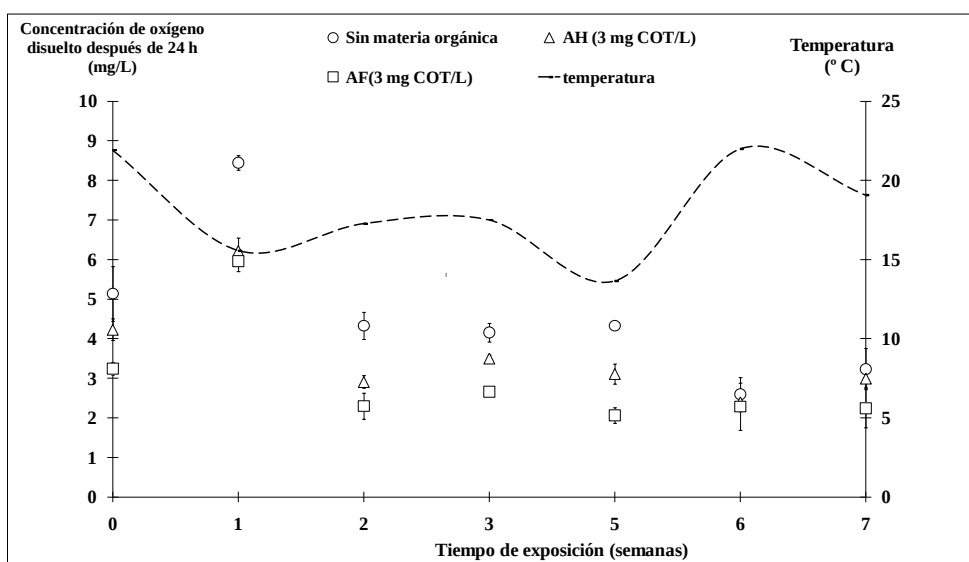
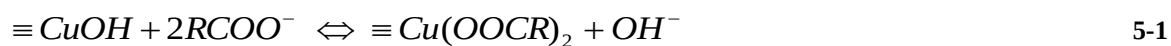


Figura 5-4: Efecto del tiempo de exposición sobre la concentración de oxígeno disuelto en el agua sintética contenida en las cañerías de cobre y medida después de 24 horas de estagnación. Agua sintética sin materia orgánica (o), con 3 mgCOT/L de los AH (Δ) y con 3 mgCOT/L de los AF ($\square$). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

5.1.4. Cambios de alcalinidad después de estagnación

En general, la alcalinidad de las aguas sintéticas utilizadas aumentó después del período de estagnación (Figura 5-5). Las réplicas para cada una de las determinaciones de alcalinidad llevadas a cabo en presencia de los AH, de los AF y para aguas sin contenido de materia

orgánica se muestran en las Tablas E-10, E-11 y E-12 del anexo E. El aumento de la alcalinidad del agua podría atribuirse al aumento de los iones OH^- liberados desde la superficie de cobre durante el proceso de adsorción de materia orgánica. El aumento de la alcalinidad también podría explicarse debido a la reducción electroquímica de oxígeno (Ecuación 2-2), en la cual se produce el consumo de protones. Los iones OH^- pueden ser liberados desde la superficie puesto que los ligandos que contienen los AH y los AF (por ejemplo, carboxilatos) interactúan con los protones o con moléculas de agua que están adsorbidos sobre óxidos de cobre. La reacción mostrada en la Ecuación 5-1 muestra el intercambio de los grupos OH adsorbidos sobre la superficie por los grupos carboxilatos de la materia orgánica.



De acuerdo a la Figura 5-5, las tres curvas tienden a aumentar y a alcanzar valores similares, a medida que aumenta el tiempo de exposición. La alcalinidad de las aguas que contenían los AH fue entre 1.7 hasta 6.0 veces mayor que las que contenían los AF. La alcalinidad del agua dosificada con los AH fue entre 0.1 y 0.24 veces mayor que la alcalinidad del agua que no contenía materia orgánica. La alcalinidad del agua dosificada con los AF fue entre 0.05 y 0.1 veces mayor que la alcalinidad del agua que no contenía materia orgánica. El aumento de la alcalinidad pudo ocurrir porque las superficies están recubiertas con películas orgánicas y amorfas que se desprenden con facilidad. El desprendimiento de las películas orgánicas deja zonas de cobre al descubierto, permitiendo que se reanude el proceso de corrosión.

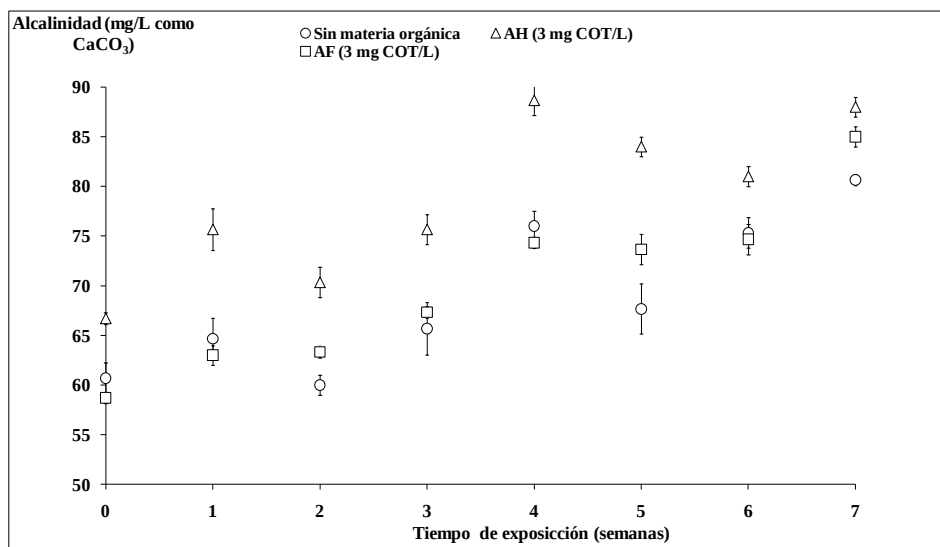


Figura 5-5: Efecto del tiempo de exposición sobre la alcalinidad del agua sintética utilizada para exponer las cañerías de cobre, después de 24 horas de estagnación. Agua sintética sin materia orgánica (o), con 3 mgCOT/L de los AH (Δ) y con 3 mgCOT/L de los AF ($\square$). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

5.1.5. Los AH y los AF se adsorbieron sobre las cañerías de cobre.

Los resultados obtenidos a partir de los experimentos estáticos permitieron determinar que tanto los AH como los AF se adsorbieron sobre las superficies internas de las cañerías. Esto se pudo establecer mediante la determinación de la concentración de COT en el agua, antes y después del período de estagnación (24 horas). Una fracción de los AH y de los AF que inicialmente estaba presente en el agua potable sintética no estaba presente en el agua estagnada durante 24 horas. La diferencia se atribuye principalmente a la adsorción de la materia orgánica sobre la superficie de la cañería (Figura 5-6).

Se sabe que tanto los AH como los AF, tienen gran afinidad para ser adsorbidos sobre las superficies de óxidos metálicos (McKnight *et al.*, 1992). El perfil de adsorción registrado para ambos compuestos fue similar (Figura 5-6). En la Figura D-1 del Anexo D se muestran el efecto del tiempo de exposición sobre la concentración de los AH y de los AF en el agua sintética.

A lo largo del período de exposición, los porcentajes de adsorción variaron entre un 18 y 30% para los AH y un 20 y 26% para los AF. Según la literatura, la adsorción de estos compuestos sobre la superficie de óxidos metálicos, provoca cambios tales como la formación de películas orgánicas que vuelven hidrofóbicas dichas superficies (McCarthy y Zachara, 1989; Murphy *et al.*, 1992).

En presencia de los AH o de los AF, la superficie de la cañería pudo haberse recubierto con una película orgánica. Es posible que el cubrimiento con una película orgánica haya modificado el perfil normal de envejecimiento de la cañería. La presencia de esta película orgánica pudo provocar cambios en el tipo de compuestos de cobre formados sobre la superficie, en la velocidad de formación y en sus propiedades. Probablemente, la superficie interna de la cañería se haya vuelto más hidrofóbica.

La película orgánica pudo inhibir la formación de películas protectoras de la corrosión. De esta manera, la adsorción de materia orgánica parece estar relacionada con la liberación de cobre que causa la presencia de los AH y de los AF en el agua.

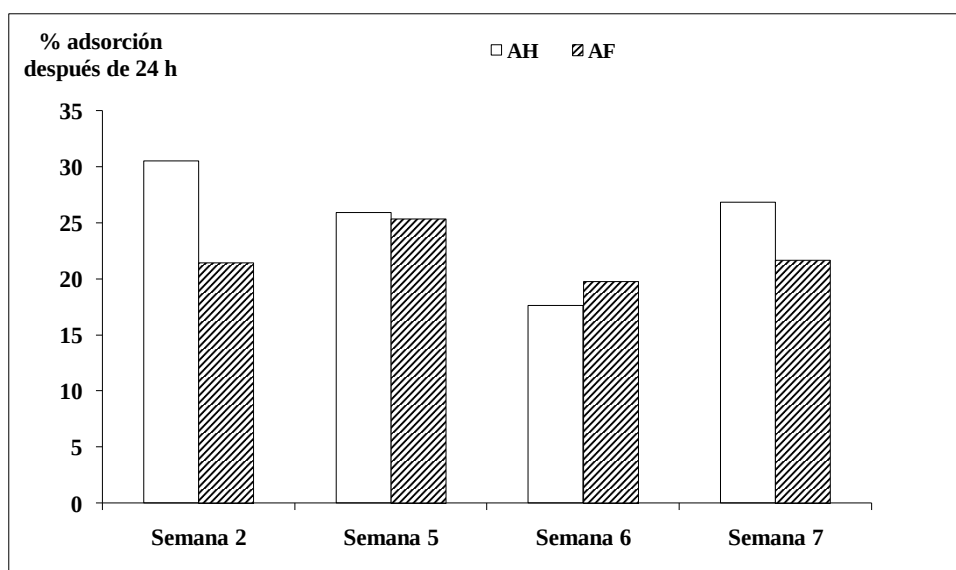


Figura 5-6: Efecto de los AH y AF (3 mgCOT/L) y del período de exposición sobre la adsorción de materia orgánica sobre cañerías de cobre.

5.1.6. En presencia de los AH se inhibió la formación de Malaquita

En la Figura 5-7 se muestran las microfotografías SEM de las superficies de cobre expuestas a los AH (Figura 5-7 a), a los AF (Figura 5-7 c) y a aguas libres de materia orgánica (Figura 5-7 e). De acuerdo a las imágenes, las superficies expuestas tanto a los AH como a los AF se caracterizan por la ausencia de depósitos característicos de la Malaquita. También se observan aglomeraciones de color blanco que podrían corresponder a materia orgánica adsorbida. Estas aglomeraciones podrían corresponder a compuestos amorfos formados por interacción de la materia orgánica con cobre.

Las placas o aglomeraciones observadas en presencia de los AH son más grandes que las placas que se observaron en presencia de los AF. En el caso de los AH parecen estar distribuidas más uniformemente. Las imágenes SEM de las superficies expuestas a aguas sin materia orgánica mostraron formaciones características de los cristales de Malaquita.

Las cañerías de cobre expuestas a los AH y a los AF tenían un color café rojizo, característico de las películas de Cuprita. Sin embargo, cuando las muestras se observaron bajo el microscopio óptico se descubrió que las superficies expuestas a los AF (Figura 5-8 c) presentaban zonas con depósitos verde azulados, mientras que las expuestas a los AH (Figura 5-8 a) exhibían mayoritariamente un color verde rojizo.

Los análisis de difracción de rayos X mostraron que las superficies expuestas a los AH sólo contenían Cuprita y Tenorita. Sin embargo, las superficies expuestas a los AF y a aguas libres de materia orgánica contenían Malaquita. La formación de Malaquita indica que se produjo un cambio de pH a lo largo del período de exposición. Las superficies expuestas a aguas libres de materia orgánica estaban recubiertas de manera uniforme con productos de corrosión de color verde azulado, los cuales fueron identificados como

Malaquita, de acuerdo a los análisis de difracción de rayos X (Tabla 5-1). En las Figuras E-1, E-2 y E-3 del Anexo E, se muestran los difractogramas obtenidos para estas muestras.

Mediante el análisis de imágenes de microscopía óptica se determinó que las superficies de cañerías no expuestas a materia orgánica presentaban un 95% de cubrimiento con depósitos de Malaquita (Figura 5-8 e). En contraste, aquellas superficies expuestas a los AH (Figura 5-8 a) y a los AF (Figura 5-8 c) presentaban un 3 y un 9 % de cubrimiento respectivamente.

Los depósitos verde azulados formados sobre las superficies de cobre expuestas a los AH podrían corresponder a compuestos amorfos formados entre el cobre y la materia orgánica, ya que no fueron detectados mediante difracción de rayos X. Los depósitos coloreados se observaron a simple vista. La observación visual y microscópica también mostró, mediante un análisis cualitativo, que en presencia de los AH las estructuras eran porosas y poco adherentes, todo lo cual podría facilitar la difusión de moléculas de oxígeno hacia la superficie de cobre metálico para corroerlo.

Sobre las superficies expuestas a los AF precipitó Malaquita, aunque los depósitos también eran poco adherentes. Los productos de corrosión se removieron con ácido sulfúrico (10%) desde las superficies expuestas a los AF (Figura 5-7 d). Las imágenes SEM de las muestras tratadas con Ácido Sulfúrico mostraron la presencia de numerosos pits. Los pits tenían forma esférica con diámetros que no excedían los 20 μm y se localizaban justo bajo las películas verde azuladas. No se encontraron pits cuando se aplicó el mismo procedimiento sobre las superficies expuestas a los AH (Figura 5-7 b). Tampoco se encontraron pits sobre las superficies expuestas a aguas sin materia orgánica (Figura 5-7 f).

Rehring y Edwards (1996) reportaron la formación de depósitos porosos sobre superficies de cobre expuestas a aguas con un contenido de 4 mg/L de MON a pH 6.0 y alcalinidad 30 mg/L como CaCO_3 . Los resultados del presente estudio fueron similares a los reportados por Edwards *et al.* (1994), quienes determinaron que en presencia de MON se produjo la

formación de películas porosas y poco adherentes sobre cobre. Edwards *et al.* (1994) determinaron que la presencia de MON (2 mg/L) disminuyó la velocidad de corrosión, pero además confirmó que la Malaquita no se formó bajo estas condiciones.

Merkel *et al.* (2006) observaron que la MON inhibió la formación de Malaquita y atribuyeron dicha inhibición a la adsorción de la fracción hidrofóbica sobre cobre y a la formación de complejos solubles con la fracción hidrofílica. Los autores aislaron diferentes fracciones en términos de la hidrofobicidad de la MON y en base a la absorción ultravioleta característica de cada fracción.

Los resultados obtenidos en esta tesis sugieren que la inhibición de la precipitación de Malaquita sobre las superficies expuestas a los AH y la formación de depósitos poco adherentes en el caso de los AH y de los AF podría atribuirse a la adsorción de materia orgánica (Reddy, 1978; Berner *et al.*, 1978; Inskeep y Bloom, 1986b).

Es posible que las películas de MON adsorbidas sobre el cobre estén formadas por complejos de Cu-MON-carbonato. En la Tabla 5-1 se detallan los porcentajes de carbono, de cobre y de oxígeno determinados mediante EDS en las superficies de las cañerías. La Tabla 5-1 también muestra los compuestos identificados mediante DRX. En la Tabla 5-2 se presentan los resultados obtenidos mediante fluorescencia de rayos X.

De acuerdo los resultados de los análisis de fluorescencia de rayos X, es posible apreciar que los porcentajes de cobre en presencia de los AH y de los AF son mayores que en ausencia de materia orgánica. Es decir, esto indica que sí había compuestos de cobre, pero que no fueron identificados mediante difracción de rayos X, debido que se trataba de depósitos amorfos.

Se seleccionó una de las cañerías de entre las tres réplicas que se utilizaron. La cañería fue cortada en forma transversal. El corte transversal se cortó en dos secciones. Una sección se utilizó para realizar el análisis de difracción de rayos X y la otra sección se utilizó para

los análisis SEM. El análisis SEM se hizo sobre el área que presentaba cubrimiento y que también abarcara aquellas zonas “descubiertas”. Es decir se seleccionó una sección de la cañería en donde hubiera una zona cubierta por depósitos coloreados y otra zona que luciera menos cubierta. Es importante mencionar que las tres réplicas de cañerías utilizadas presentaban depósitos coloreados y que se seleccionó sólo una de estas para el análisis de difracción de rayos X y SEM.

Tabla 5-1: Análisis de SEM/EDS y DRX a cañerías de cobre expuestas a aguas con y sin materia orgánica.

	Cu (%)	O (%)	C (%)	DRX
AH (3 mg/L)	17	25	57	Cuprita, Cu
AF (3 mg/L)	19	27	52	Cuprita, Malaquita
Sin materia orgánica	26	54	19	Malaquita

Tabla 5-2: Análisis de fluorescencia de rayos X a cañerías de cobre expuestas a aguas con y sin materia orgánica.

	Cu (%)	O (%)	Si (%)	Cl (%)	Fe (%)	Cr (%)	S (%)	Ca (%)	P (%)
AH (3 mg/L)	88.38	11.32	0.09	0.09	0.04	0.007	0.04	0.02	0.01
AF (3 mg/L)	67.43	25.84	-	0.08	0.05	-	0.03	0.01	0.03
Sin materia orgánica	57.38	36.19	0.03		0.03	0.005	0.01	0.01	-

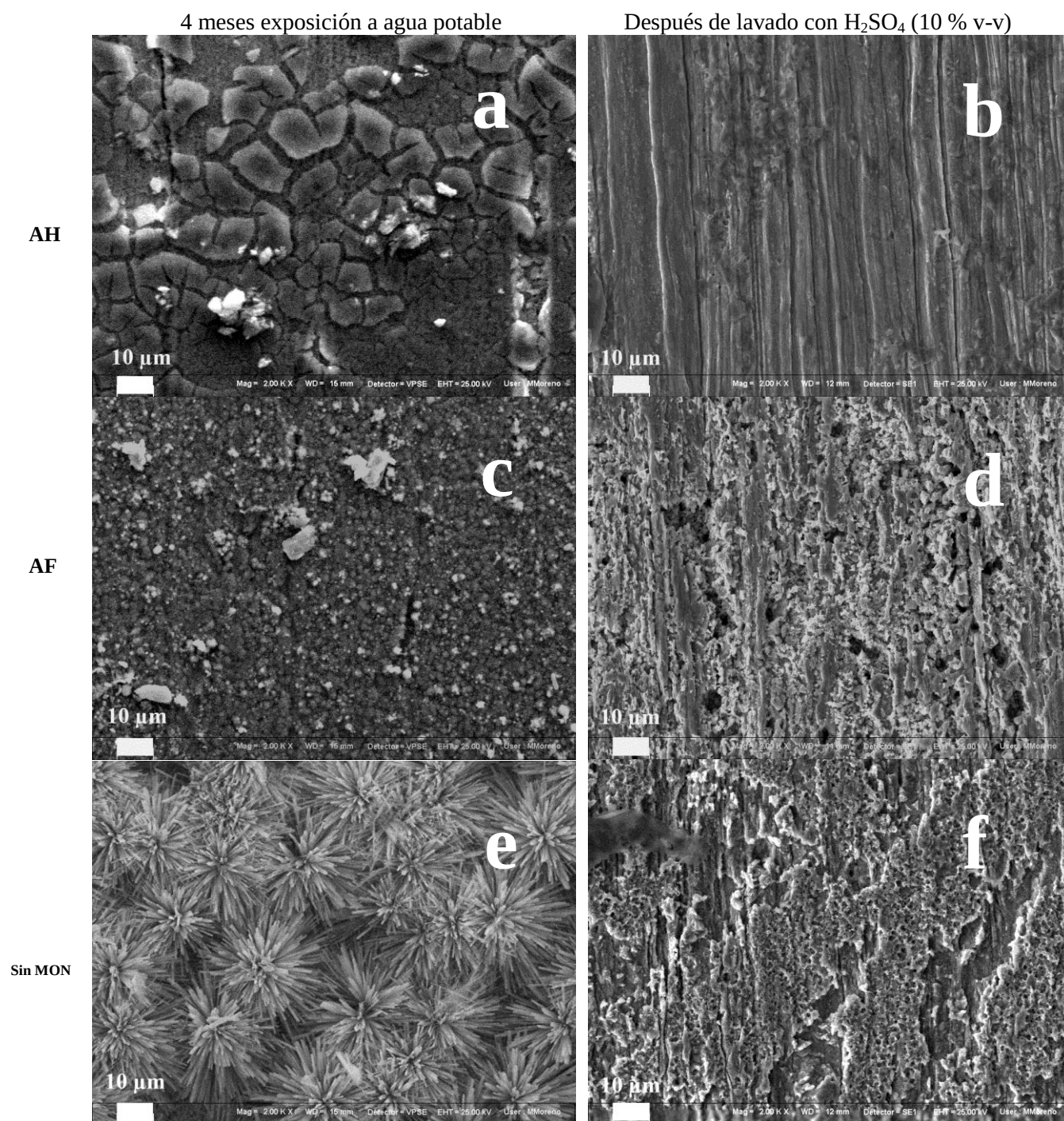


Figura 5-7: Microfotografías SEM de superficies de cobre expuestas durante 4 meses (22°C) a materia orgánica antes y después de lavarlas con H_2SO_4 (10 % v-v) respectivamente: AH (a y b), AF (c y d) y sin MON (e y f).

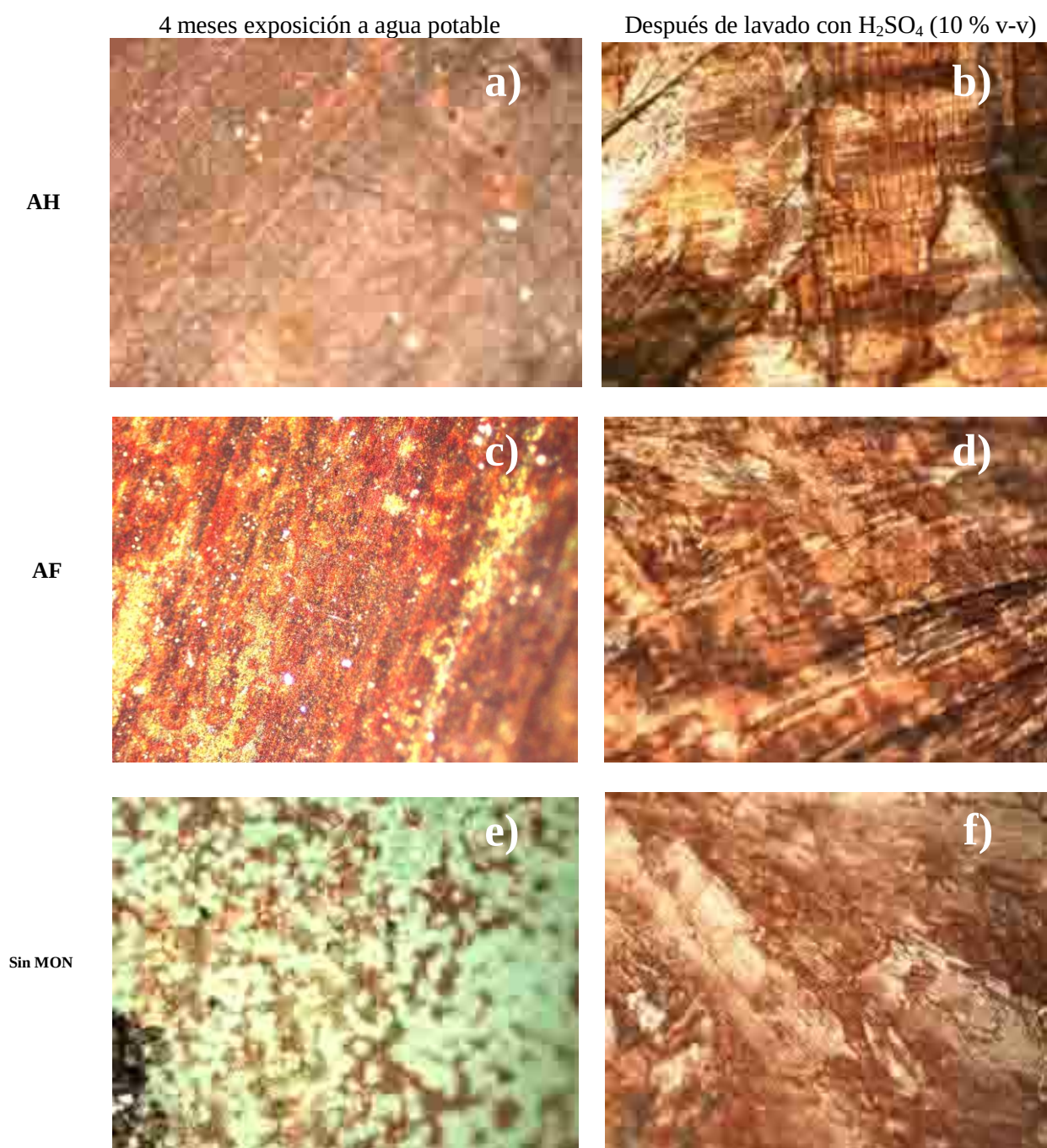


Figura 5-8: Microfotografías ópticas de alta resolución de superficies de cobre expuestas durante 4 meses (22°C) a materia orgánica antes y después de lavarlas con H_2SO_4 (10 % v-v) respectivamente: AH (a y b), AF (c y d), y sin MON (e y f). Magnificación 10X.

5.1.7. Complejación orgánica de cobre y adsorción.

Se utilizó el software WHAM VI para calcular la complejación orgánica de cobre. El cálculo se realizó considerando la composición química del agua utilizada en los experimentos estáticos (Tabla 4-1). Se utilizó la concentración de cobre determinada experimentalmente. El software WHAM VI (Tipping, 1994) predijo que el 18% de este cobre se encuentra formando complejos orgánicos solubles, mientras que el resto formó complejos con carbonatos.

Es decir, WHAM VI predice que los niveles de los AH o de los AF utilizados causan que alrededor de una quinta parte del cobre que se liberó al agua potable desde las cañerías forme complejos orgánicos solubles con los AH o con los AF, según corresponda. Según WHAM VI, la diferencia entre el cobre soluble determinado experimentalmente y el cobre complejado orgánicamente, correspondería a una fracción de cobre que se encuentra en otra forma. Esta fracción de cobre podría estar complejado inorgánicamente, ya sea en solución o precipitado. La fracción también podría estar adsorbida sobre la superficie, formando complejos adsorbidos con el cobre.

Korshin *et al.* (1996) determinaron que 4 mg/L de MON generaron 1.5 mg/L de cobre soluble después de 11 semanas de exposición, para 48 horas de estagnación. Li *et al.* (2004) usando concentraciones de 4 mg/L de MON después de 1 año de exposición, obtuvieron 2.6 mg/L de cobre soluble. Edwards y Sprague (2001), determinaron que dosis de 2 mg/L de MON generaron 2.2 mg/L de cobre, después de 8 meses de exposición y 48 horas de estagnación. Para cada una de las concentraciones de materia orgánica mencionada anteriormente, los porcentajes de cobre complejados orgánicamente, y que fueron simulados con WHAM VI, fueron menores que los observados de acuerdo a los datos experimentales. Se ha reportado que la adsorción de MON influye sobre la corrosión

de metales, pero no se ha establecido un mecanismo que lo explique (Davis, 1984; Hirose, 1990).

5.1.8. Comparación de resultados con datos reportados en la literatura

Tal como se mencionó previamente, no se han reportado estudios en donde se hayan utilizado los AH o los AF para determinar el efecto de la materia orgánica sobre la corrosión de cañerías de cobre. Por este motivo, con el propósito de realizar una comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con los trabajos reportados en la literatura, se elaboró una gráfica que agrupa los estudios de corrosión de cañerías de cobre reportados en presencia de MON.

Es importante mencionar que los datos reportados en la literatura corresponden a condiciones diferentes de las utilizadas en este estudio. Por ejemplo, se utilizaron diferentes composiciones de agua potable sintética, diferentes tiempos de estagnación y diferentes temperaturas. Sin embargo, la comparación es útil porque contribuye a una mayor comprensión del fenómeno estudiado. De acuerdo a la Figura 5-9, es posible observar lo siguiente:

- La concentración de cobre que se liberó al agua en presencia de los AH fue similar a la que obtuvo Merkel *et al* (2003). Merkel (2003) usó MON, pero a concentraciones similares a las utilizadas en este estudio. Esto podría indicar que en ese estudio, el efecto observado pudo deberse a la fracción de los AH contenida en esa MON.
- Rehring y Edwards (1996) midieron concentraciones de cobre de 1.7 mg/L para aguas de pH 7.5 y MON 4 mg/L. Cuando usaron agua con pH 6.0 y el mismo nivel de MON, la concentración de cobre medida fue de 1.9 mg/L. Sin embargo, al

aumentar el pH hasta pH 9.0, los niveles de cobre disminuyeron hasta 0.9 mg/L, para la misma concentración de MON. Estos resultados los obtuvieron para 4 semanas de envejecimiento. Después de 7 semanas de envejecimiento, los niveles de cobre disminuyeron para los tres pH utilizados.

- Rehring y Edwards (1996) midieron concentraciones de cobre de 4 mg/L para aguas de pH 6.0 y sin MON. Sin embargo, al aumentar el pH hasta pH 7.5, los niveles de cobre disminuyeron hasta 1.5 mg/L. A pH 9.0 la concentración de cobre medida fue de 0.1 mg/L. Los resultados los obtuvieron para 7 semanas de envejecimiento.
- Boulay y Edwards (2001), utilizaron dosis de MON de 2 mg/L y pH 7.0. En estas condiciones midieron concentraciones de cobre de 0.85 mg/L, después de 32 semanas de envejecimiento.
- Li *et al.* (2004) midieron concentraciones de cobre desde 0.25 hasta 0.43 mg/L, cuando aumentaron el contenido de MON desde 1 hasta 16 mg/L, a pH 7.5.
- Sprague y Edwards midieron concentraciones de cobre de 2 mg/L cuando usaron 2 mg/L de MON y pH 7.0, después de 9 semanas de envejecimiento.
- Experimentos previos a la realización de esta tesis mostraron que a pH 6.84 y en presencia de bajas dosis de materia orgánica (0.5 mg/L) se liberan 2.97 mg/L de cobre. En otro de estos experimentos se midieron concentraciones de cobre de 2.43 mg/L para dosis de materia orgánica de 2.1 mg/L.

Las concentraciones de cobre determinadas en los estudios presentados (Figura 5-9) indican que la presencia de MON influye sobre la liberación de cobre y que dichos niveles varían según sea el pH del agua y según el tiempo de exposición a dichas aguas, entre otros parámetros. El pH de las aguas utilizadas en los estudios estáticos y en parte de los

estudios de adsorción, permite explicar las concentraciones de cobre que se midieron. Es decir, se sabe que aguas de bajo pH favorecen la liberación del cobre. Sin embargo, en esta tesis se encontró que las concentraciones de cobre liberadas al agua fueron diferentes según se utilizará los AH o los AF. Las diferencias observadas en los valores de cobre reportados por la literatura con respecto a las concentraciones medidas en esta tesis, se deben principalmente al tipo de materia orgánica que contenían las aguas y al pH utilizado.

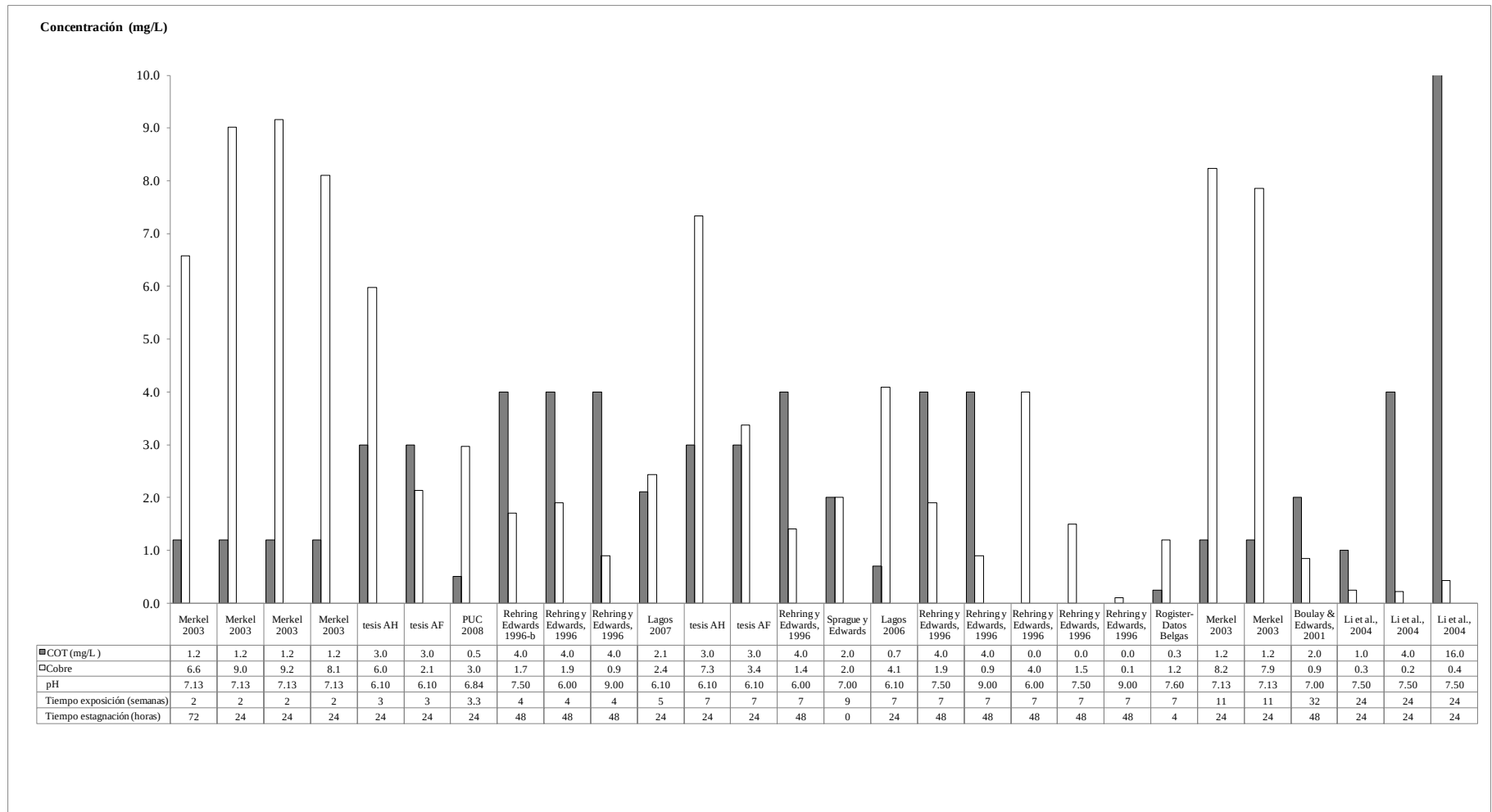


Figura 5-9: Comparación de concentraciones de cobre en agua potable con MON reportados en la literatura con los resultados experimentales

De acuerdo a los resultados presentados en esta sección, los AH y los AF incrementaron la concentración de cobre en el agua cuando cañerías de cobre se expusieron a agua potable sintética. Los resultados contrastan con los encontrados en la literatura. En los estudios previamente reportados, la MON incrementa o disminuye la velocidad de corrosión y la liberación de cobre al agua potable. Las diferencias entre los resultados obtenidos y los reportados en la literatura se deben a diferentes condiciones experimentales, tales como composición química del agua, temperatura, tipo de cañería y tipo de MON, entre otras.

5.2. Experimentos de adsorción

En esta sección se presentan los resultados obtenidos con los experimentos de adsorción de los AH y de los AF sobre superficies de láminas de cobre. En primer lugar, se muestran los resultados para los estudios cinéticos de adsorción de los AH y de los AF sobre las láminas de cobre. En la sección siguiente se presentan los resultados correspondientes a los experimentos de isotermas de adsorción de los AH y de los AF sobre las superficies de láminas de cobre. Luego se presentan los resultados del estudio del efecto de los aniones y del pH sobre la adsorción de estos compuestos orgánicos sobre láminas de cobre. Se finaliza con la presentación de los cálculos de parámetros termodinámicos de adsorción de los AH y de los AF sobre láminas de cobre en función de la temperatura.

5.2.1. Determinación de la cinética de adsorción de los AH y de los AF sobre láminas de cobre

Los estudios cinéticos permitieron determinar las constantes de velocidad de adsorción de los AH y de los AF sobre cobre. Asimismo, se determinó el efecto del pH y del oxígeno disuelto sobre la

cinética de adsorción de los AH y de los AF. Luego se presentan los resultados de los análisis de las superficies de las láminas de cobre expuestas a los AH o a los AF en el agua potable.

5.2.1.1. Ajuste de datos con modelos cinéticos

Los datos experimentales se ajustaron a dos modelos cinéticos de adsorción. Se utilizaron modelos cinéticos de primer y de segundo orden. Estos modelos permitieron establecer si la cinética está controlada por reacción química, por difusión o por transferencia de masa. El ajuste de los datos experimentales se realizó utilizando el criterio de minimización de mínimos cuadrados absolutos. Se utilizó el software Microsoft Solver de Excel y el software Sigma Plot 10.

5.2.1.1.1. Modelo de Lagergren

La Ecuación 5-2 corresponde al modelo de Lagergren (Lagergren, 1898) que describe la cinética de primer orden. En la Ecuación 5-2, q_e y q_t corresponden a la cantidad de soluto adsorbido (mg/g) en el equilibrio y al tiempo t respectivamente. El término $k_1(h^{-1})$ corresponde a la constante de velocidad. En muchos casos, este modelo no ajusta bien para un amplio rango de tiempos de equilibrio y sólo es aplicable en los primeros instantes del proceso de adsorción.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad 5-2$$

Después de integración, la forma no lineal de la Ecuación 5-2 es:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

5-3

El modelo de Lagergren también se conoce como de pseudo primer orden. Una reacción que es de orden superior se puede tratar como si fuera de primer orden para facilitar el cálculo de los parámetros de interés. A esta simplificación se le denomina reacción de pseudo primer orden.

5.2.1.1.2. Modelo de Ho y McKay

El modelo cinético de segundo orden de Ho y McKay (1998) mostrado en la Ecuación 5-4, se basa en la capacidad de equilibrio de adsorción. Cuando los datos experimentales se ajustan a este modelo, es probable que la cinética de adsorción este controlada por un mecanismo de quimisorción.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$

5-4

Al integrar, la forma no lineal corresponde a:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t}$$

5-5

en donde k_2 es la constante cinética de adsorción de segundo orden (mg/g.h). La forma lineal se describe en la Ecuación 5-6.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$$

5-6

5.2.1.2. Cinética de adsorción de los AH y de los AF sobre láminas de cobre

Los datos experimentales de cinética de adsorción sobre láminas de cobre, obtenidos para los AH y para los AF, se presentan en la Figura 5-10 y 5-11 respectivamente. En cada caso se presentan los ajustes correspondientes de acuerdo a los modelos cinéticos de pseudo primer y de pseudo segundo orden. El ajuste de los datos se realizó utilizando el valor promedio de cada una de las tres réplicas utilizadas para cada experimento. En la Tabla E-25 y en la Tabla E-26 del anexo E se presentan las datos correspondientes a cada una de las tres réplicas usadas para el trazado de las curvas, tanto para los AH como para los AF. En la Tabla E-27 del anexo E se muestra el análisis de la varianza hecho para el ajuste de los datos experimentales a cada uno de los dos modelos utilizados.

Los parámetros cinéticos obtenidos con cada modelo se muestran en la Tabla 5-3. Los parámetros se obtuvieron a partir del ajuste no lineal de los modelos. Los errores estándar de los parámetros se calcularon mediante propagación de errores. Los datos de adsorción de los AH y de los AF pudieron ser descritos mediante el modelo de Lagergren de pseudo primer orden y mediante el modelo de Ho y McKay de pseudo segundo orden. Los valores de q_e y los valores de constantes cinéticas obtenidos a partir de los modelos también se presentan en la Tabla 5-3. El ajuste de ambos modelos a los datos experimentales se comparó utilizando la varianza de cada modelo.

Los resultados obtenidos confirman que tanto los AH como los AF se adsorben sobre superficies de láminas de cobre. El orden de magnitud de las constantes cinéticas de adsorción calculadas para los AH y para los AF refleja la gran afinidad que tales compuestos tienen para ser adsorbidos sobre superficies de cobre.

Los parámetros de adsorción y cinéticos para los AH y para los AF determinados en este trabajo se compararon con los parámetros de adsorción que utilizaron van der Weerd y van Riemsdijk (2002). Estos autores calibraron un modelo de adsorción de MON sobre Óxidos de Aluminio. De acuerdo a la Tabla 5-4, las constantes cinéticas y las constantes de adsorción, tanto para los AH como para los AF son diferentes de las respectivas fracciones usadas por van der Weerd y van Riemsdijk (2002). La comparación se hace en términos de pesos moleculares. La diferencia radica en que la MON usada en este estudio se encuentra adsorbida sobre superficies de cobre y no sobre Óxidos de Aluminio. Cada superficie exhibe propiedades electrostáticas particulares que influyen directamente sobre la adsorción de MON y sobre su grado de fraccionamiento.

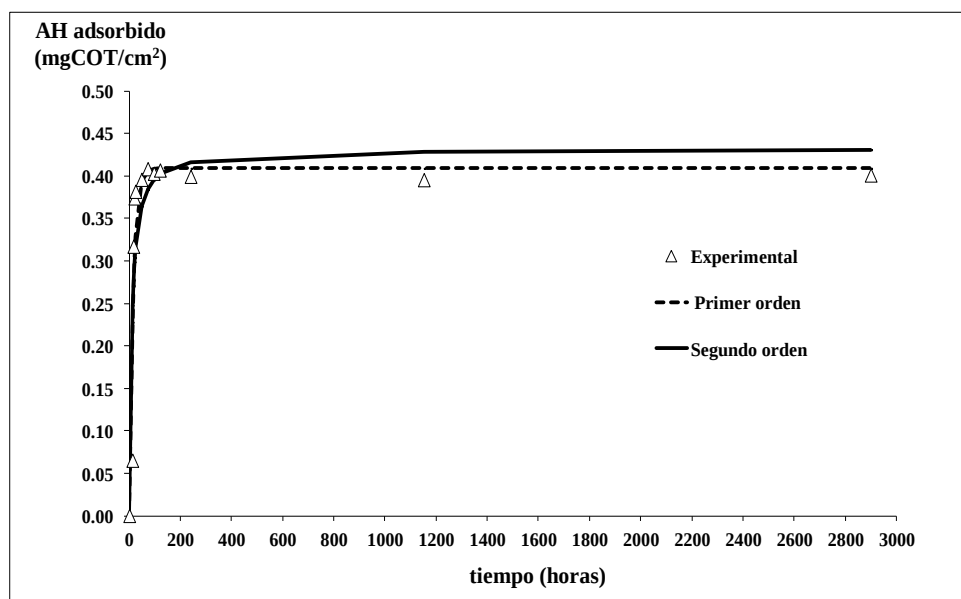


Figura 5-10: Cinética de adsorción de los AH sobre superficies de láminas de cobre expuestas a agua sintética dosificada con los AH a pH 6,1; 10 mg/L de cloruros; 3,6 mg/L de calcio; 2 mg/L de sulfatos y 60 mg/L como CaCO_3 de alcalinidad. Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

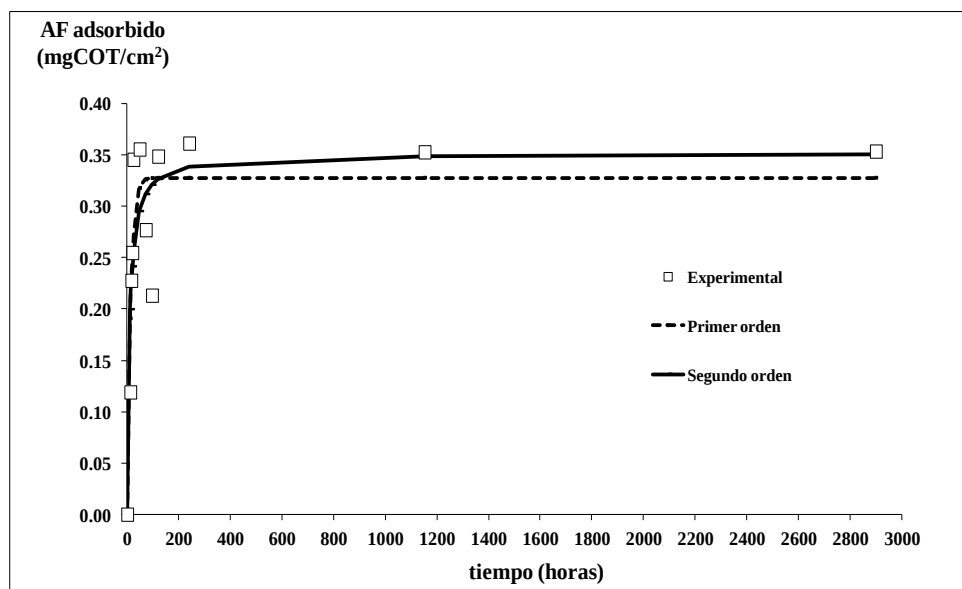


Figura 5-11: Cinética de adsorción de los AF sobre superficies de láminas de cobre expuestas a agua sintética dosificada con los AF a pH 6,1; 10 mg/L de cloruros; 3,6 mg/L de calcio; 2 mg/L de sulfatos y 60 mg/L como CaCO_3 de alcalinidad. Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

Tabla 5-3: Parámetros de adsorción de los AH y de los AF sobre láminas de cobre calculados con los modelos cinéticos

	Modelo de pseudo primer orden				Modelo de pseudo segundo orden			
Adsorbato	k_1 (h^{-1})	q_e (mgCOTgCu^{-1})	R^2	Varianza	k_2 ($\text{mgCOTgCu}^{-1}\text{h}^{-1}$)	q_e (mgCOTgCu^{-1})	R^2	Varianza
AH	0.067 ± 0.016	0.41 ± 0.02	0.83	0.037	0.259 ± 0.202	0.432 ± 0.270	0.77	0.049
AF	0.073 ± 0.022	0.33 ± 0.02	0.78	0.031	0.313 ± 0.242	0.351 ± 0.218	0.77	0.032

Tabla 5-4: Comparación de parámetros de adsorción de los AH y de los AF sobre láminas de cobre con parámetros de adsorción de fracciones de MON sobre superficie de hidróxido de aluminio.

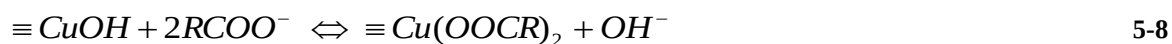
Fracciones	$K_{\text{adsorción}},$ $L (mg C)^{-1}$	$k_a,$ $L (mg C)^{-1}h^{-1}$	$Q_{\text{max}},$ $mg C kg^{-1}$
Hidrofílica	1.05×10^{-1}	3.78×10^{-2}	106.86
Hidrofóbica	2.10×10^{-1}	5.35×10^{-2}	151.73
AH	0.0598	2.413	2937
AF	0.0478	1.996	2005

5.2.1.3. Efecto de la adsorción sobre el pH del agua sintética.

En las Figuras 5-12 y 5-13 se muestra el efecto de la adsorción de los AH y de los AF sobre el pH y sobre la concentración de oxígeno disuelto de las aguas sintéticas, respectivamente. Los datos experimentales se muestran en la Tablas E-28, E-29, E-30 y E-31 del anexo E. Se observa un aumento del pH después del período de exposición. Este aumento ocurrió en las aguas dosificadas con los AH y en las aguas dosificadas con los AF. El aumento del pH puede explicarse según la Ecuación 5-7, la cual fue presentada en la Tabla 2-1. Esta Ecuación corresponde a la oxidación de Cuprita hasta Cu^{2+} , lo que también causa la liberación de iones OH^- .



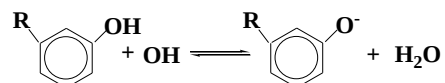
En la Ecuación 5-8 se muestra la formación de un complejo adsorbido entre el cobre oxidado en la superficie y los AH o los AF.



En la Ecuación 5-8, $\equiv \text{CuOH}$ es el sitio de complejación de una partícula mineral de cobre y RCOO^- son los sitios de la MON disponibles para reaccionar con tales superficies. Las interacciones entre cationes y materia orgánica dependen de factores electrostáticos. Dicha dependencia ocurre porque grupos funcionales, tales como carboxilatos (Ecuación 5-9) y fenóles (Ecuación 5-10) son ionizables, lo que les confiere una carga negativa (Abbt-Braun *et al.*, 2004). Las constantes de acidez (K_a) de los ácidos carboxílicos simples se encuentran en el rango $3 < -\log K_a < 6$, mientras que las constantes de los grupos fenólicos están en el rango $8 < -\log K_a < 12$ (Perdue, 1985; de Witt *et al.*, 1993).



5-9



5-10

El aumento del pH en los experimentos de adsorción podría ser atribuido a la liberación de iones OH durante la adsorción de MON (Ecuación 5-8). En el caso de los experimentos estáticos, también se produjo un aumento del pH después del período de estagnación. Esto ocurriría al intercambiarse los grupos funcionales de la MON por los grupos OH⁻ de la superficie, y también debido a la reducción del oxígeno disuelto que corroe el cobre.

En la Figura 5-13, se observa que las concentraciones de oxígeno disuelto disminuyeron luego del período de equilibrio, tanto en presencia de los AH como de los AF. Sin embargo, se requieren más estudios para establecer el efecto que la adsorción de materia orgánica sobre las láminas de cobre causó en la concentración de oxígeno disuelto en el agua potable. Asimismo, son necesarios más estudios para poder determinar la causa del aumento del pH y su eventual efecto sobre la adsorción de MON.

Se ha sugerido que los AH puede sufrir cambios en su estructura conformacional, desde el tipo lineal hasta una espiral, o incluso a un modo más esférico, debido a cambios en el pH (Zhang and Bai, 2003; Wen *et al*, 2007). Se sabe que en comparación con los AF, la adsorción de los AH es más fuerte y más dependiente del pH y de la fuerza iónica.

La gran cantidad de grupos reactivos sobre cada molécula de los AH podría explicar la tendencia para ser adsorbidos (Wen *et al.*, 2007). Illés y Tombácz (2004) determinaron que los AH tienen una alta afinidad para adsorberse sobre la superficie de la magnetita, especialmente a bajo pH, cuando está cargada positivamente.

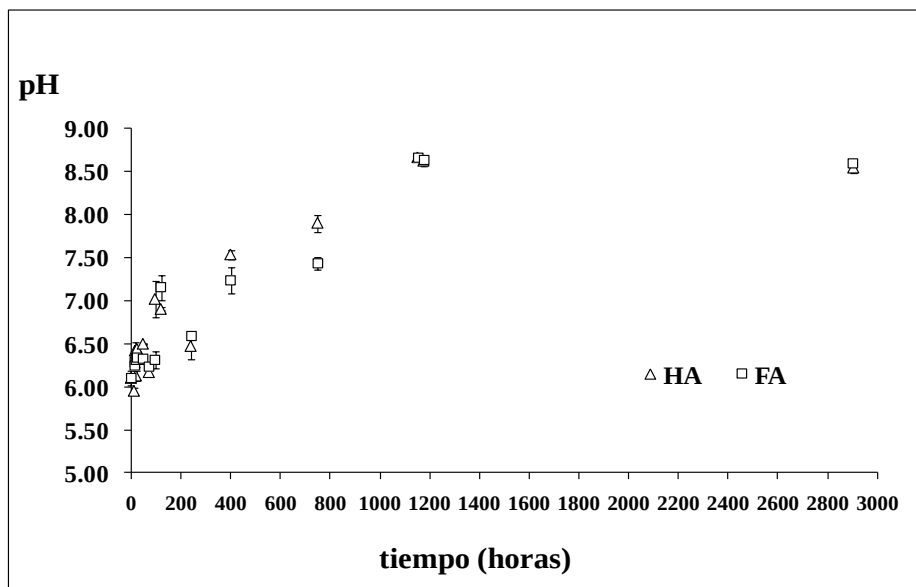


Figura 5-12: Efecto del tiempo de equilibrio sobre el pH del agua sintética (10 mg/L de cloruros; 3,6 mg/L de calcio; 2 mg/L de sulfatos y 60 mg/L como CaCO_3 de alcalinidad) utilizada en el experimento de cinética de adsorción de los AH y de los AF sobre la superficie de láminas de cobre expuestas a agua sintética. Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

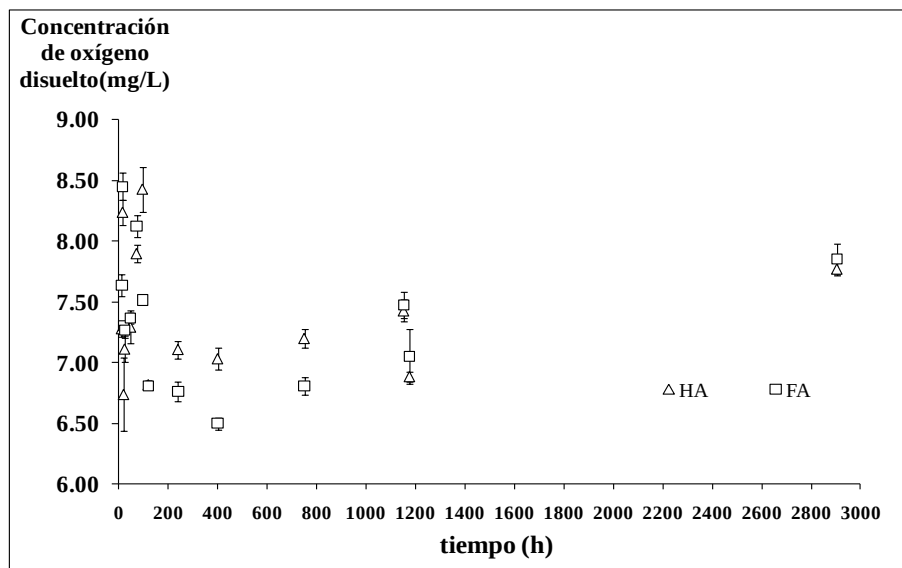


Figura 5-13: Efecto del tiempo de equilibrio sobre el oxígeno disuelto del agua sintética (pH 6,1; 10 mg/L de cloruros; 3,6 mg/L de calcio; 2 mg/L de sulfatos y 60 mg/L como CaCO_3 de alcalinidad) utilizada en el experimento de cinética de adsorción de los AH y de los AF sobre la superficie de láminas de cobre expuestas a agua sintética. Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

5.2.1.4. Análisis de superficie

En la Figura 5-14 se presentan las microfotografías SEM de las láminas de cobre tomadas después de 20 horas, después de 20 días y después de 5 meses de exposición respectivamente. En las láminas expuestas durante 20 horas a aguas libres de materia orgánica no se observan depósitos de malaquita (Figura 5-14 a). Sin embargo, después de 5 meses se aprecian las típicas estructuras cristalinas características de la Malaquita (Figura 5-14 c).

Las laminas que se expusieron a los AH no formaron Malaquita a lo largo de todo el período de exposición y sólo contenían Cuprita (Figura 5-14 d, e y f). En las Figuras E-6 y

E-7 del Anexo E, se muestran los difractogramas de las láminas expuestas a los AH después de 20 horas y después de 5 meses, respectivamente. En el caso de las láminas expuestas a aguas dosificadas con los AF no se observó Malaquita después de 20 horas (Figura 5-14 g), pero sí después de 5 meses (Figura 5-14 i).

Las imágenes de las superficies de cobre expuestas a agua potable muestran diferencias claras entre añadir los AH o los AF al agua potable. Sin embargo, los parámetros de adsorción calculados para los AH y para los AF no muestran diferencias significativas. Es posible que dicha situación ocurra porque los estudios de adsorción se llevaron a cabo mediante la determinación del contenido de materia orgánica en medio acuoso. Sin embargo, esto no constituye una desventaja, sino que sólo refleja que el estudio debe ser enfocado en el estudio de los cambios que ocurren a nivel superficial.

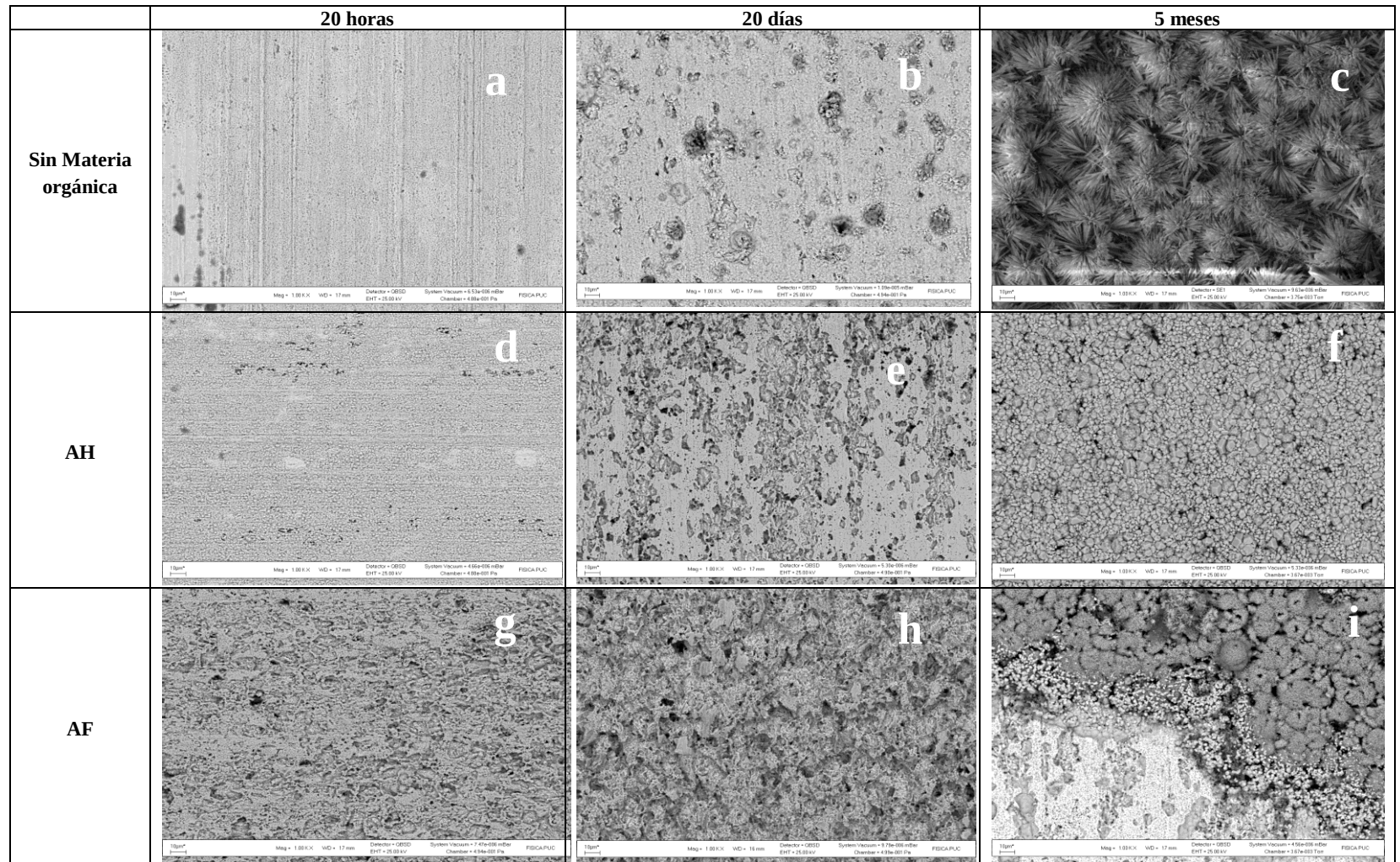


Figura 5-14: Microfotografías SEM de laminas de cobre expuestas a agua libre de materia orgánica, a agua dosificada con los AH y a agua dosificada con los AF, después de 20 horas, después de 20 días y después de 5 meses (1000X).

5.2.2. Isotermas de adsorción

En esta sección se presentan los resultados obtenidos con los experimentos de isotermas de adsorción sobre láminas de cobre. Los resultados de esta sección permitieron calcular las afinidades de los AH y de los AF para ser adsorbidos sobre las superficies de láminas de cobre. A continuación se determinó el efecto de la temperatura sobre las isotermas de adsorción que fueron registradas utilizando láminas de cobre. La sección termina con los resultados del efecto del pH, del sulfato y de la alcalinidad sobre la afinidad de adsorción de los AH y de los AF sobre láminas de cobre.

5.2.2.1. Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir (Langmuir, 1916) se aplica frecuentemente en el estudio de la adsorción de MON. El modelo supone que la adsorción se limita a una monocapa y que esta es localizada (Ecuación 5-11). Es decir, existen sitios específicos de adsorción (todos iguales) y el ligando se adsorbe sobre la superficie hasta que su concentración es suficientemente alta para cubrir una monocapa. La interacción es sólo entre el adsorbente y el adsorbato (los AH o los AF en el caso de este estudio). El modelo no considera interacciones entre moléculas de adsorbato:

$$q = \frac{q_{\text{máximo}} K_{\text{adsorción}} C}{1 + K_{\text{adsorción}} C} \quad 5-11$$

En la Ecuación 5-11, q es la concentración de materia orgánica adsorbida y $q_{\text{máx}}$ es la máxima cantidad que puede adsorberse. $K_{\text{adsorción}}$ es la constante condicional de adsorción,

que da cuenta de los lugares libres y ocupados en la superficie del adsorbente. El término C corresponde a la concentración de materia orgánica en el seno de la solución, después del período de equilibrio. El ajuste lineal del modelo de Langmuir se muestra en la Ecuación 5-12.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\text{máximo}}} + \frac{1}{q_{\text{máximo}} K_{\text{adsorción}}} C \quad 5-12$$

5.2.2.2. Adsorción de los AH y de los AF sobre láminas de cobre

Las Figuras 5-15 y 5-16 muestran las isothermas de adsorción de los AH y los AF sobre superficies de cobre. En las Tablas E-32 y E-33 del anexo E se presentan los datos utilizados para el trazado de las isothermas. Las isothermas mostraron un buen ajuste con respecto del modelo de Langmuir, pero no con el modelo de Freundlich. Las isothermas de adsorción para los AH y para los AF presentan una pendiente inicial (a bajas concentraciones de COT), las que alcanzan un plateau a medida que la concentración de COT aumenta.

La Tabla 5-5 presenta los parámetros de Langmuir ($q_{\text{máximo}}$ y $K_{\text{adsorción}}$) calculados para estas isothermas. También se presenta el coeficiente de correlación (R^2). Los parámetros de Langmuir se estimaron mediante el ajuste de la expresión no lineal. Se utilizó el software Microsoft Solver y el software Sigma Plot 10. Los errores estándar de los parámetros se calcularon mediante propagación de errores. El ajuste de los datos experimentales se realizó utilizando el criterio de minimización de mínimos cuadrados absolutos.

El tiempo de equilibrio de 24 horas utilizado en los estudios de isothermas de adsorción se definió en base a los estudios cinéticos (Figuras 5-10 y 5-11). La magnitud de las constantes de adsorción de los AH y de los AF sugiere que el cubrimiento de las

superficies de cobre con materia orgánica puede ser la causa de la inhibición de la precipitación de fases estables tales como Malaquita.

De acuerdo al modelo de Langmuir, cuando el producto $K_{\text{adsorción}}C$ se aproxima a 1, entonces se debe cumplir que $q = q_{\text{max}}/2$. Sin embargo, en las curvas presentadas el cociente es claramente mayor que 0.5. Posiblemente este hecho se debe a errores en la determinación de las concentraciones de COT.

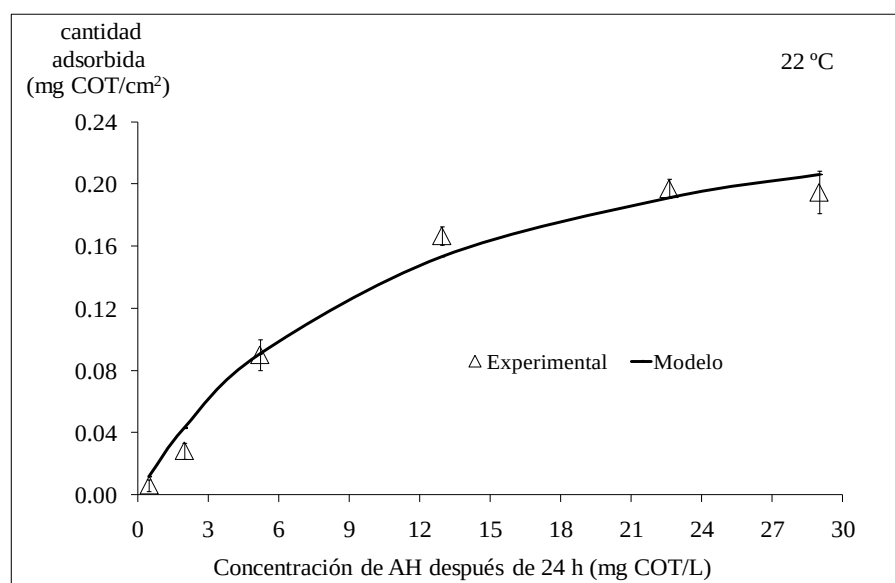


Figura 5-15: Isotherma de adsorción de los AH contenidos en un agua sintética (pH 6,1; 10 mg/L de cloruros; 3,6 mg/L de calcio; 2 mg/L de sulfatos y 60 mg/L como CaCO_3 de alcalinidad) sobre la superficie de láminas de cobre. Se presentan los datos experimentales para agua sintética dosificada con los AH (Δ) y se presenta el ajuste hecho con el modelo de Langmuir (línea continua). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

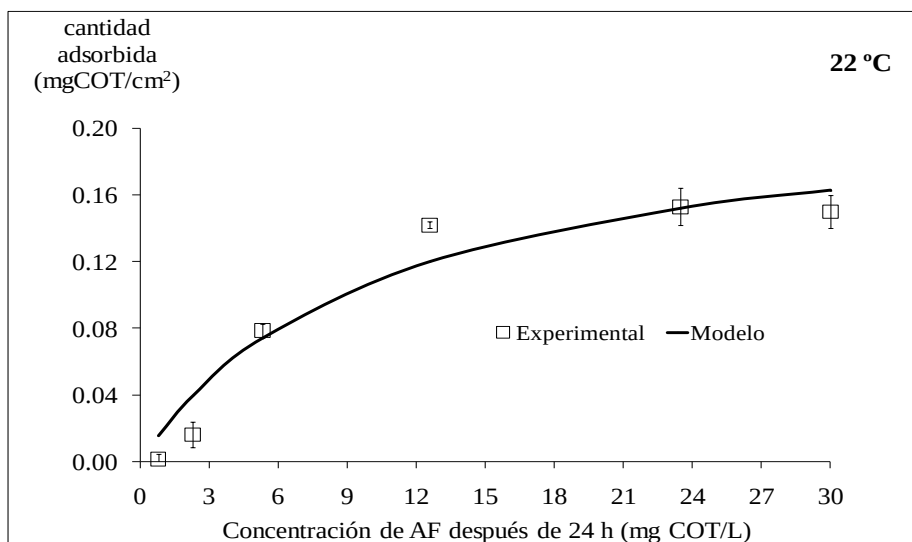


Figura 5-16: Isoterma de adsorción de los AF contenidos en un agua sintética (pH 6,1; 10 mg/L de cloruros; 3,6 mg/L de calcio; 2 mg/L de sulfatos y 60 mg/L como CaCO₃ de alcalinidad) sobre la superficie de láminas de cobre. Se presentan los datos experimentales para agua sintética dosificada con los AF (□) y se presenta el ajuste hecho con el modelo de Langmuir (línea continua). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

Tabla 5-5: Parámetros de adsorción del modelo de Langmuir para los AH y para los AF

	$K_{\text{adsorción}}$ (Lmg^{-1})	q_{max} (mgCOTcm^{-2})	R^2
AH	0.0598 ± 0.0320	0.2325 ± 0.0390	0.97
AF	0.0478 ± 0.0177	0.1604 ± 0.0254	0.98

5.2.2.3. Efecto de la temperatura sobre la constante de adsorción

En la Ecuación 5-13 se muestra la relación entre el cambio de energía libre de Gibbs (ΔG) y la constante de equilibrio. En la Ecuación 5-14 se presenta la expresión de Gibbs-Helmholtz, la cual indica que el ΔG es un parámetro que agrupa a dos funciones de estado, el cambio de entropía (ΔS) y el cambio de entalpía (ΔH). En este caso, el ΔH corresponde al calor de adsorción a temperatura constante. A partir de la Ecuación 5-13 y de la Ecuación 5-14, es posible escribir la Ecuación 5-15. La Ecuación 5-15 corresponde a la Ecuación de Van't Hoff (Levine, 2002). En la Ecuación 5-15, R es la constante universal de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T es la temperatura en kelvin (K) y $K_{\text{adsorción}}$ es la constante de adsorción. La expresión de Van't Hoff expresa que la constante de adsorción depende de la temperatura.

A partir de la Ecuación de Van't Hoff se calcularon el ΔG , el ΔH y el ΔS para el proceso de adsorción. De esta manera, a partir de la pendiente de la gráfica de $\ln K_{\text{adsorción}}$ versus $1/T$, se calcula la entalpía estándar de adsorción (ΔH). El intercepto corresponde a la entropía estándar de adsorción (ΔS).

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{adsorción}} \quad 5-13$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 5-14$$

$$\ln K_{\text{adsorción}} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad 5-15$$

La adsorción de polielectrolitos sobre superficies con cargas opuestas ocurre como resultado de una serie de contribuciones de energía (Bouhamed *et al.*, 2007)). La primera

contribución surge de la energía de atracción entre las especies cargadas de la superficie y el polielectrolito (los AH o los AF). La segunda contribución describe las repulsiones electrostáticas que se producen como consecuencia de las interacciones entre las especies adsorbidas que poseen cargas similares. La tercera contribución considera la disminución de entropía debido a la disminución de la flexibilidad conformacional de las moléculas orgánicas adsorbidas. La cuarta contribución corresponde al aumento de entropía que ocurre como consecuencia de la liberación de una gran cantidad de iones al seno de la solución, cuando las moléculas orgánicas son adsorbidas mediante intercambio de iones. La primera y cuarta contribución favorece la adsorción, mientras que la segunda y tercera no lo hacen.

En la Figura 5-17 se muestran las curvas de Van't Hoff obtenidas a partir de las constantes de adsorción de Langmuir calculadas a diferentes temperaturas. Las curvas obtenidas permitieron determinar el efecto de la temperatura sobre la adsorción de los AH y de los AF sobre cobre. De acuerdo a las curvas, una mayor temperatura significó un aumento de la adsorción de materia orgánica. De esta manera, el proceso de adsorción tanto para los AH como para los AF resulta ser endotérmico, por cuanto tanto $K_{\text{adsorción}}$ como q aumentaron con la temperatura.

Los valores de cambios de entalpía positivos sugieren que la adsorción es un proceso endotérmico y que la ocurrencia de la adsorción es causada por el aumento de la entropía. Lo anterior refleja la afinidad de la materia orgánica hacia cobre. Los valores de ΔH y de ΔS calculados a partir de las curvas se muestran en la Tabla 5-6. Los resultados muestran que el proceso de adsorción es espontáneo y que el grado de espontaneidad de la reacción aumenta con el aumento de la temperatura.

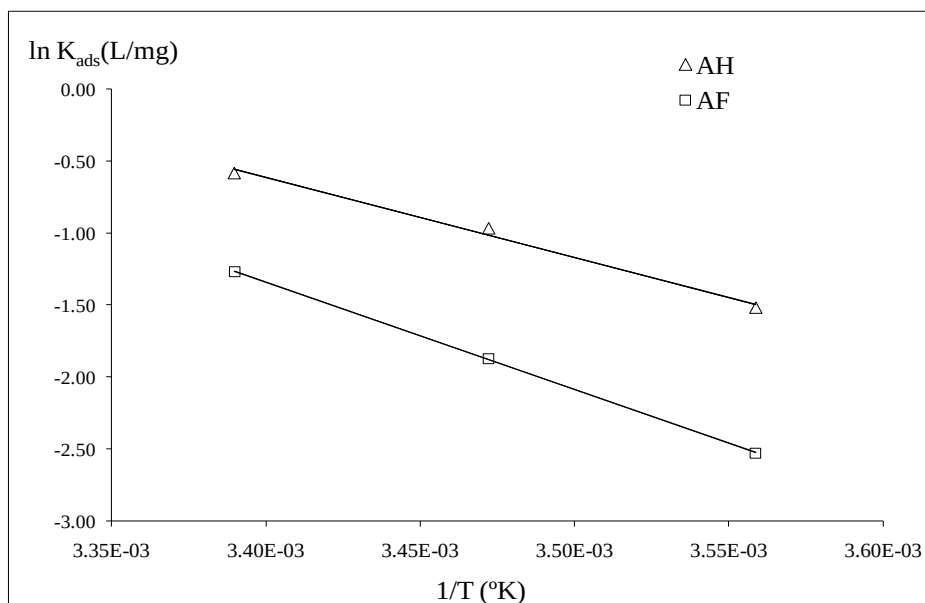


Figura 5-17: Efecto de la temperatura sobre la constante de adsorción de ya sea los AH o los AF contenidos en un agua sintética (pH 6,1; 10 mg/L de cloruros; 3,6 mg/L de calcio; 2 mg/L de sulfatos y 60 mg/L como CaCO_3 de alcalinidad) sobre la superficie de láminas de cobre. Se presentan los datos para agua sintética con 3 mgCOT/L de los AH (Δ) y con 3 mgCOT/L de los AF ($\square$). La línea continua corresponde al ajuste lineal de los datos. Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

Tabla 5-6: Parámetros termodinámicos para la adsorción de los AH y de los AF contenido en un agua sintética (pH 6,1; 10 mg/L de cloruros; 3,6 mg/L de calcio; 2 mg/L de sulfatos y 60 mg/L como CaCO_3 de alcalinidad sobre la superficie de láminas de cobre.

	Temperatura (K)	$K_{\text{adsorción}}$	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)
AH	281	0.22	3.55	46.20 ± 4.11	151.98 ± 14.28
	288	0.38	2.32		
	295	0.56	1.43		
AF	281	0.08	5.91	62.05 ± 0.49	199.82 ± 1.70
	288	0.15	4.49		
	295	0.28	3.11		

5.2.2.4. Efecto de aniones sobre la adsorción de los AH y de los AF

En esta sección se presentan los resultados de los experimentos realizados para determinar el efecto de los aniones y el efecto del pH sobre la adsorción de los AH y de los AF sobre cobre. En la Tabla 5-7 se muestran los parámetros de adsorción obtenidos para cada una de las isothermas trazadas después de 240 horas de equilibrio. Los datos utilizados para el trazado de las isothermas se presentan en las Tablas E-34, E-35, E-36, E-37, E-38, E-39, E-40, E-41, E-42, E-43, E-44, E-45, E-46, E-47, E-48 y E-49 del anexo E.

Tabla 5-7: Parámetros de adsorción de los AH y de los AF contenidos en agua sintética sobre láminas de cobre.

Cloruro (mg/L)		100							
Calcio (mg/L)		40							
Sulfato (mg/L)		50				245			
Alcalinidad (mg/L como CaCO ₃)		60		185		60		185	
AH	pH	7.2	7.8	7.2	7.8	7.2	7.8	7.2	7.8
	K _{adsorción} (Lmg ⁻¹)	0.015±0.002	0.023±0.002	0.052±0.006	0.03±0.003	0.029±0.015	0.064±0.006	2.4±0.8	0.0044±0.006
	q (mgCOTmgCu ⁻¹ cm ⁻²)	36.9±5.2	28±8	15.1±9.1	18.3±9.1	6.39±2.00	14.9±10.0	1.1±0.2	89.3±20.23
AF	K _{adsorción} (Lmg ⁻¹)	0.0078±0.0045	0.019±0.0023	0.044±0.0046	0.0128±0.0047	0.022±0.0046	0.044±0.004	0.96±0.14	0.007±0.0004
	q (mgCOTmgCu ⁻¹ cm ⁻²)	65.36±1.72	29.76±5.92	93.46±0.93	38.76±2.69	8.70±5.13	14.86±2.32	1.70±0.08	58.82±4.23

5.2.2.4.1. Efecto del pH sobre la adsorción

En las Figuras 5-18 y 5-19 se muestran las isotermas de adsorción de los AH y de los AF obtenidas al exponer las láminas de cobre a aguas sintéticas de pH 7.2 y de pH 7.8. En el caso de las isotermas de los AH, se observó que cuando el pH disminuyó desde 7.8 hasta 7.2 se produjo una caída en la cantidad adsorbida para todos los tipos de agua utilizados. La excepción fue el caso del agua de alcalinidad 60 mg/L y sulfato 50 mg/L. En el caso de los AF, la disminución del pH disminuyó la cantidad adsorbida en las aguas de alcalinidad 60 y 185 mg/L y sulfato 50 mg/L. En el caso de los AH, para alcalinidad 60 mg/L ocurrió una disminución de las constantes de afinidad para el agua con sulfato 50 y 245 mg/L. En el caso del agua con alcalinidad 185 mg/L, la constante de afinidad aumentó tanto para el agua que contenía 50 y 185 mg/L de sulfato, respectivamente.

Posiblemente las moléculas de los AF son menos reactivas hacia aniones tales como carbonatos o sulfatos, en comparación con los AH. Por este motivo fueron necesarias mayores concentraciones de aniones para producir un cambio en el comportamiento de adsorción de los AF. Los diferentes perfiles de adsorción observados sugieren la existencia de una competencia entre moléculas orgánicas y los aniones por ocupar sitios de adsorción sobre superficies de cobre. Un estudio más detallado debería incluir el estudio de superficies desde un punto de vista de la carga superficial.

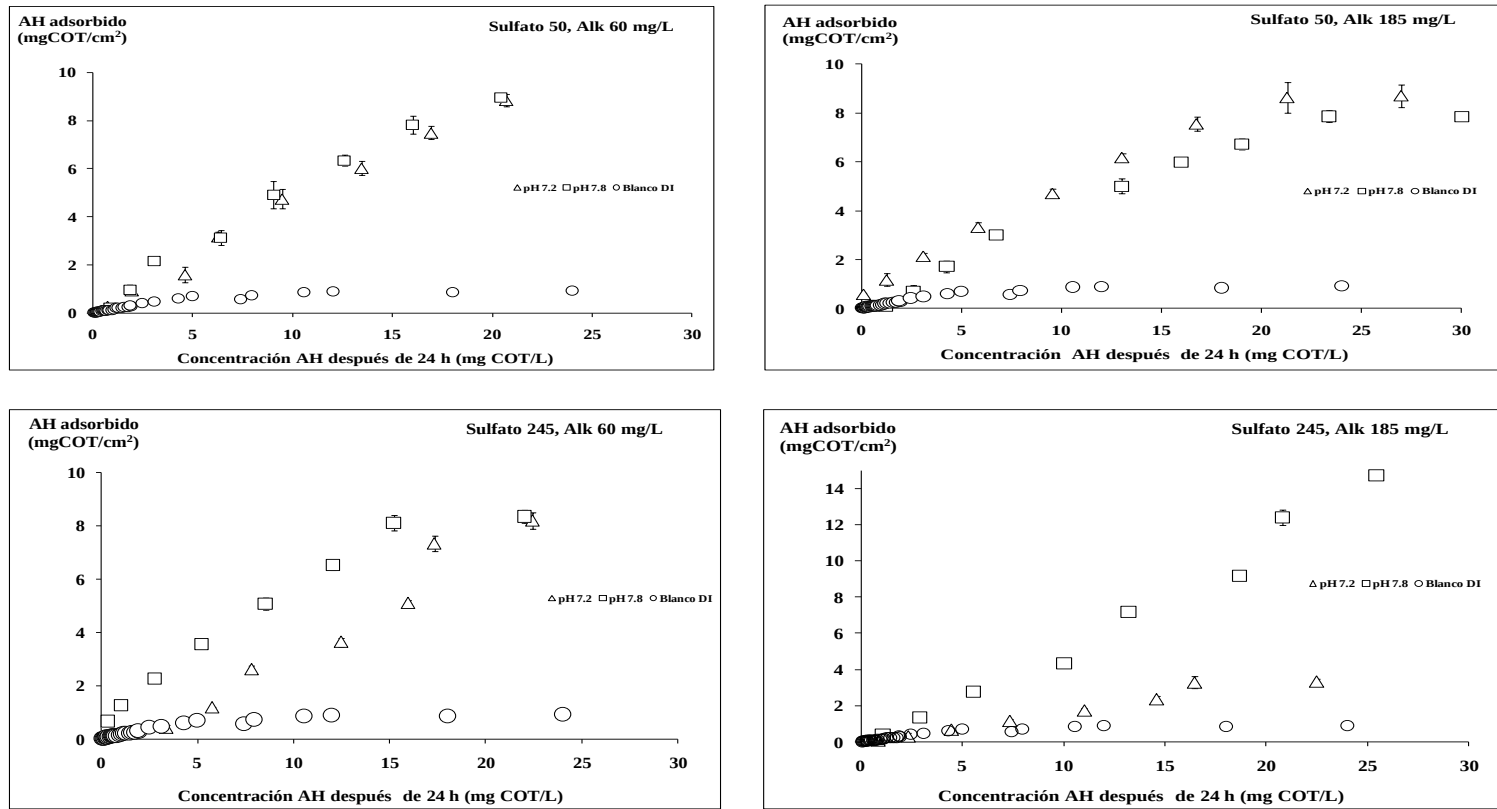


Figura 5-18: Efecto del pH sobre la adsorción de los AH contenidos en un agua sintética sobre láminas de cobre. Blanco de agua desionizada (o), agua sintética con pH 7.2 (Δ) y agua sintética con pH 7.8 ($\square$). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

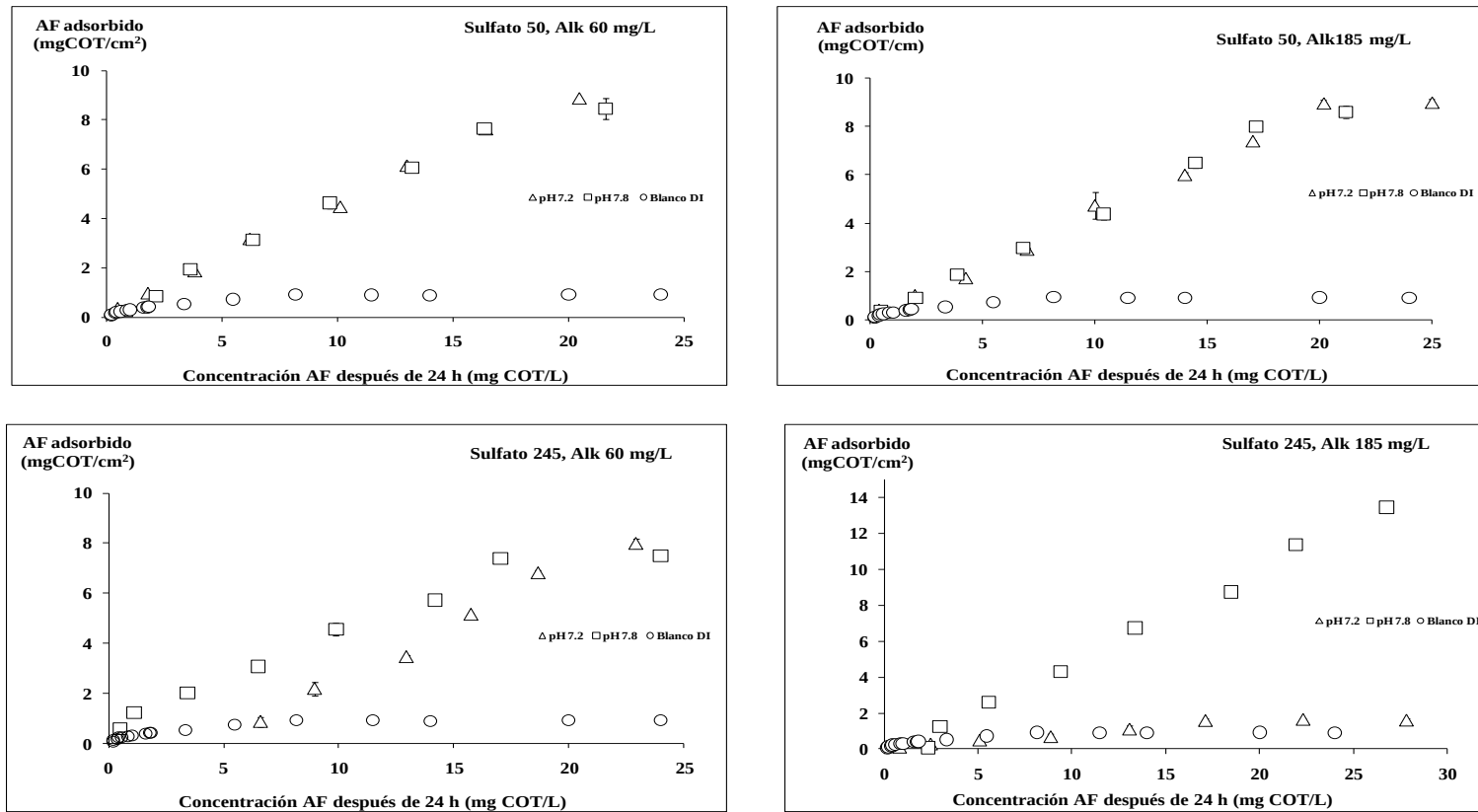


Figura 5-19: Efecto del pH sobre la adsorción de los AF contenidos en un agua sintética sobre láminas de cobre. Blanco de agua desionizada (o), agua sintética con pH 7.2 (Δ) y agua sintética con pH 7.8 ($\square$). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

5.2.2.4.2. Efecto del sulfato sobre la adsorción

En las Figuras 5-20 y 5-21 se muestran las isothermas de adsorción de los AH y de los AF obtenidas para concentraciones de sulfato de 50 y 245 mg/L. En el caso de los AH y de los AF el aumento de la concentración de sulfato a pH 7.2 disminuyó la cantidad adsorbida para ambas alcalinidades. Sin embargo, pH 7.8 la cantidad adsorbida disminuyó para alcalinidad 60 mg/L pero aumentó para alcalinidad 185 mg/L. La constante de afinidad de los AH y de los AF aumentó para todos los casos, excepto para el agua de pH 7.8 y alcalinidad 185 mg/L.

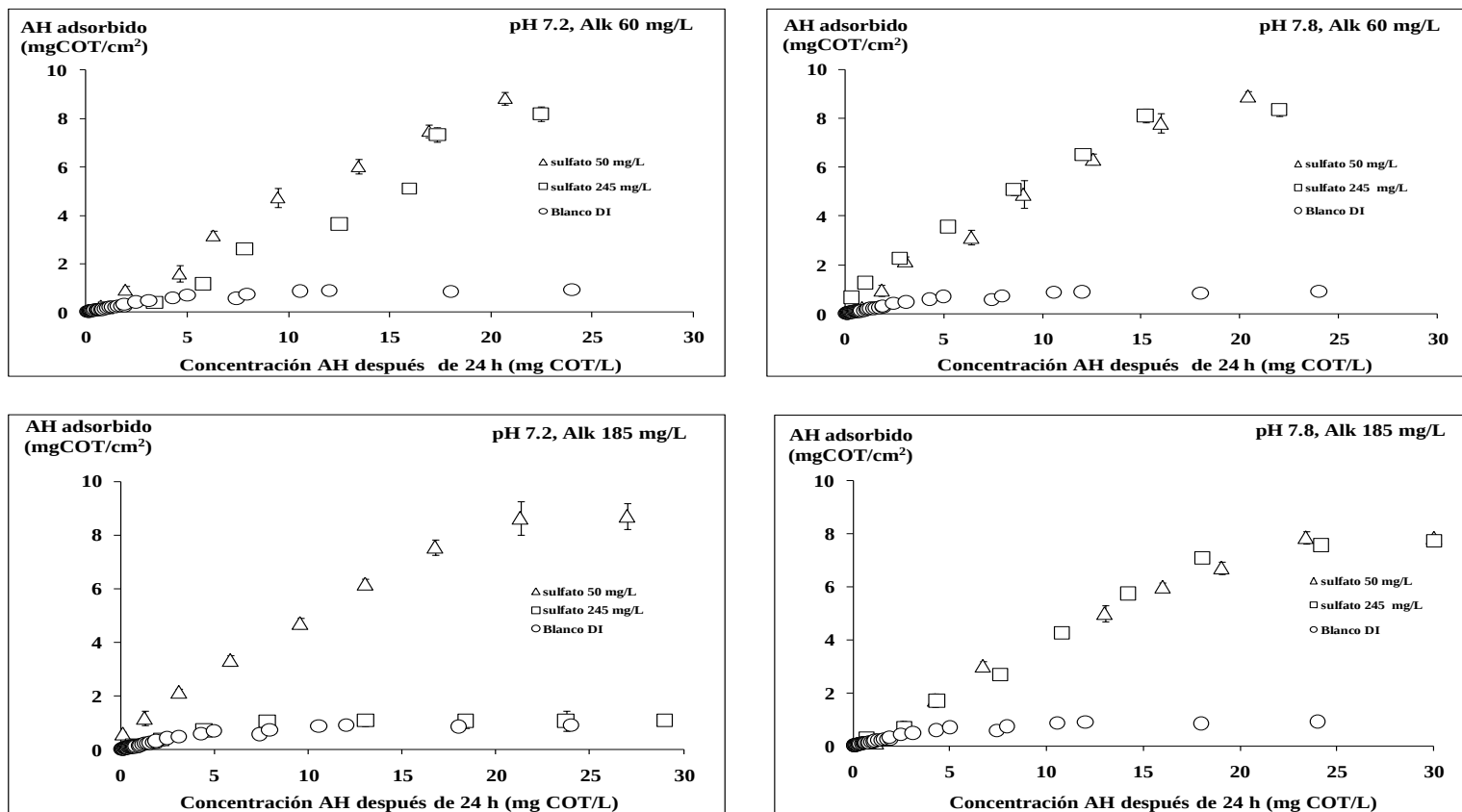


Figura 5-20: Efecto del sulfato contenido en un agua sintética sobre la adsorción de los AH sobre láminas de cobre. Blanco de agua desionizada ($\circ$), agua sintética con 50 mg/L de sulfato (Δ) y agua sintética con 245 mg/l de sulfato ($\square$). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

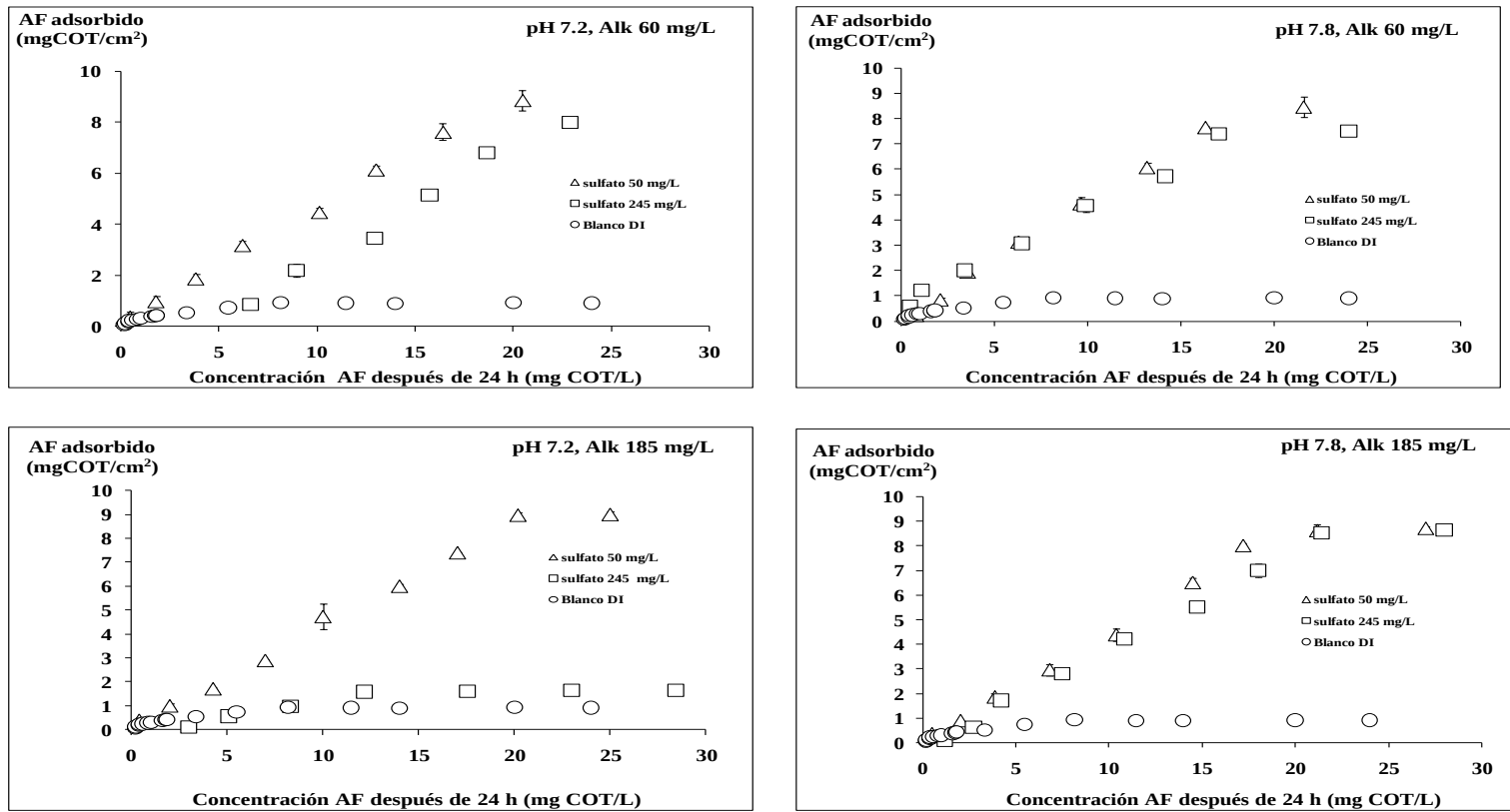


Figura 5-21: Efecto del sulfato contenido en un agua sintética sobre la adsorción de los AF sobre láminas de cobre. Blanco de agua desionizada (o), agua sintética con 50 mg/L de sulfato (Δ) y agua sintética con 245 mg/l de sulfato ($\square$). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

5.2.2.4.3. Efecto de la alcalinidad sobre la adsorción

Se observó que el aumento de la alcalinidad desde 60 hasta 185 mg/L como CaCO_3 influyó sobre la adsorción de los AH y de los AF sobre láminas de cobre (Figuras 5-22 y 5-23). En el caso de los AH, el aumento de la alcalinidad del agua que contenía 50 mg/L de sulfato, causó un aumento de la constante de afinidad para ambos pH. Sin embargo, en el caso de agua que contenía 245 mg/L de sulfato, ocurrió un aumento de la constante para pH 7.2 pero disminuyó a pH 7.8. La cantidad adsorbida disminuyó para ambos pH a sulfato 50. En el caso de agua con sulfato 245, la cantidad adsorbida disminuyó a pH 7.2 pero aumentó a pH 7.8. En el caso de los AF, el aumento de la alcalinidad del agua que contenitanto 50 y 245 mg/L de sulfato, aumentó la constante de afinidad en el agua de pH 7.2 pero la disminuyó a pH 7.8. La cantidad adsorbida aumentó para ambos pH cuando el agua contenía 50 mg/L de sulfato. En el caso del agua con 245 mg/L de sulfato, la cantidad adsorbida disminuyó a pH 7.2 pero aumentó a pH 7.8.

A pH 7.2 y 7.8 la especie predominante es el HCO_3^- . Posiblemente, este anión contribuyó a la adsorción de los compuestos orgánicos al mantener el pH constante. Bajo estas condiciones la adsorción de ya sea los AH o los AF podría ocurrir mediante el intercambio entre iones OH^- por las moléculas de los AH o los AF. Los iones OH^- deberían ser neutralizados en la interfase, lo cual favorecería la adsorción de materia orgánica en los sitios activos sobre las superficies de cuprita. La reacción química que explica los cambios en la alcalinidad del sistema corresponde a la oxidación de la Cuprita hasta iones cúpricos (Tabla 2-1).

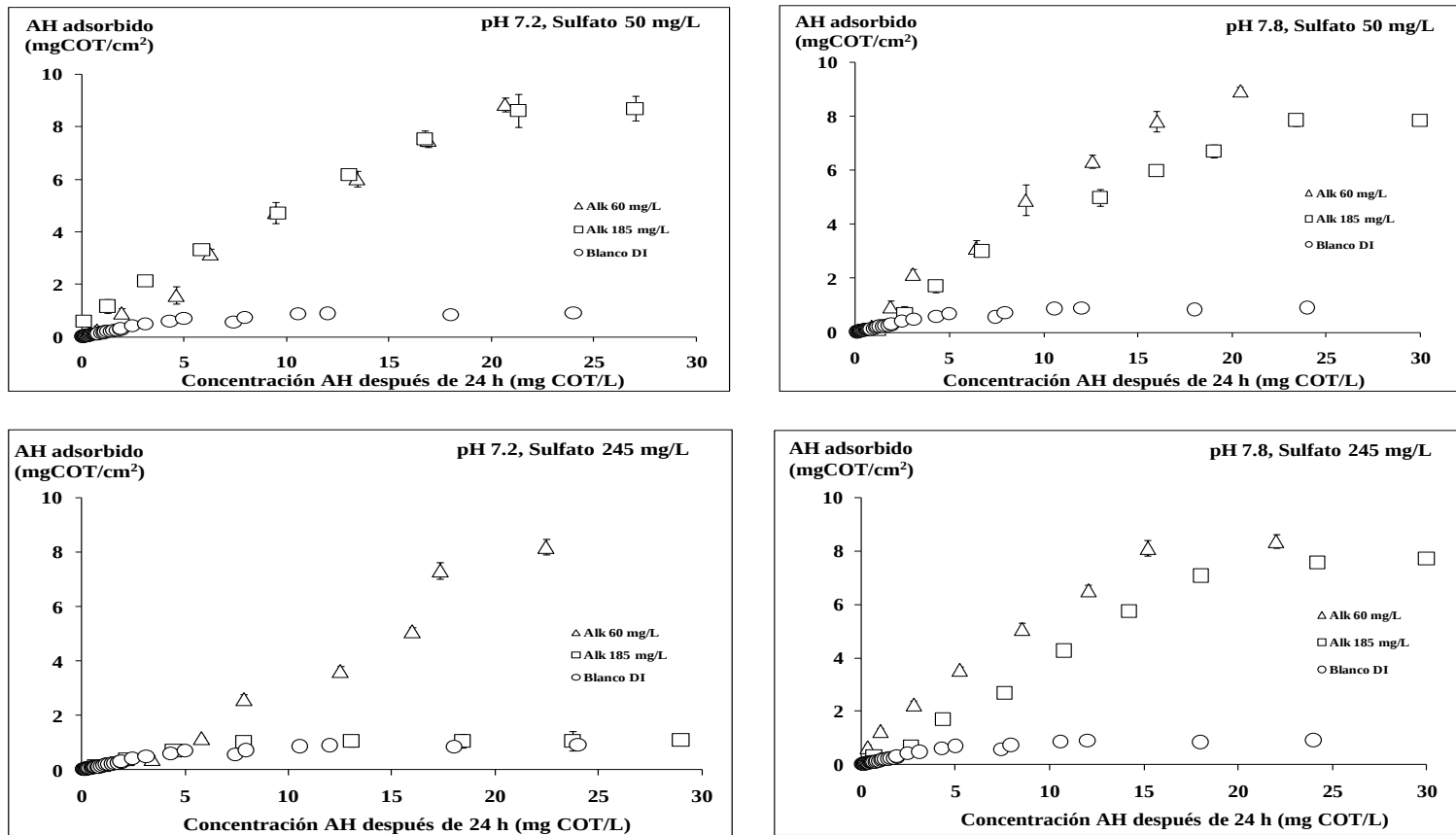


Figura 5-22: Efecto de la alcalinidad de un agua sintética sobre la adsorción de los AH sobre láminas de cobre. Blanco de agua desionizada (o), agua sintética con alcalinidad 60 mg/L como CaCO_3 (Δ) y agua sintética con alcalinidad 185 mg/L como CaCO_3 ($\square$).

Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

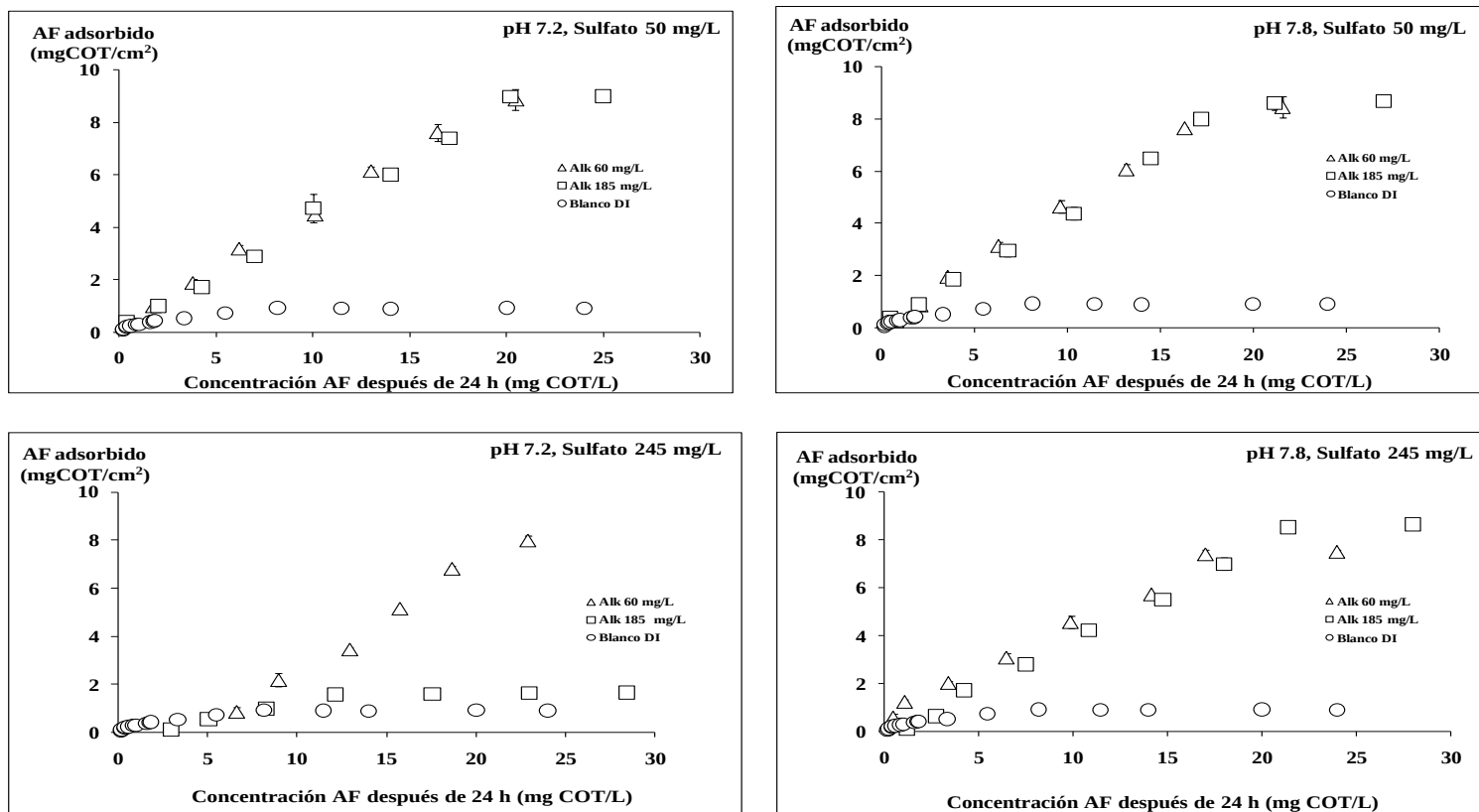


Figura 5-23: Efecto de la alcalinidad de un agua sintética sobre la adsorción de los AF sobre láminas de cobre. Blanco de agua desionizada (o), agua sintética con alcalinidad 60 mg/L como CaCO_3 (Δ) y agua sintética con alcalinidad 185 mg/L como CaCO_3 ($\square$).

Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

6. DISCUSIÓN GENERAL

De acuerdo a los resultados obtenidos, la adsorción de materia orgánica sobre la superficie de cobre tuvo un rol fundamental en la inhibición de la precipitación de Malaquita. El proceso de adsorción modificó el proceso normal de formación de fases protectoras sobre la cañería de cobre. Los mecanismos involucrados en este proceso requieren ser elucidados para lograr una mayor comprensión del fenómeno. A continuación se desarrolla una discusión que pretende explicar los fenómenos observados en esta tesis.

6.1. Formación de complejos en medio acuoso

La interacción entre iones cúpricos y moléculas orgánicas tales como los AH o los AF da lugar a la formación de complejos en medio acuoso, las cuales pueden ser descritas en forma general según la Ecuación 6-1.



En la Ecuación 6-1, Cu^{2+} es la concentración molar de ión cúprico, MON^{n-} es el sitio del ligando orgánico que tiene una carga igual a n- y $CuMON^{(2-n)}$ es la concentración molar del complejo orgánico de cobre. Para un ligando dado, la constante de equilibrio para la formación del complejo orgánico está dada por la Ecuación 6-2.

$$K = \frac{[CuMON^{(2-n)}]}{[Cu^{2+}][MON^{n-}]} \quad 6-2$$

Las molécula de los AH o de los AF tienen múltiples sitios enlazantes, los cuales pueden variar con el pH y la fuerza iónica. La concentración molar total de cobre en presencia de materia orgánica se puede expresar mediante la Ecuación 6-3. La Ecuación 6-3 considera la concentración molar de las especies inorgánicas y orgánicas de cobre, en solución y precipitadas.

$$[Cu]_{total} = [Cu^{2+}] + [Cu - Inorgánico] + [Cu - Orgánico] + [Cu - Particulado] \quad 6-3$$

Los términos de la Ecuación 6-3 pueden ser calculados en función de los siguientes criterios. Los resultados presentados en la Sección 5.1 se utilizaron en el planteamiento de las ecuaciones que se presentan a continuación (Tabla E-50 del Anexo E). La concentración molar de cobre determinada en aguas sin materia orgánica corresponde a cobre inorgánico (Ecuación 6-4).

$$[Cu \text{ sin } COT] = [Cu \text{ inorgánico}] \quad 6-4$$

El cobre complejado con los AH o con los AF puede calcularse a partir de la diferencia entre la concentración molar de cobre determinada en presencia de los compuestos orgánicos y la concentración molar de cobre determinada en agua sin materia orgánica (Ecuaciones 6-5 y 6-6 respectivamente).

$$[CuAH] = [Cu \text{ con } AH] - [Cu \text{ sin } COT] \quad 6-5$$

$$[CuAF] = [Cu \text{ con } AF] - [Cu \text{ sin } COT] \quad 6-6$$

La concentración molar de compuestos orgánicos de cobre adsorbidos sobre la superficie podría ser similar a la concentración molar de los AH o de los AF adsorbidos (Ecuaciones 6-7 y 6-8).

$$[CuAH]_{adsorbido} = [AH]_{adsorbido} \quad 6-7$$

$$[CuAF]_{adsorbido} = [AF]_{adsorbido} \quad 6-8$$

La concentración molar de cobre particulado determinado en presencia de materia orgánica debe estar relacionado con la fracción de partículas coloidales de cobre orgánico (Ecuaciones 6-9 y 6-10).

$$[CuAH]_{coloidal} = [Cu \text{ con } AH]_{particulado} - [Cu \text{ sin } COT]_{particulado} \quad 6-9$$

$$[CuAF]_{coloidal} = [Cu \text{ con } AF]_{particulado} - [Cu \text{ sin } COT]_{particulado} \quad 6-10$$

La concentración molar de cobre particulado determinado en ausencia de materia orgánica corresponde a la concentración molar de cobre particulado inorgánico (Ecuación 6-11).

$$[Cu]_{inorgánico} = [Cu \text{ sin } COT]_{particulado} \quad 6-11$$

En la Figura 6-1 se muestran las concentraciones molares de cobre calculadas a partir de las ecuaciones planteadas. La Figura 6-1 muestra la distribución de especies obtenidas en base al cálculo realizado. La distribución de especies de cobre se calculó a partir de los resultados experimentales obtenidos para aguas dosificadas con los AH y con los AF. En presencia de los AH y para la semana 7 de exposición, se calculó que la fracción orgánica de cobre soluble corresponde a 5.91 mg/L, la fracción inorgánica corresponde a 1.42 mg/L

y la fracción adsorbida corresponde a 0.77 mg/L. En presencia de los AF y para 7 semanas de exposición, se calculó que la fracción orgánica de cobre soluble corresponde a 1.96 mg/L, la fracción inorgánica de cobre soluble corresponde a 1.42 mg/L y que la fracción adsorbida corresponde a 0.68 mg/L.

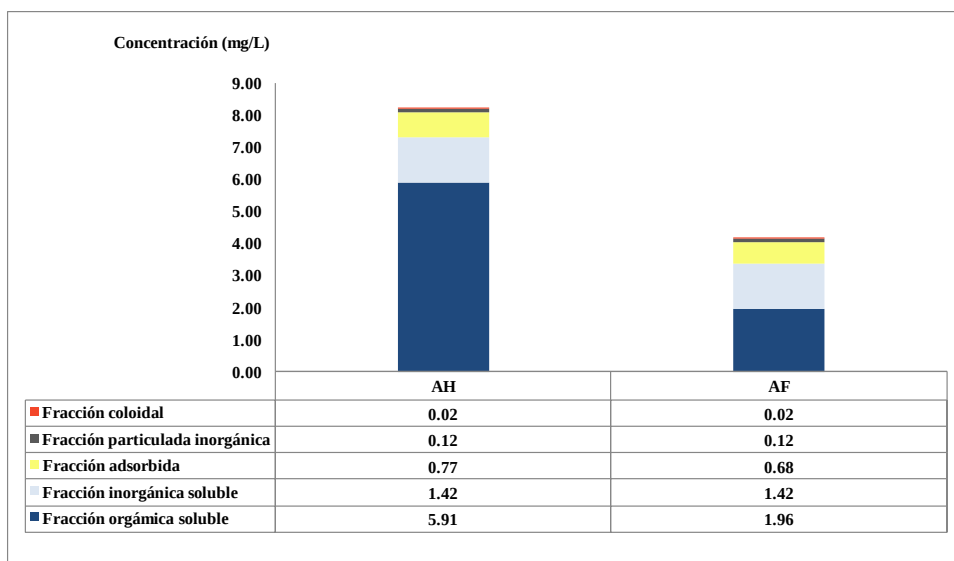


Figura 6-1: Distribución de especies de cobre calculada a partir de los resultados experimentales para aguas dosificadas con los AH y con los AF

6.2. Estequiometría de reacción en presencia y ausencia de MON

La estequiometría de la reacción entre el oxígeno disuelto y el cobre soluble fue calculada a partir de las concentraciones de cobre mostrados en la Figura 5-1 y a partir de los datos de concentración de oxígeno disuelto mostrados en la Figura 5-4. El cálculo de la estequiometría permitió obtener información complementaria sobre el proceso de corrosión de cañerías de cobre con y sin MON.

Los cálculos se realizaron a partir de la razón entre los moles de cobre y los moles de oxígeno determinados experimentalmente (Ver Tabla 6-1). Según la reacción de oxidación de la Cuprita (Ecuación 2-3) se producen 4 moles de cobre por cada mol de oxígeno, por lo que la razón teórica es 4:1. La diferencia entre la razón estequiométrica teórica obtenida a partir de la reacción mostrada en la Ecuación 2-3 y la razón estequiométrica determinada experimentalmente, corresponde a la razón de cobre respecto de oxígeno que reaccionó para formar compuestos tales como la Malaquita. En la Tabla 6-2 se muestra la razón estequiométrica teórica, la razón estequiométrica experimental y la diferencia entre ambas.

De acuerdo a los resultados, la razón estequiométrica para el caso de los AH fue mayor que la razón calculada para los AF y para el caso de aguas sin COT. La razón estequiométrica de los AF fue mayor que para el agua sin COT. La diferencia entre la razón estequiométrica teórica y experimental es un indicador estequiométrico de la cantidad de Malaquita que se puede formar sobre la superficie de la cañería. En el caso del agua sin COT, se calculó la mayor tendencia a formarse Malaquita, lo cual coincide con la formación de Malaquita demostrada experimentalmente, según lo descrito en el Capítulo 5. En el caso de los AH, la tendencia a formarse Malaquita fue menor que en el caso de los AF. En este caso, el indicador estequiométrico indica que con los AH la tendencia a formar Malaquita es menor que con los AF.

Tabla 6-1: Razón estequiométrica de cobre respecto de oxígeno e Indicador Estequiométrico

Semana	Razon Experimental Cobre/Oxigeno			Razón Teórica Cobre/Oxigeno	Indicador Estequiométrico (Razón teórica - Razón experimental)		
	sin COT	HA	FA		sin COT	HA	FA
0	0.36	1.13	0.74	4	3.64	2.87	3.26
1	0.20	0.98	0.36	4	3.80	3.02	3.64
2	0.23	1.97	0.91	4	3.77	2.03	3.09
3	0.23	1.37	0.53	4	3.77	2.63	3.47
5	0.22	1.66	0.59	4	3.78	2.34	3.41
6	0.40	1.71	0.89	4	3.60	2.29	3.11
7	0.25	1.33	0.83	4	3.75	2.67	3.17

6.3. Velocidad de precipitación de la Malaquita en presencia de los AH y de los AF

De acuerdo a los resultados presentados en el capítulo anterior, la velocidad de disolución de cobre en el caso de los AF debe ser menor que la velocidad de disolución de cobre en aguas dosificadas con los AH. La velocidad de disolución de cobre es un fenómeno que involucra aspectos cinéticos y termodinámicos y que ocurre sobre la superficie de cobre. En el caso de los AH la mayor velocidad de disolución de cobre junto con la completa inhibición de la precipitación de Malaquita, en comparación con los AF, indica que ambos compuestos siguieron diferentes vías para interactuar con la superficie de cobre.

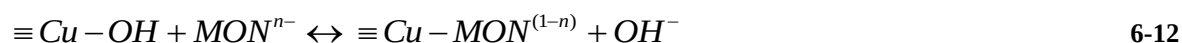
Posiblemente, los AF compitieron de manera más efectiva con el oxígeno por sitios catódicos de adsorción. Es posible que en presencia de los AF el proceso de corrosión no se haya inhibido por completo. Lo anterior se fundamenta en el hecho de que la formación de Malaquita y la ocurrencia de corrosión localizada se verificaron en presencia de este compuesto orgánico. La precipitación de películas inorgánicas ocurre ya que existirían

zonas no cubiertas por los AF. Como consecuencia de lo anterior, la velocidad de disolución de cobre con los AF debe ser menor que con los AH.

En ausencia de materia orgánica la corrosión del cobre ocurrió de manera uniforme sobre la superficie, se formó Malaquita y la velocidad de disolución de cobre fue menor que en presencia de materia orgánica. Las moléculas de los AH y de los AF son altamente reactivas hacia la superficie y experimentan cambios conformacionales cuando se adsorben. Los grupos hidrofóbicos de estos compuestos, incluyendo a los grupos aromáticos, participan en el proceso de adsorción.

Las cañerías de cobre que se expusieron a los AH o a los AF se recubrieron de una película orgánica. Esta película orgánica debe ser demasiado delgada para ser observada a simple vista. Sin embargo, en las imágenes SEM es posible ver zonas blancas y densas que indicarían su presencia. El proceso de adsorción de los AH o de los AF pudo ocurrir debido a la reacción de los grupos funcionales aromáticos y carboxílicos con las superficies de cobre. La adsorción de materia orgánica favoreció la formación de compuestos orgánicos de cobre, amorfos, del tipo Cu-MON-CO₃.

Los ligandos orgánicos son adsorbidos sobre compuestos de cobre que se encuentran precipitados en la superficie. La adsorción de los ligandos orgánicos se puede describir según la Ecuación 6-12.



En donde $\equiv Cu - OH$ es el sitio de complejación de superficie, $\equiv CuMON$ representa el complejo de cobre adsorbido. El complejo adsorbido se forma cuando la MON se adsorbe sobre la superficie de un compuesto insoluble de cobre (por ejemplo, Malaquita, Tenorita o Hidróxido Cúprico). La Ecuación 6-13 plantea que la velocidad de disolución de cobre desde la cañería de cobre depende de la velocidad con que la MON se adsorbe sobre cobre.

$$\frac{dq}{dt} = - \frac{d[Cu_{soluble}]}{dt} = k' \times [Cu - MON^{(1-n)}] \quad 6-13$$

En la Ecuación 6-13, $[Cu_{soluble}]$ es la concentración molar de cobre soluble, k' es una constante cinética condicional para la formación de complejos orgánicos con cobre y $[Cu - MON^{(1-n)}]$ es la concentración molar del complejo orgánico de cobre en medio acuoso. La constante cinética k' depende de la MON, de la concentración de MON y del pH, entre otros parámetros. El término q corresponde a la cantidad de MON adsorbida sobre la superficie de cobre.

El mecanismo mediante el cual la MON actúa sobre la cañería de cobre expuesta a agua potable debe considerar lo siguiente: formación de complejos orgánicos en medio acuoso; adsorción de compuestos orgánicos sobre la superficie de cobre; formación de complejos adsorbidos. Se considera que la adsorción debe ser un de las principales vías mediante la cual la MON influye sobre la corrosión de cobre.

En presencia de MON, la Malaquita que comienza a formarse sobre la superficie interna de la cañería adsorbe las moléculas orgánicas. Es probable, que en presencia de MON, ocurra la formación de Malaquita amorfa. La Malaquita de tipo amorfo formada bajo estas condiciones se disuelve y libera iones cúpricos, complejos inorgánicos de cobre y complejos orgánicos de cobre.

Los planteamientos hechos anteriormente incluyen aspectos de equilibrios ácido-base, formación de complejos y reacciones de óxido reducción. Por lo tanto, no corresponden a observaciones experimentales que hayan permitido establecer la existencia de Malaquita amorfa y cuantificar las concentraciones de complejos orgánicos. La velocidad de precipitación de Malaquita en presencia de MON se expresa mediante la Ecuación 6-14. La Ecuación 6-14 es una expresión empírica que describe la velocidad de crecimiento de un cristal (Steefel y van Cappellen, 1990).

$$velocidad = Ak(IS - 1)^n \quad 6-14$$

En donde A es el área superficial ocupado por el sólido que precipita; k es la constante cinética de precipitación del sólido; IS es el índice de saturación y n es el orden de la reacción. El índice de saturación de Malaquita está dado por la Ecuación 6-15.

$$SI = \left(\frac{IAP_0}{Kps} \right)^{\frac{1}{n}} = \left(\frac{[Cu^{2+}][CO_3^{2-}]}{[H^+]Kps} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 6-15$$

En la Ecuación 6-15, IAP_0 es el producto iónico en la solución sobresaturada, Kps es el producto de solubilidad, n es el número de iones en la fórmula unitaria de un mineral (para Malaquita, $n=2$), $[Cu^{2+}]$ es la concentración molar del ión cúprico, $[CO_3^{2-}]$ es la concentración molar del ión carbonato y $[H^+]$ es la concentración molar de protones. Taxén, Lagos y Letelier (2010) aplicaron esta ecuación en el modelo predictivo para cobre en agua potable y consideraron que el orden de la reacción correspondiente a la precipitación de Malaquita es $n = 1$. En la Ecuación 6-14, la superficie A corresponde al cubrimiento con Malaquita. Si se considera la existencia de materia orgánica (AH o AF), entonces dicho cubrimiento disminuirá. En la Ecuación 6-16 se muestra el modelo de Langmuir para expresar el cubrimiento:

$$\frac{q}{q_{máximo}} = \frac{K_{adsorción}C}{1 + K_{adsorción}C} = \theta_{COT} \quad 6-16$$

Cuando el agua contiene materia orgánica el cubrimiento con Malaquita debe disminuir en una cantidad correspondiente a lo que se indica en la Ecuación 6-17.

$$1 - \theta_{COT} = \frac{1}{1 + K_{adsorción}[COT]_{24h}} \quad 6-17$$

La Ecuación 6-18 corresponde a la velocidad de precipitación de Malaquita (VPM) en presencia de MON. La ecuación 6-18 se obtiene luego de reemplazar el término SI de la Ecuación 6-14 por el valor correspondiente al índice de saturación de la Malaquita descrito en la Ecuación 6-15. A la expresión resultante se le introduce el factor (1- θ) descrito en la Ecuación 6-17. El factor (1- θ) da cuenta de la disminución de sitios disponibles para el crecimiento de Malaquita en presencia de MON. El valor de la constante de precipitación de Malaquita ($k_{pp} = 4.65 \times 10^{-8}$ mg/Ls) se tomó de Taxén, Lagos y Letelier (2010). Si se considera que en la Ecuación 6-14 el valor de $n = -1$, se tiene:

$$VPM = \frac{1}{\left(\left(\frac{[Cu^{2+}][CO_3^{2-}]}{[H^+]K_{ps}} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right)} \theta_{malaquita} \left(1 - \frac{1}{K_{adsorción}[COT]_{24h}} \right) k_{pp} \quad 6-18$$

Las curvas mostradas en la Figura 6-2 se obtuvieron luego de considerar que el cubrimiento con malaquita es $\theta = 1$. De acuerdo a la Figura 6-2, la velocidad de precipitación de malaquita disminuye cuando el agua contiene los AH o los AF, en comparación a un agua que no contiene materia orgánica. La velocidad de precipitación de Malaquita disminuye entre 2 a 3 veces en presencia de los AH y entre 1 y 2 veces en presencia de los AF. Los datos utilizados para el trazado de las curvas se muestran en las Tablas E-51 y E-52 del anexo E.

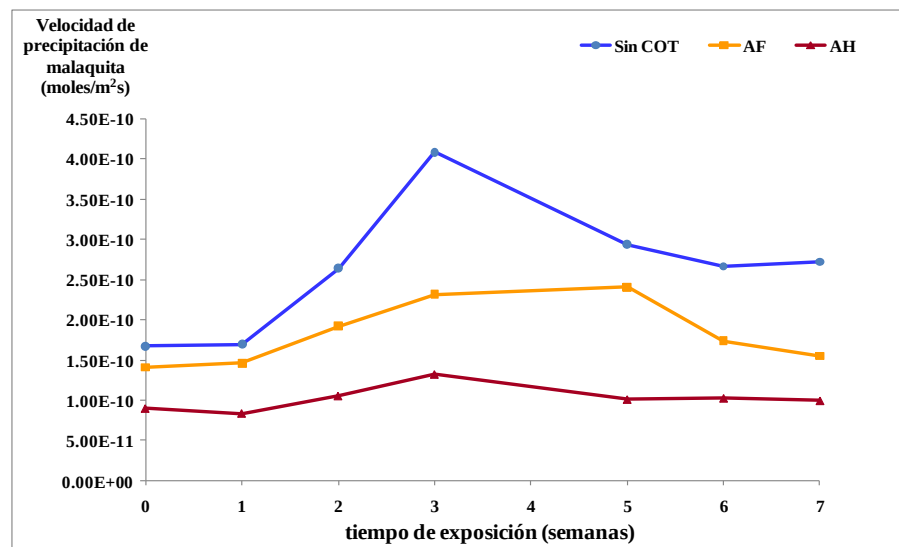


Figura 6-2: Velocidad de precipitación de Malaquita para aguas sin materia orgánica (o), dosificadas con los AF (□) y con los AH (Δ).

En la Tabla 6-2 se presentan las velocidades de precipitación de Malaquita (ngCu/L o partes por trillón). A lo largo del período de exposición, la velocidad de precipitación de Malaquita, varió entre 21.2 ng/Lm²s hasta 34.58 ng/Lm²s para el agua libre de materia orgánica. En el agua que contenía los AH las velocidades de precipitación variaron entre 11.41 ng/Lm²s hasta 12.63 ng/Lm²s. En el agua que contenía los AF las velocidades de precipitación de Malaquita variaron entre los 17.9 ng/Lm²s hasta 22.12 ng/Lm²s.

Tabla 6-2: Velocidad de precipitación de Malaquita (ngCu/Lm²s)

Sin materia orgánica (ng/Lm ² s)	AH (ng/Lm ² s)	AF (ng/Lm ² s)
21.251	11.413	17.902
21.557	10.632	18.596
33.603	13.400	24.407
51.916	16.824	29.463
37.323	12.838	30.599
33.874	13.028	22.127
34.582	12.635	19.714

7. RECOMENDACIONES

En esta tesis doctoral se han identificado aspectos cuyo estudio podrá contribuir a un mayor entendimiento de los fenómenos que están involucrados en la corrosión de cañerías de cobre expuesta a agua que contiene materia orgánica natural. En orden de mayor a menor prioridad se tiene:

1. Realizar estudios que permitan determinar el rol inhibidor de la MON sobre el crecimiento de cristales de compuestos de cobre tales Malaquita y Tenorita. Es necesario considerar el uso de fracciones de MON aisladas desde fuentes de agua procedentes de Chile. Por ejemplo, aislar MON desde las fuentes de agua utilizadas para proveer agua potable en la ciudad de Santiago y en la ciudad de Talca.
2. Estudiar el efecto de MON y el efecto del pH de un agua sintética sobre la solubilidad de la malaquita y de otros compuestos de cobre formados sobre superficies de cañerías previamente envejecidas.
3. Realizar un estudio para corroborar los resultados obtenidos con la cinética de adsorción versus las isotermas de adsorción.

8. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió por primera vez la corrosión de cañerías de cobre expuestas a agua potable por efecto de los principales componentes de la MON, los AH y los AF. El estudio abordó el efecto inhibitor de la precipitación de la Malaquita por parte de la materia orgánica indicada. Los resultados permitieron identificar en forma individual los efectos de cada uno de los AH y de los AF sobre la corrosión de cañerías de cobre.

Se demostró que tanto los AH como los AF incrementaron la concentración de cobre soluble en comparación con el agua sin materia orgánica. El agua que contenía los AH liberó a lo largo del período de exposición entre 3 a 17 veces más cobre soluble que el agua dosificada con los AF. Cuando la cañería de cobre se expuso al agua que contenía los AH y los AF, la concentración de cobre soluble aumentó hasta 5.4 y 1.4 veces en comparación con el agua sin materia orgánica, respectivamente.

La presencia de los AH y de los AF modificó el consumo de oxígeno en aguas que son expuestas a cañerías de cobre. Las concentraciones de oxígeno disuelto determinadas en el agua sintética sin materia orgánica fueron hasta 0.5 y 1.1 veces mayores que aquellas determinadas en presencia de los AH y de los AF, respectivamente. El mayor consumo de oxígeno en presencia de los AF se atribuye a la oxidación de los AF. La alcalinidad del agua dosificada con los AH y con los AF fue hasta 0.24 y 0.1 veces mayor que la alcalinidad del agua sin materia orgánica, respectivamente. El aumento de la alcalinidad

del agua dosificada con materia orgánica podría atribuirse los iones hidroxilos liberados desde la superficie de cobre durante el proceso de adsorción de materia orgánica. Se demostró que los AH y los AF se adsorbieron sobre las superficies internas de las cañerías de cobre. Los porcentajes de adsorción variaron entre un 18 y 30% para los AH y un 20 y 26% para los AF. En presencia de los AH se inhibió la formación de la Malaquita, mientras que con los AF la inhibición fue parcial.

Se demostró que los AH y los AF contenidos en el agua potable sintética se adsorbieron sobre las superficies de láminas de cobre. Los AH adsorbidos sobre el cobre impidieron la formación de películas de Malaquita. En presencia de los AF se formó Malaquita. Los valores calculados de las constantes cinéticas de Ho y Mc Kay de los AH y de los AF fueron 0.259 ± 0.202 y 0.313 ± 0.242 ($\text{mgCOTgCu}^{-1}\text{h}^{-1}$), respectivamente. Las constantes de adsorción de Langmuir calculadas para los AH y para los AF fueron 0.0598 ± 0.0320 y 0.0478 ± 0.0177 (Lmg^{-1}), respectivamente. El cubrimiento de las superficies de cobre con materia orgánica puede ser la causa de la inhibición de la precipitación de Malaquita. El pH, el sulfato y el carbonato de las aguas influyeron sobre la adsorción de los AH y de los AF.

Se derivó una expresión para calcular la velocidad de precipitación de Malaquita en presencia de MON. Se calculó que la velocidad de precipitación de Malaquita disminuye hasta 3 y 2 veces en presencia de los AH y de los AF, respectivamente. A lo largo del período de exposición, la velocidad de precipitación de Malaquita en presencia de los AH y de los AF varió hasta $12.63 \text{ ng/Lm}^2\text{s}$ y $22.12 \text{ ng/Lm}^2\text{s}$, respectivamente.

La presencia de los AH y de los AF en el agua potable sintética influyó sobre la corrosión de cañerías de cobre, sobre la precipitación de la Malaquita y sobre la solubilidad del cobre. Se demostró mediante experimentos estáticos y mediante experimentos de adsorción que los AH inhibieron por completo la formación de Malaquita sobre la cañería de cobre. En contraste, los AF no impidieron la formación de Malaquita, aunque el cubrimiento de la superficie con este compuesto fue menor que cuando no se utilizó materia orgánica.

En el caso de los AH, la mayor velocidad de disolución de cobre y la completa inhibición de la precipitación de Malaquita en comparación con los AF, indica que ambos compuestos siguieron diferentes vías para interactuar con la superficie de cobre. En conclusión, la adsorción de materia orgánica causó la modificación del perfil de envejecimiento de la cañería de cobre mediante la inhibición de la precipitación de la Malaquita.

9. BIBLIOGRAFÍA

Abbt-Braun G., Lankes U., Frimmel F. H. (2004). Structural characterization of aquatic humic substances- The need for a multiple method approach. *Aquatic Science*, 66, 151-170.

Adeloju, S. B., Hughes, H. C. (1986). The Corrosion of Copper Pipes in High Chloride-Low Carbonate Mains Water. *Corrosion Science*, Vol. 26, p. 851-870.

Adeloju, S. B., Duan, Y. Y. (1994). Influence of bicarbonate ions on stability of copper oxides and copper pitting corrosion. *Br. Corros. J.* 29, 315-320.

Ali, M. A., Dzombak, D. A. (1996). Interactions of copper, organic acids, and sulfate in goethite suspensions, *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, pp. 5045–5053.

Al-Kharafi, F. M., El-Tantway, Y. A. (1982). Passivation of copper: Role of some anions in the mechanism of film formation and breakdown. *Corrosion Science* 22, 1-12.

Al-Kharafi F., Shalaby, H. M., Gouda, V. K. (1987). Failure of copper pipes in Kuwait's domestic tap water. In *Proc. 10th Internat. Congress on Metallic Corrosion*, pp. 767-781, Madras.

Angell, P., Campbell, H.S., Chamberlain, A.H.L. (1990). Microbial involvement in corrosion of copper in fresh water. Interim Report, International Copper Association (ICA Project 405), New York, pp. 1–63.

APHA, AWWA, and WEF, Standard Methods for the examination of Water and Wastewater, 20th ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, DC, 1998.

Atlas, D., Coombs, J., Zajicek, O. T. (1982). The corrosion of copper by chlorinated drinking waters, *Water Res* 16, pp. 693–698.

Avena, M. J., Koopal, L. K. (1999). Kinetics of humic acids adsorption at solid-water interfaces. *Environmental Science and Technology*, 33 567-573.

AWWA. (1999). *Water Quality and Treatment. Chapter on Corrosion. Fifth Edition.* McGraw-Hill, Inc., New York.

Baes, C. F. Jr., Mesmer, R. E. (1976). *The Hydrolysis of Cations.* Wiley-Interscience. New York.

Balcke, G. U., Kulikova, N. A., Hesse, S., Kopinke, F.-D., Perminova, I. V., Frimmel, F. H. (2002). Adsorption of humic substances onto kaolin clay related to their structural features. *Soil Science Society of America Journal*, 66, 1805-1812.

Bech-Nielsen, G., Juhl, A. D. (1993). Corrosion measurements by titration (CMT):Copper, Sn-Zn alloy and aluminum. *Corr. Sci.* Vol. 34, pp 785-796.

Becker, A. (2002). The effect of corrosion inhibitors in drinking water installations of copper. *Materials and Corrosion*, 53, 560-567.

Berner, R. A., Westrich, J. T., Graber, R., Smith, J., Martens, C. S. (1978). Inhibition of aragonite precipitation from supersaturated seawater: A laboratory and field study, *American Journal of Science*. 278, 816–837.

Bonnett, R., Cousins, R.P.C. (1987). On the metal content and metal ion uptake of botanically specific peats and the derived humic acids, *Organic Geochemistry*, 11, (6), 497–503.

Bouhamed, H., Boufi, S., Magnin, A. (2007). Dispersion of alumina suspension using comblike and diblock copolymers produced by RAFT polymerization of AMPS and MPEG, *J. Colloid Interf. Sci.* 312, 279–291.

Boulay N., Edwards M. (2001). Role of Temperature, Chlorine, and Organic Matter in Copper Corrosion by-Product Release in Soft Water. *Water Research*, 35, (3), 683-690.

Bresnahan, W. T., Grant, C. L., Weber, J. H. (1978). Stability constants for the complexation of copper (II) ions with water and soil fulvic acids measured by an ion selective electrode, *Analytical Chemistry*, 50 (12), 1675-1679.

Broo, E. A., Berghult B., and Hedberg T. (1997). Copper corrosion in water distribution systems. The influence of water quality. *Corrosion Science*, 39, 1119-1132.

Broo, E. A., Berghult, B., Hedberg T. (1998). Copper corrosion in water distribution systems- The influence of natural organic matter (MON) on the solubility of copper corrosion products, *Corrosion Science*, 40, (9), 1479-1489.

Broo, E.A., Berghul, B., Hedberg, T. (1999). Drinking Water Distribution - the Effect of Natural Organic Matter (NOM) on the Corrosion of Iron and Copper. *Water Science and Technology*, 17-24.

Calle, G. R., Vargas I. T., Alsina M. A., Pastén P. A., Pizarro G. E. (2007). Enhanced copper release from pipes by alternating stagnation and flow events. *Environmental Science & Technology*, 41, 21, 7430-7436.

Callot, P., Jaegle, A., Kalt, A., Nanse, G. (1978). Pitting Corrosion of Copper Tubes and Carbon Deposits. ESCS Studies Werkstoffe und Korrosion, 29, 519-522.

Campbell, H. S. (1954). The influence of composition of supply waters, and especially of traces of organic inhibitor, on pitting corrosion of copper water pipes, Proceeding Society Water Treatment, 8, 100-116.

Campbell, H. S. (1968). Corrosion of metals in the water supply industry, British non-ferrous Metals Res. Assn., Misc. Publications, 544.

Campbell, H.S. (1971). Corrosion, water composition and water treatment. Water Treat. Exam., 20,11-34.

Campbell, H. S., Turner, M. E. D. (1983). Journal Institut Water Engineering & Science, 4, 55-72.

Chukhlantsev, V. G., Alyamovskaya, K. V. (1961). Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol. 4, 706.

Cohen, A., Lyman, W.S. (1972). Service experience with copper plumbing tube, Mater Prot Perform 11, pp. 48–52.

Cohen, A., Myers, J. (1987). Mitigating Copper Pitting Through Water Treatment, , Journal AWWA, Volume 79 Issue 2, pp. 58-61.

Cruse, H., Von Franque, O., Pomeroy, R. (1988). Corrosion in Potable Water Systems. Chapter 5 of Corrosion in Pipes. Journal American Water Works Association, 317-416.

Cuadrado, C.A. (2000). Estudio de la Solubilidad del Cobre en Cañerías de Agua Potable. Tesis de Magister, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile.

Dari, K., Beché, M., Blondeau, M. (1995). Isolation of soil *Streptomyces* strains capable of degrading humic acids and analysis of their peroxidase activity. *FEMS Microbiology Ecology*, 16, 115-122.

Dartmann, J., Sadlowsky, B., Dorsch, T., Johannsen, K. (2009). Copper corrosion in drinking water systems – effect of pH and phosphate-dosage. *Materials and Corrosion* 2009, 60, No. 9999.

Dartmann, J., Alex, T., Dorsch, T., Schevalje, E., Johannsen, K. (2004). Influence of Decarbonisation and Phosphate dosage on Copper Corrosion in Drinking Water Systems. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 32, 1, 25–32.

Davies, G., Ghabbour, E. A., Cherkasskiy, A., Fataftah, A. (2001). Tight metal binding by solid phase peat and soil humic acids, Metal binding by solid humic acids, Section 3, Chapter 19, Interaction with metals , in *Humic substances and chemical contaminants*.

Davis, J. A. (1984). Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, (4), 679-691.

Davis, J. A. (1982). Adsorption of natural dissolved organic-matter at the oxide water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 2381-2393.

Dodrill, D. M. Hidmi, L. Edwards, M. (1996). Role of inhibitors, chloride to sulfate ratios and color in lead and copper corrosion by-product release, in: *Proceedings of the Toronto AWWA National Conference*, American Water Works Association, Denver, CO, 19-731.

Drogowska, M., Bossard L., Ménard, H. (1994). Comparative study of copper behaviour in bicarbonate and phosphate aqueous solutions and effect of chloride ions. *J. Applied Electrochem.* 24, 344-349.

Edwards, M., Ferguson, J. F. (1993). Accelerated testing of copper corrosion, *Journal of American Water Works Association*, 85, 105.

Edwards, M., Ferguson, J. F., Reiber, S. H. (1994). The pitting corrosion of copper, *Journal of American Water Works Association*, 86, 74.

Edwards, M., Jacobs, S., Taylor, R. (2000). The Blue Water Phenomenon. *Journal of American Water Works Association*, 92, (7), 72-82.

Edwards, M., Meyer, T., Rehring, J. (1994b). Effect of selected anions on copper corrosion rates. *Journal of American Water Works Association*, 86, (12), 73.

Edwards, M., Meyer, T., Rehring, J., Ferguson, J., Korshin, G., Perry, S. (1996). Role of inorganic anions, NOM, and water treatment processes in copper corrosion. AWWA Research Foundation and American Water Works Association.

Edwards, M., Powers, K., Hidmi, L., Schock, M. R. (2001). The role of pipe ageing in copper corrosion by-product release. *Water science Technology: Water Supply*, 1 (3), 25-32.

Edwards, M., Schock, M. R., Meyer, T. E. (1996). Alkalinity, pH, and Copper: Corrosion by-product release. *Journal of American Water Works Association*, 81-94.

Edwards, M., Sprague, N. (2001). Organic Matter and Copper Corrosion by-Products Release: a Mechanistic Study. *Corrosion Science*, 43 (1), 1-18.

Evans, L. T., Russell, E. W. (1959). The adsorption of humic and fulvic acids by clays. *Journal of Soil Science*, 10, 1, 119-132.

Filip, Z., Claus, H., Dippell, G. (1998). Degradation of humic substances by soil microorganisms - A review, *Z. Pflanzenernähr. Bodenk*, 161, 605-612.

Fischer, W.R., Paradies, H.H., Wagner, D., Hanbel, I. (1992). Copper deterioration in a water distribution system of a county hospital in Germany caused by microbiologically induced corrosion—I. Description of the problem. *Werkstoffe und Korrosion* 43, 56–62.

Fleischer, M. (1980). Glossary of mineral species, Mineralogical record, Tucson, AZ.

Frimmel, F. H., Hopp, W. (1986). Stability spectra for the description of copper-humic complexes. A fluorescence quench study. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 325, 68-72.

Frimmel, H. (1998). Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, 35, 201-216.

Geesey G. G., Bremer P. J., Fischer W. R., Wagner D., Keevil C. W., Walker J., Chamberlain A. H. L., Angell P. (1994). Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems, *Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems* (G. G. Geesey, Z. Lewandowski, and H.-C. Flemming, editors). CRC Press, Boca Raton, Fla.

Geology Project, (1996). Copper University of Nevada, home page: www.unr.edu/sb204/geology/copper2.html.

Gramss, G., Ziegenhagen, D., Sorge, S. (1999). Degradation of Soil Humic Extract by Wood- and Soil-Associated Fungi, Bacteria, and Commercial Enzymes, *Microbial Ecology*, 37, 140–151.

Gu, B., Scmitt J., Chen Z., Liang L., McCarthy J. F. (1994). Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models, *Environmental Science Technology*, 28, 38-46.

Guan, X. H., Chen, G. H., Shang, C. (2006). Combining kinetic investigation with surface spectroscopic examination to study the role of aromatic carboxyl groups in NOM adsorption by aluminum hydroxide, *Journal of Colloid and Interface Science* 301, 419–427.

Harju, T., Holm, R. (1992). Resistance of Copper Tubes to Pitting Corrosion of Type 1 and Cuprosolvency. *Proc. 12th Scandanavian Corrosion Congress & Eurocorr '92*, Dipoli, Espoo, Finland, May 31-June 4.

Hayes, M. H. B., Malcolm, R. L. (2001). Considerations of compositions and of aspects of the structures of humic substances, Section 1 Chapter 1, Composition and structure in *Humic Substances and Chemical Contaminants*,: Proceedings of a Workshop and Symposium Cosponsored by the International Humic Substances Society, C. E. Clapp, M. H. B. Hayes, N. Senesi, and P. R. Bloom (eds).

Heidmann, I. (2004). Influence of fulvic acid on ion binding and colloidal stability of kaolinite particles, A dissertation submitted to the Swiss Federal Institute of Technology Zürich for the Degree of Doctor of Natural Sciences.

Hertkorn, N., Claus, H., Schmitt- Kopplin, P., Perdue, E. M., Filip, Z. (2002). Utilization and transformation of aquatic humic substances by autochthonous microorganisms, *Environmental Science Technology*, 36, 4334-4345.

Hidmi, L., Edwards, M. (1999). Rol of temperature and pH in $\text{Cu}(\text{OH})_2$ solubillity. *Environmental Science and Technology*. Vol. 33, 2607-2610.

Hirose, K. (1990). Chemical Speciation of Trace Metals in Seawater: Implication of Particulate Trace Metals, *Marine Chemistry* 28 267-274.

Ho Y. S., McKay G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Transaction IchemE*, 76, part B, 332-340.

Holm, T. R. (1990). Copper Complexation by Natural Organic matter in Contaminated and Uncontaminated Ground Water., *Chemical Speciation and Bioavailability*, (2), pág 63-76.

Holm, T. (2002). Effects of CO_3^{2-} /bicarbonate, Si, and PO_4^{3-} on arsenic sorption to HFO. *Journal AWWA*, 94, 4, 174-181.

Holmstrom, H., Swedling, E. (1997). Influence of natural organic matter (NOM) on copper corrosion in tap water systems, *Vatten*, 53, 191-196.

Hong, P. K., Macauley, Ying-Ying (1998). Corrosion and leaching of copper tubing exposed to chlorinated drinking water. *Journal of Water, Air, Soil Pollution*, Vol. 108, Num. 3-4, p. 457-471.

Hongve, D., Andruchow, E. (1995). Cuprosolvency in Soft Drinking Water Controlled by Alkalinity and pH. Internal corrosion in water distribution System. Proceedings from an International Workshop and Seminar at Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden. May 22-24., 197-205.

Illes E, Tombacz, E. (2004). The role of variable surface charge and surface complexation in the adsorption of humic acid on magnetite. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 230: 99–109.

Inskeep, W. P., Bloom, P. R. (1986b). Kinetics of calcite precipitation in the presence of water-soluble organic ligands, *Soil Science Society of America Journal*. 50 1167–1172.

Ives, D. J., Rawson A. E. (1962a) Copper Corrosion I. Thermodynamic aspects. *Journal of Electrochemical Society*. Vol. 109, N° 6, 447-451.

Ives, D. J., Rawson A. E. (1962b) Copper Corrosion III. Electrochemical Theory of General Corrosion. *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 109, N° 6, 458.

Ives, D. J., Rawson A. E. (1962c) Copper Corrosion IV. The Effects of Saline Additions. *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 109, N° 6, 462.

Ives, D. J., Rawson A. E. (1962d) Copper Corrosion II Kinetic Studies. *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 109, N° 6, 452.

Jardine, P. M., Weber, N. L., McCarthy, J. F. (1989). Soil Science Society American Journal, 53 (5), 1378.-1385.

Jones, M. N., Bryan, N. D. (1998). Colloidal properties of humic substances, *Advances in Colloid and Interface Science*, 78, 1-48.

Kaiser, K., Zech, W. (1997). Competitive sorption of dissolved organic matter fractions to soils and related mineral phases, *Soil Science Society American Journal*, 61, 64-69.

Kolehmainen, R. E., Kortelainen, N. M., Langwaldt, J. H., Puhakka, J. A. (2009). Biodegradation of Natural Organic Matter in Long-Term, Continuous-Flow Experiments Simulating Artificial Ground Water Recharge for Drinking Water Production. *Journal of Environmental Quality*, 38,44-52.

Kontchou, C. Y., Blondeau, R. (1992). Biodegradation of soil humic acids by *Streptomyces viridosporus*, *Canadian Journal Microbiology*, 38, 203-208.

Korshin, G. V., Li, C. W., Benjamin, M. M. (1997). Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a consistent theory, *Water Research*, 31, 1787-1795.

Korshin, G. V., Ferguson, J. F. Perry, S. A. L. (1996). Influence of NOM on copper corrosion, *Journal of American Water Works Association*, 88 (7), 36–47.

Korshin, G. V. (2007). Comunicación personal mediante correo electrónico.

Kristiansen, H. (1977). Corrosion of copper by water of various temperatures and carbon dioxide contents, *Werkstoffe und Korrosion*, 28, 743-748.

Kristiansen, H. (1982). Corrosion and corrosion prevention in distribution system, Norwegian institute for water research. *Vatten*, 38, 181-188.

Kvech, S., Edwards, M. (2001). Role of Aluminosilicate Deposits in Lead and Copper Corrosion, , *Journal AWWA*, Volume 93 Issue 11, pp. 104-112.

Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. 591. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*. 24 1–39.

Lagos, G. E, Reveco, F. (1997). Human exposure model for copper in drinking water in the city of Santiago, Chile. Edited by G. E. Lagos and R. Badilla- Ohlbaum, published by the Catholic University of Chile and by the Center for Mining and Metallurgical Research, CIMM, Santiago, Chile, 237-252.

Lagos, G. E. Maggi, L. C., Peters, D., Reveco, F. (1999). Model for estimation of human exposure to copper in drinking water. *The Science of the Total Environment*, 239, 1-3, 49-70.

Lagos, G. (2001a). Corrosion of Copper Plumbing Tubes and the Liberation of Copper By-Products to Drinking Water: A Literature Summary. International Copper Association. International Copper Association Environmental Program. New York.

Lagos, G., Cuadrado, C., Letelier, M. V. (2001b). Aging of Copper pipes by Drinking Water. *Journal of AWWA*, 93, 11, 94-103.

Langmuir, I. (1916). *The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids*, *Journal American Chemical Society*. 38, 2221–2295.

Letelier, V., Lagos, G. Reyes (2008). A. Chemical characterization of blue stains in domestic fixtures in contact with drinking water, *Environmental Monitoring and Assessment*, 139, , 307-315.

Levine, I. N. (2002). *Physical Chemistry*, McGraw Hill Inc USA.

Li, S., Ni, L., Sun, C., Wang, L. (2004). Influence of organic matter on orthophosphate corrosion inhibition for copper pipe in soft water. *Corrosion Science*. 46, 137–145.

Liang, L., Morgan, J. J. (1990). Chemical aspects of iron oxide coagulation in water, laboratory studies and implications for natural systems. *Aquatic Science*, 52:32-55.

Lin, Y. P., Singer, P. C., Aiken, G. R. (2005). Inhibition of calcite precipitation by natural organic materials: kinetics, mechanism and thermodynamics. *Environ. Science. Technology*. 39, 17, 6420–6428.

Linder, M., Taxén, C. (2002). Copper in tap waters. Literature study and equilibrium calculations. KI-report 2002:1E. Swedish Corrosion Institute, Stockholm.

Lucey, V. F. (1972). Developments leading to the present understanding of the mechanism of pitting corrosion of copper. *Br. Corrosion Journal*, 7, 36-41.

Lytle, D. A., Schock, M. R. (1997). Impact of Stagnation Time on the Dissolution of Metal from Plumbing Materials. Proceedings of the American Water Works Association (AWWA) Annual Conference. 15 al 19 de Junio de 1997, Atlanta, Georgia.

Mattsson E., Fredriksson, A.-M. (1968). Pitting corrosion in copper tubes- Causes and countermeasures. Br. Corros. J. 3, 246-257.

Mattson, E. (1988). Counteraction of pitting in copper water pipes - causes and countermeasures. Werkstoffe und Korrosion, 39, 499-503.

Mayer, S. T., Muller, R. H. (1992). An In Situ Raman Spectroscopy Study of the Anodic Oxidation of Copper in Alkaline Media, Journal Electrochemical. Society, 139, 2, 426.

McKnight, D. M., Bencala, K. E. G., Zellweger, W., Aiken, G. R., Feder, G. L., Thorn K.A. (1992). Sorption of dissolved organic carbon by hydrous aluminum and iron oxides occurring at the confluence of Deer Creek with the Snake River, Summit county, Colorado, Environmental Science and Technology. 26, 1388–1396.

McKnight, D. M., Wershaw, R. L. (1994). Complexation of copper by fulvic acid from Suwannee River-effect of counter-ion concentration . In: Averett RC, Leenheer J. A., McKnight D. M., Thorn K. A., editors. Humic substances in the Suwannee River, Georgia: interactions, properties, and proposed structures, USGS Water-supply Paper 2373, 33-44.

Meier, M., Namjesnik-Dejanovic, K., Maurice, P.A., Chin, Y.-P., Aiken, G. R. (1999). Fractionation of aquatic natural organic matter upon sorption to goethite and kaolinite, Chemical Geology, 157, 275-284.

Merkel, T., Groß, H.-J., Werner, W., Dahlke, T., Reicherter, S., Beuchle, G., Eberle, S. (2002). Copper Corrosion by-product Release in Long-term Stagnation Experiments. Water Research, 36, 1547-1555.

Merkel, T., Groß, H-J., Beuchle, G., Werner, W., Detscher, E., Eberle, S. H. (2002). Influence of corrosion scales on copper corrosion by-product release, *Water science Technology: Water Supply*, 2, 4, 119-128.

Merkel, T., Pehkonen, S. (2006). General corrosion of copper in domestic drinking water installations: scientific background and mechanistic understanding. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 41, 1.

Mesmer, R. E., Baes, C. F. (1986). *The Hydrolysis of Cations*. Robert E. Krieger Publishing Company, Inc., 26-72.

Motheo, A. J., Pinhedo, L. (2000). Electrochemical degradation of humic acid, *The Science and the Total Environment*, 256, 67-76.

Moussavi, G., Talebi, S. , Farrokhi, M., Mojtabaee, S. (2011). The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 171, 3, 15, 1159-1169.

Murphy, E. M., Zachara, J. M., Smith, S. C. , Phillips, J. (1992). The sorption of humic acids to mineral surfaces and their role in contaminant binding, *Science of the Total Environment* 117/118, 413-424.

Namjesnik-Dejanovic, K., Maurice, P. A., Aiken, G. R., Cabaniss, S., Chin, Y.-P., Pullin, M.J. (2000). Adsorption and fractionation of a muck fulvic acid on kaolinite and goethite at pH 3.7, 6, and 8, *Soil Science*, 165, 545-559.

Nielsen, A. E. (1981). Theory of the Electrolyte Crystal Growth. The Parabolic Rate Law, *Pure Appl. Chem.* 53, 2025-2039.

Nishikata, A. (1990). Passivation and Its Stability on Copper in Alkaline Solutions containing Carbonate and Chloride Ions". Corros. Sci., 31, 287.

Noroozi, B., Sorial, G. A., Bahrami, H., Arami, M. (2007). Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent—silkworm pupa, Journal of Hazardous Materials 139, pp. 167–174.

Palit, A., Pehkonen, F. (2000). Copper Corrosion in Distribution Systems: evaluation of a homogeneous Cu_2O film and natural corrosion scale as corrosion inhibitors. Corrosion Science, Vol. 42, pp 1801-1822.

Pavissich, J. P., Vargas, I. T., González, B., Pastén, P. A., Pizarro, G. E. (2010). Culture dependent and independent analyses of bacterial communities involved in copper plumbing corrosion. Journal of Applied Microbiology, 109, 771-782

Perdue, E. M. (1985). Acidic functional groups of humic substances, in: G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, P. MacCarthy (Eds.), Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation and Characterization, Wiley Interscience, New York, , pp. 493-532.

Perdue, E. M. (2001). Modeling concepts in metal-humic complexation, , Section 3, Chapter 16, Interaction with metals in Humic substances and chemical contaminants, 305-316.

Perminova I. V., Frimmel F. H., Kudryavtsev A. V., Kulikova N. A., Abbt - Braun G., Hesse S., Petrosyan V. (2003). Molecular Weight Characteristics of Humic Substances from Different Environments As Determined by Size Exclusion Chromatography and Their Statistical Evaluation, Environmental Science Technology, 37, 2477-2485.

Peters, D. C. (1999). Modelo de Solubilidad de Cobre en Cañerías de agua potable de Santiago de Chile. Tesis de Magister, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile.

Pizarro, F., Araya, M., Vásquez, M., Lagos, G., Olivares, M., Méndez, M. A., Leyton, B., Reyes, A., Letelier, V., Uauy, R. (2007). Case study of complaints on drinking water quality: relationship to copper content?". *Biological Trace Element Research*, 116, 131-146.

Pourbaix, M. (1973). The electrochemical basis for localized corrosion, *Localized Corrosion*, NACE,

Powers, K.A. (2000). Aging and Copper Corrosion By-Product Release: Role of Common Anions, Impact of Silica and Chlorine, and Mitigating Release in New Pipe, Thesis, Master of Engineering

Puigdomenech, C., Taxen, C., (2000). Thermodynamic data for copper. Implications for the corrosion of copper under repository conditions, *Swedish Nuclear Fuel and Waste Management*.

Reddy, M. (1978). Kinetic inhibition of calcium carbonate formation by wastewater constituents. In *Chemistry of Wastewater Technology*, A. J. Rubin (ed), Ann Arbor Science, pp. 31–58.

Reddy, M. M., Hoch, A.R. (2001). Calcite crystal growth rate inhibition by polycarboxylic acids: *Journal of Colloid and Interface Science*, 235, 2, 365-370.

Rehring, J. P., Edwards, M. (1996). Copper corrosion in potable water systems: Impacts of natural organic matter and water treatment processes, *Corrosion*, 52, 307-317.

Reiber, S. H. (1989). Copper Plumbing Surfaces: An electrochemical study, *Journal AWWA, Research and Technology*, 114-122.

Reyes, A., Letelier, V., de la Iglesia, R., González, B., Lagos, G. (2007). Microbiologically induced corrosion of copper pipes in low pH water, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 61, 135-141.

Rushing, J. C., Edwards, M. (2004). Effect of aluminium solids and chlorine on cold water pitting of copper *Corrosion Science*, 46, 12, December, p3069-3088.

Salman, M., El-Eswed, B., Khalili, F. (2007). Adsorption of humic acid on bentonite. *Applied Clay Science*, 38, 1-2, 51-56.

Sarin, P, Snoeyink VL, Bebee, J, Jim, K. K, Beckett, M. A, Kriven WM, Clement JA. (2004). Iron release from corroded iron pipes in drinking water distribution systems: effect of dissolved oxygen. *Water Research*, 38, 1259–1269.

Scaife, R. M. (1957). The solubility of malachite. *Can. J. Chem.*, 35, 1332–1340.

Schecher, W. S., Mcavoy D. C. (2001). MINEQL+. A Chemical Equilibrium Program for PCs. Version 4.03 for Windows. User's Manual. Environmental Research Software, Hallowell, ME, USA.

Schindler, P. W. (1967). Heterogeneous Equilibria Involving Oxides, Hydroxides, Carbonates and Hydroxide Carbonates. In *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*. Adv. Chem. Ser., No 67, American Chemical Society, Washington DC.

Schock, M. R., Lytle, D. A., Clement, J. A. (1995). Effect of pH, DIC, Orthophosphate and Sulphate on Drinking Water Cuprosolvency. EPA/600/R-95/085. U.S.E.P.A.

Schmitt-Kopplin, P. (2004). Interpreting capillary electrophoresis - electrospray ionization/mass spectrometry (CZE-ESI/MS) of Suwannee river natural organic matter (NOM), In: Humic Substances: Nature's Most Versatile Materials, Proceedings of the International Humic Substances Society 20th Anniversary Conference, Boston, U.S.A, 9 30.

Sharma, V. K., Millero, F. J. (1988). Oxidation of Copper(I) in Seawater. *Environ Sci. Technol.*, 22, 768-771.

Shoesmith, D. W., Lee, W. (1977). The Dissolution of Cupric Hydroxide Films From Copper Surfaces, *Electrochem. Acta*, 22, 1411.

Singh, I., Mavinic, D. S. (1991). Significance of building and plumbing specifics on trace metal concentration in drinking water, *Can J Civ Eng*, 18, 893–903.

Slaats P. G. G., Brink H., van den Hoven T. J. J. (2001). Copper corrosion in the Netherlands, *Water science Technology: Water Supply*, 1, 3, 75-82.

Steeffel, C., van Cappellen, P. (1990). A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: The role of nucleation, precursors, and Ostwald ripening. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 2657-2677.

Stella, R., Ganzerli-Valentini, M. J. (1979). Copper ion-selective electrode for determination of inorganic copper species in fresh waters *Anal. Chem.*, 51, 2148–2151.

Stevenson, F. J. (1994). *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*, 2th ed, John Willey and Sons, New York, 496 pp.

Stoilova, D., Koleva, V., Vassileva, V. (2002). Infrared study of some synthetic phases of malachite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$)-hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$) series, *Spectrochimica Acta Part A*, 58, 2051-2059.

Stone, A., Spyridakis, D., Benjamin, M., Ferguson, J., Reiber, S., Osterhus, S. (1987). The effects of short-term changes in water quality on copper and zinc corrosion rates, *J Am Water Works Assoc* 79, 75–82.

Stumm, W. S., Morgan, J. J. (1996) *Aquatic Chemistry - Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. John Wiley & Sons, Inc., New York (tercera edición).

Süsse, P. (1967). Verfeinerung der Kristallstruktur des Malachits, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. *Acta Crystallographica*. 22, 1, 146–151.

Suzuki, Y., Akahoshi, H. (1989). The Formation of Copper Hydroxide on Copper in Alkaline Solution. 57, 10, 983 .

Symes J. L. and Kester D. R. (1985). Copper(II) interaction with carbonate species based on malachite solubility in perchlorate medium at the ionic strength of seawater. *Marine Chem.*, 16, 189-211.

Tanaka, H., Yamane, M. (1992). Preparation and thermal analysis of synthetic malachite $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 38, 4, 627-633.

Taxén, C., Letelier, M. V., Lagos, G. (2010) Model for estimation of copper release to drinking water from copper pipes, trabajo enviado a la revista *Corrosio Science*.

Thomas J. G. N. and Tiller A. K. (1972). Formation and breakdown of surface films on copper in sodium hydrogen carbonate and sodium chloride solutions. I. Effects of anion concentrations. *British Corrosion Journal*, 7, 256-263.

Tipping, E. (1981b). The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 45 191–199.

Tipping, E. WHAM- (1994). A, chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site electrostatic model of ion-binding by humic substances, *Computers & Geoscience*, 20, 6, 973-1023.

USEPA (1991). Methods For the Determination of Metal in Environmental Samples. U.S. Environmental Protection Agency, Environmental System Laboratory, Office of Research and Development, Cincinnati, OH. EPA 600-4-91-010. El documento usado fue revisado en 1994, revisión 5.4.

van Geen, A., Robertson, A. P., Leckie, J. O. (1994). Complexation of carbonate species at the goethite surface: implications for adsorption of metal ions in natural waters, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, pp. 2073–2086.

van den Hoven, T. J. J., Brink, H., Slaats N. (1995). Internal corrosion in water distribution System. Copper Corrosion and the Environmental Consequences. Proceedings from an International Workshop and Seminar at Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden.

van de Weerd, H., van Riemsdijk, W. H. (2002). Modeling transport of a mixture of natural organic molecules: Effects of dynamic competitive sorption from particle to aquifer scale. *Water Resources Research*, 38, 8, 1158.

Vargas, I. T., Alsina, M. A., Pastén, P. A., Pizarro, G. E. (2009). Influence of solid corrosion by-products on the consumption of dissolved oxygen in copper pipes. *Corrosion Science*, May, 51, 5, 1030-1037.

Vargas, I. T., Pastén P.A. and Pizarro G.E. (2010). Empirical model for dissolved oxygen depletion during corrosion of drinking water copper pipes. *Corrosion Science*, 52, 2250-2257

Wang, Z. L., Kong, X. Y., Wen, X., Yang, S. (2003). *J. Phys. Chem. B.*, 107, 8275.

Wang, S., Zhu, Z. H. (2007). Humic acid adsorption on fly ash and its derived unburned carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 315, 1, 41-46

Wan Ngah, W. S., Fatinathana, S., Yosopa, N. A. (2011). Isotherm and kinetic studies on the adsorption of humic acid onto chitosan-H₂SO₄ beads. *Desalination*, 272, 1-3, 293-300.

Webster B. J., Wells D. B., Bremer P. J., (1996). *Corrosion /96*. Paper no. 294, 13 pp, Houston, TX: NACE.

Wen, B., Zhang, J. J., Zhang, S. Z., Shan, X. Q., Khan, S. U., Xing, B. X. (2007). Phenanthrene sorption to soil humic acid and different humin fractions. *Environ Sci Technol* 41, 9, 3165–3171.

Werner, W. (1992). Untersuchungen zum Mechanismus der Flächenkorrosion in Trinkwasserleitungen aus Kupfer., Dissertation, Karlsruhe.

Werner, W. (1995). Internal corrosion in water distribution System. Uniform Copper Corrosion. Proceedings from an International Workshop and Seminar at Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden.

Wershaw, R. L., Leenheer, J. A., Kennedy, K. R., Noyes T. I. (1996). Use of ¹³C NMR and FTIR for elucidation of degradation pathways during natural litter decomposition and composting. I. Early stage leaf degradation, *Soil Science*, 161, 667-679.

World Health Organization (1998). Guidelines for drinking-water quality, segunda edición, WHO/EOS/98-1.

Yamauchi, S., et al. (1982). Dissolution of Copper from Copper Water Tubes and New Copper Alloys Showing Anit-Cuprosolvency. Proc. International Symposium on Corrosion of Copper and Copper Alloys in Buildings, Tokyo, Japan.

Zhang, X., Bai, R. (2003). Mechanisms and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan-coated granules. Journal Colloids Interface Science, 264, 1, 30-38.

Zhou, J. L., Banksa, C. J. (1993). Mechanism of humic acid colour removal from natural waters by fungal biomass biosorption. Chemosphere , 27, 4, 607-620.

Zigan, F., Joswig, W., Schuster, H. D., Mason S. A. (1977). Verfeinerung der Struktur von Malachit, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, durch Neutronenbeugung. Kristallogr., 145, 412.

ANEXOS

ANEXO A

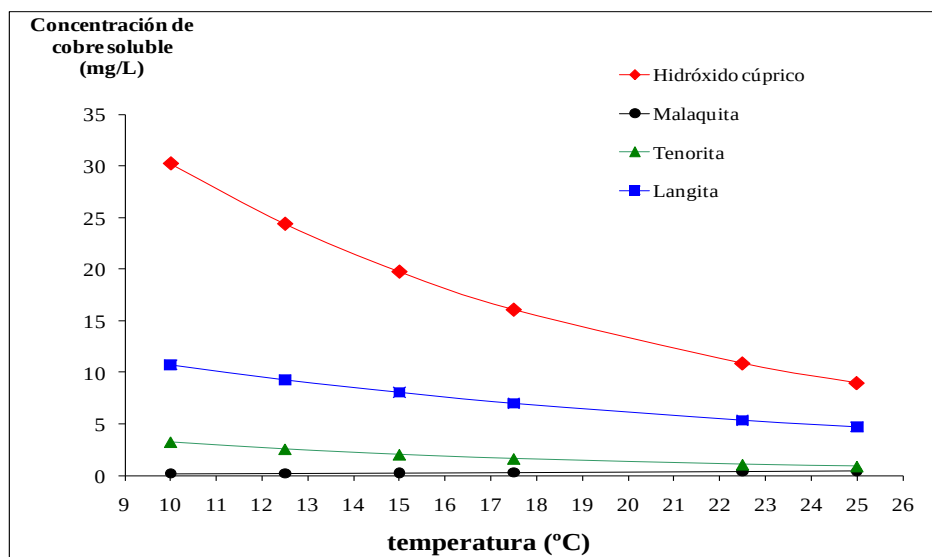


Figura A1: Simulación termodinámica para determinar el efecto de la temperatura sobre la concentración de cobre soluble suponiendo que diferentes compuestos de cobre controlan la solubilidad del cobre en el sistema

ANEXO B**Tabla B1: Distribución de carbono según ^{13}C NMR y contenido de grupos funcionales de estándares IHSS**

Muestra	Carbonilo	Carboxilo	Aromático	Alifático	Carboxilos	Fenólicos
AH	6	15	31	29	9.13	3.72
AF	5	17	22	35	11.17	2.84

ANEXO C

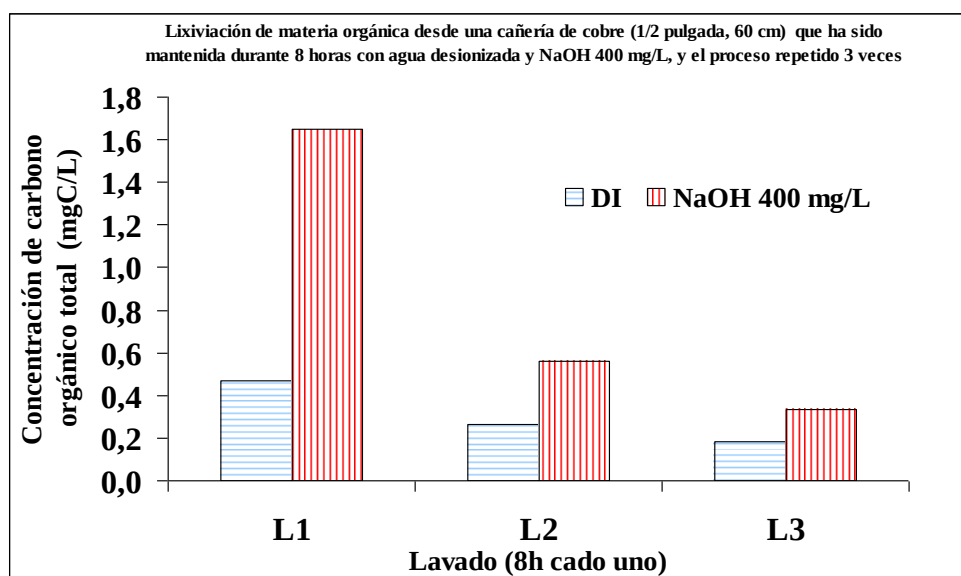


Figura C1: Diferentes tipos de lavados de cañerías de cobre antes de ser utilizadas en experimentos estáticos.

En la Figura C2 se muestra la complejación orgánica predicha por WHAM 6 para agua potable que contiene 6 mg/L de MON (pH 7.3, alcalinidad 571 mg/L de CaCO_3 , calcio 120 mg/L, sulfatos 52.5 mg/L, cloruros 34.2 mg/L). De acuerdo a WHAM 6, el porcentaje de cobre complejado con materia orgánica es alta, sólo para bajas concentraciones de cobre soluble (menores que 25 $\mu\text{g/L}$). A concentraciones de cobre mayores que este valor, la complejación orgánica disminuye notoriamente.

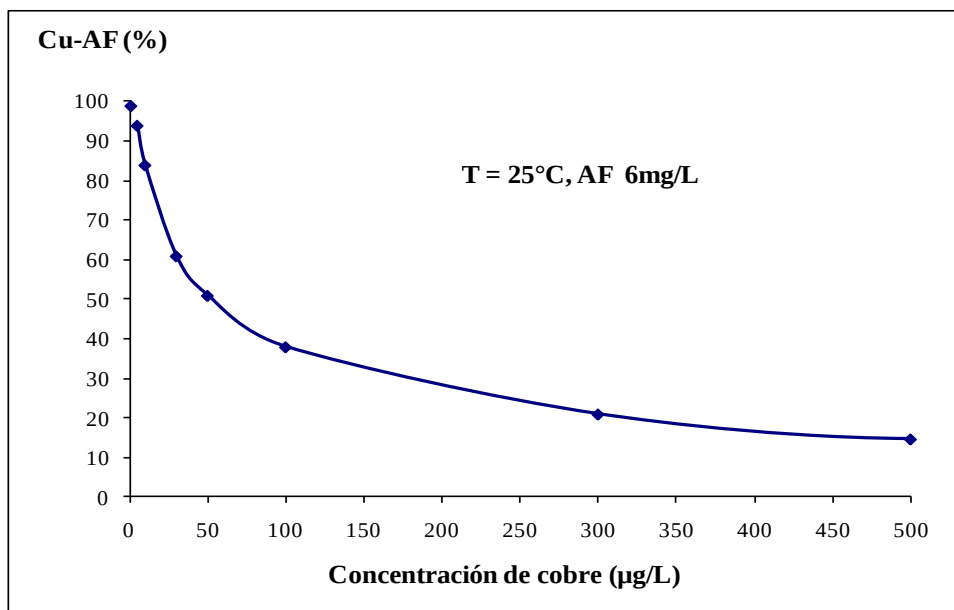


Figura C2: Porcentaje de cobre complejoado orgánicamente en función del cobre soluble añadido. Los cálculos fueron hechos con el software WHAM VI.

ANEXO D

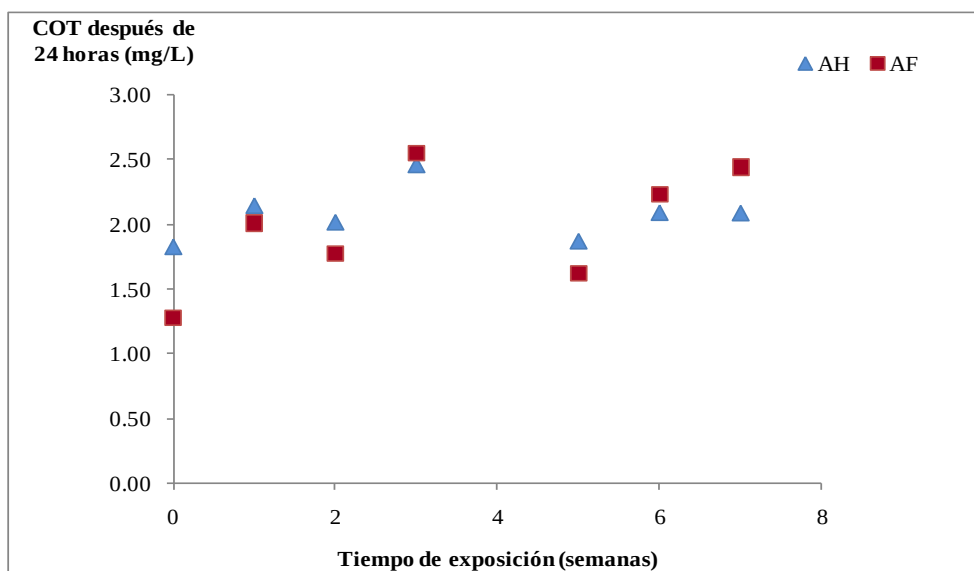


Figura D1: Efecto del período de exposición sobre la concentración de COT

ANEXO E

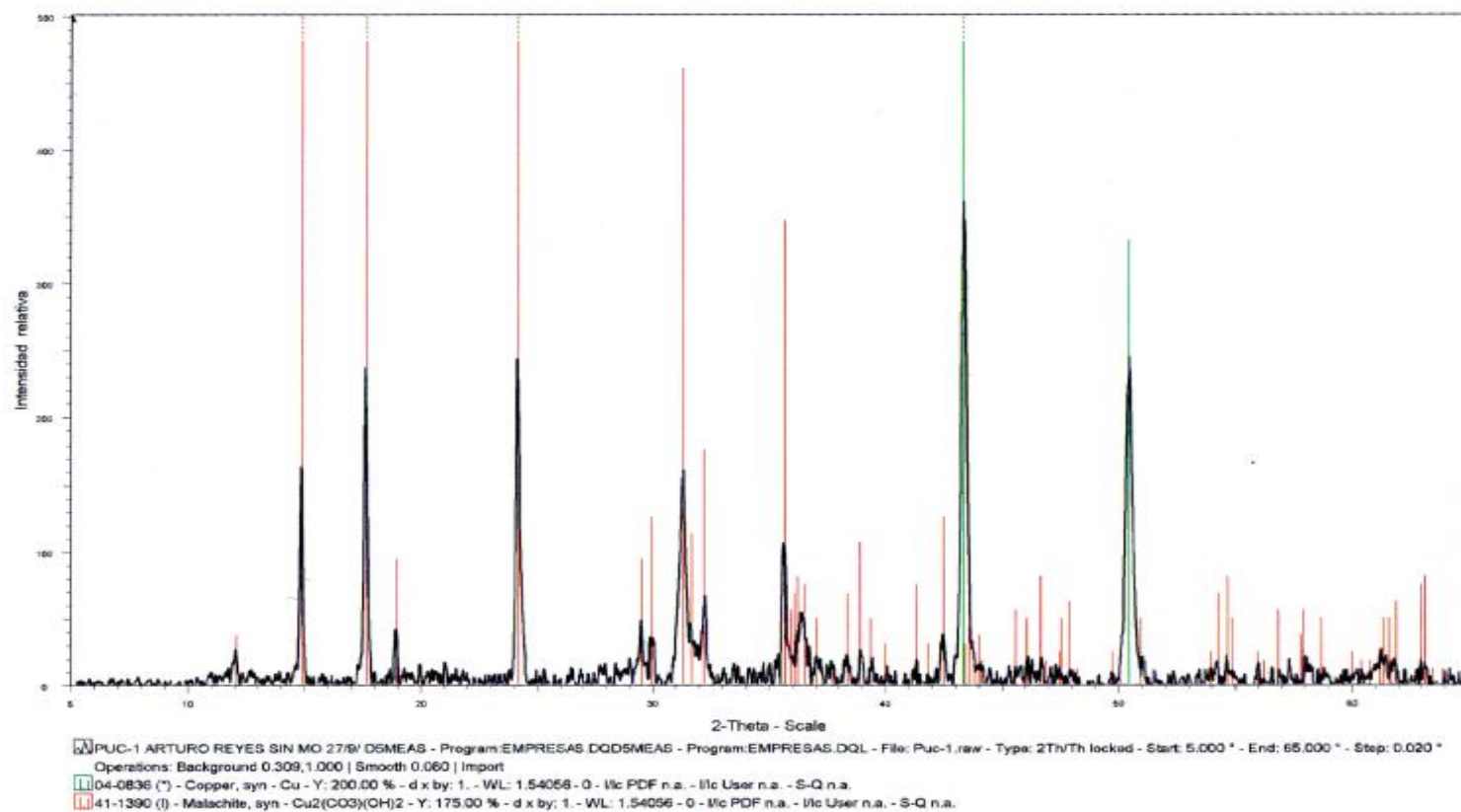


Figura E-1: Difractograma para muestra de cañería de cobre expuesta al agua potable sintética sin materia orgánica

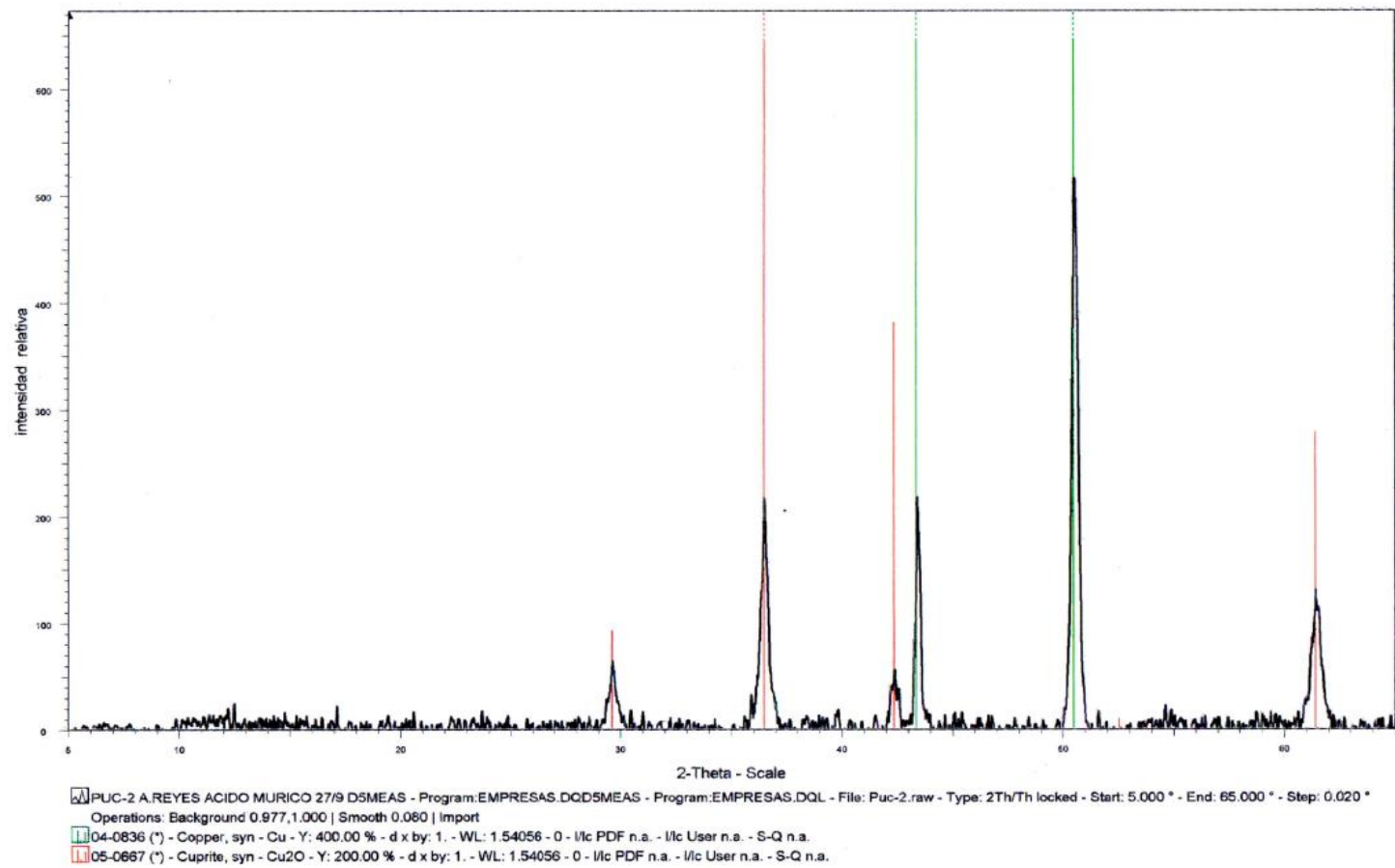


Figura E-2: Difractograma para muestra de cañería de cobre expuesta al agua potable sintética dosificada con los AH (3 mg/L)

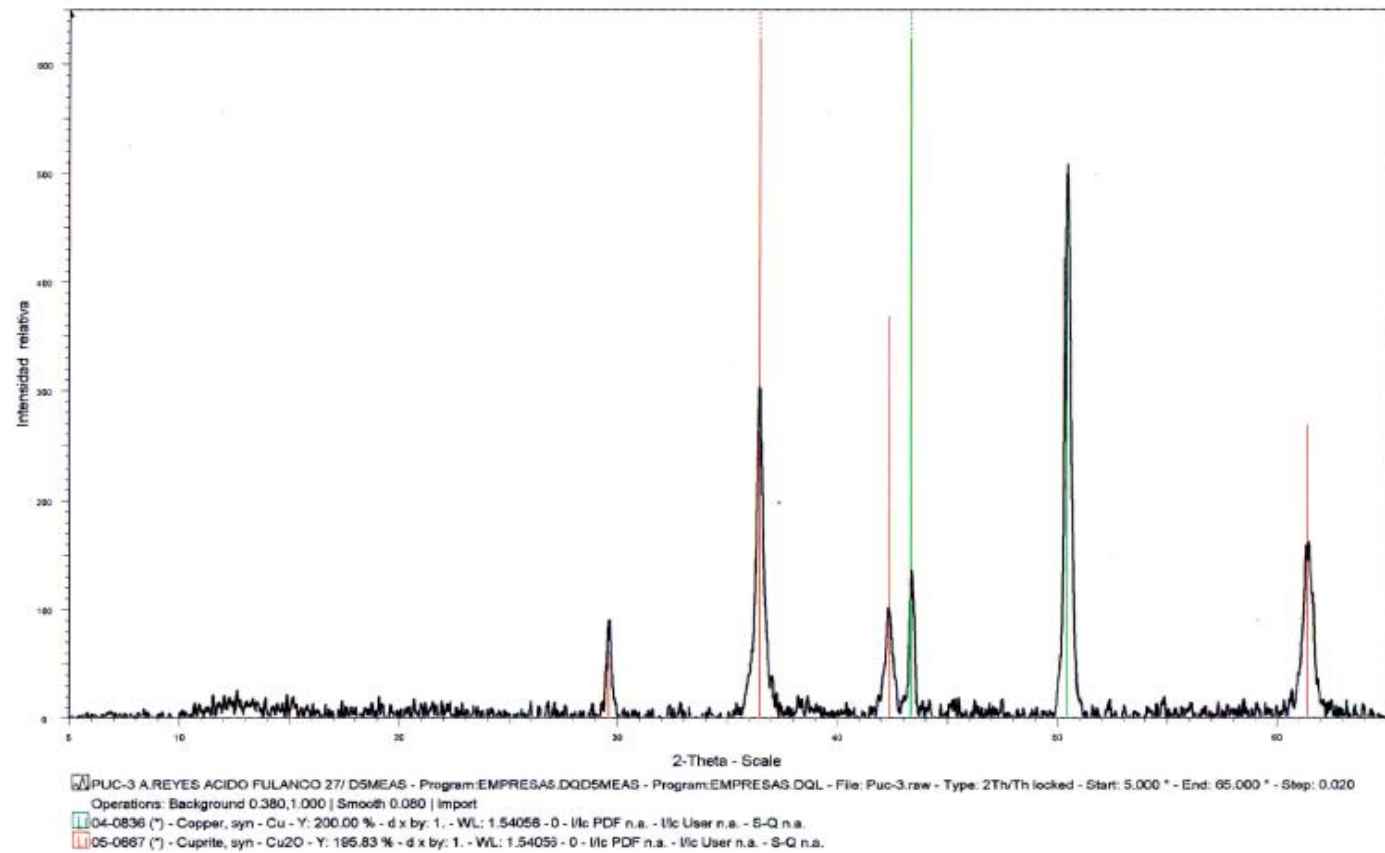


Figura E-3: Difractograma para muestra de cañería de cobre expuesta al agua potable sintética dosificada con los AF (3 mg/L)

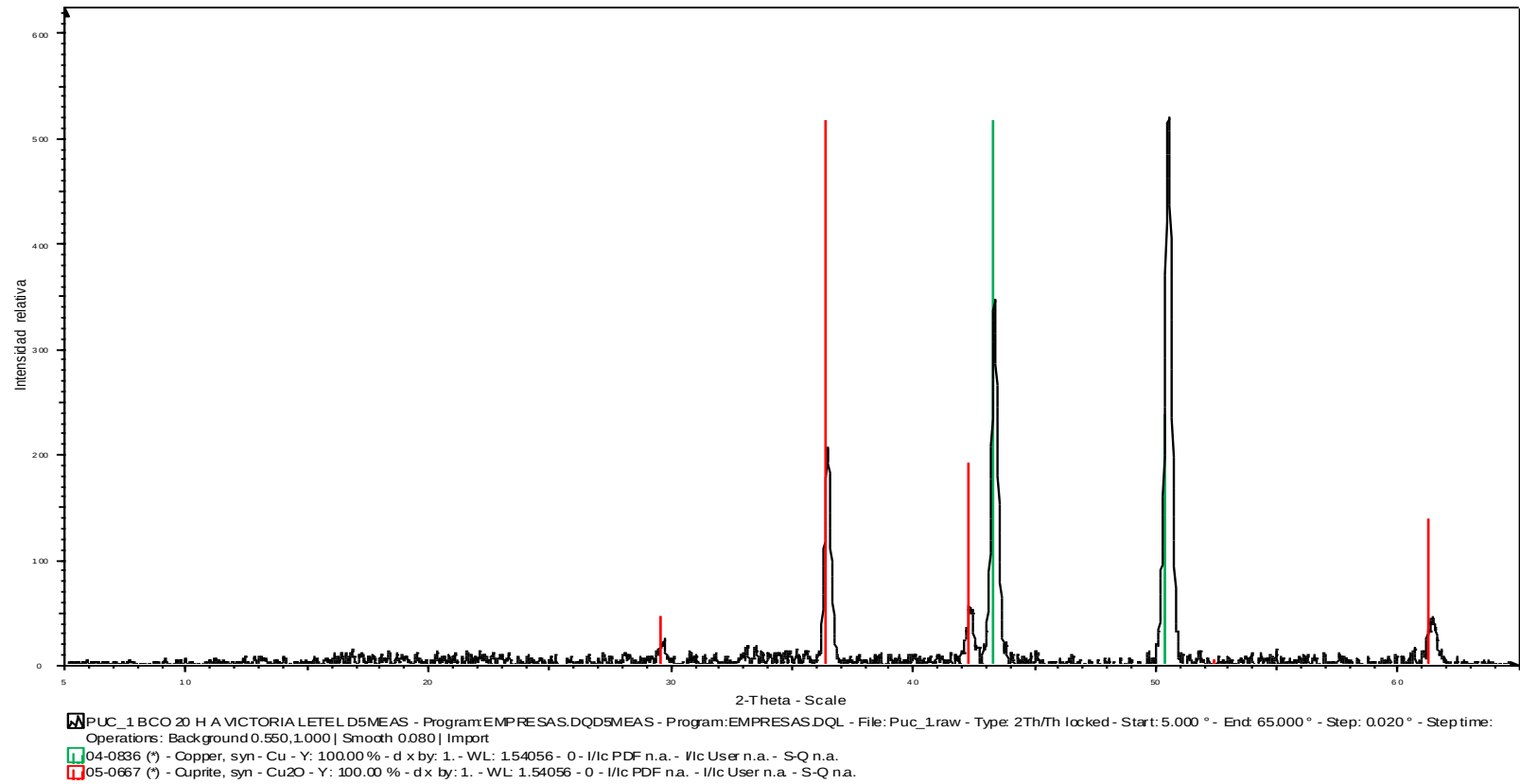


Figura E-4: Difractograma para lámina de cobre expuesta al agua potable sintética sin materia orgánica durante 20 horas.

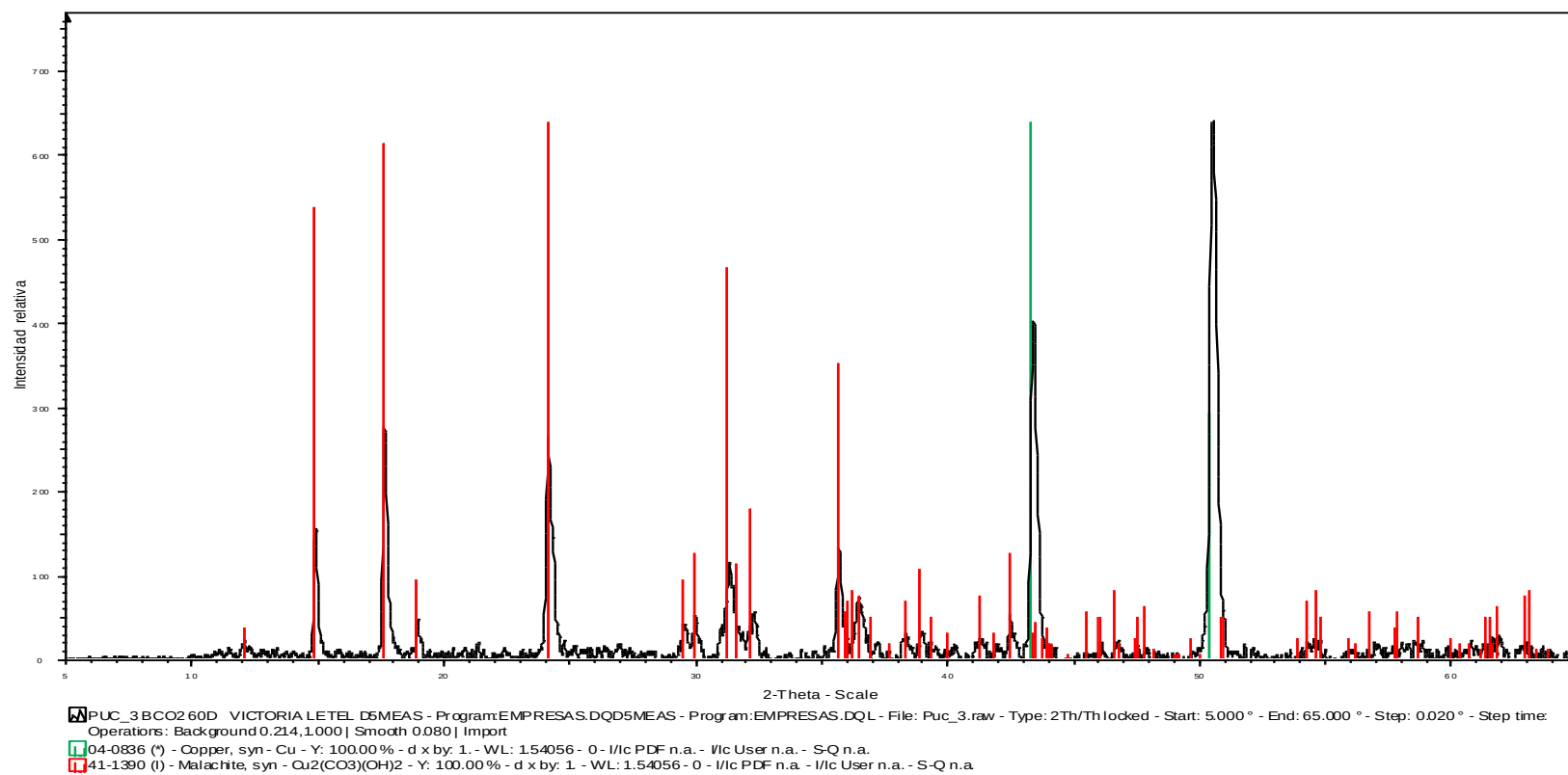


Figura E-5: Difractograma para lámina de cobre expuesta al agua potable sintética sin materia orgánica durante 5 meses.

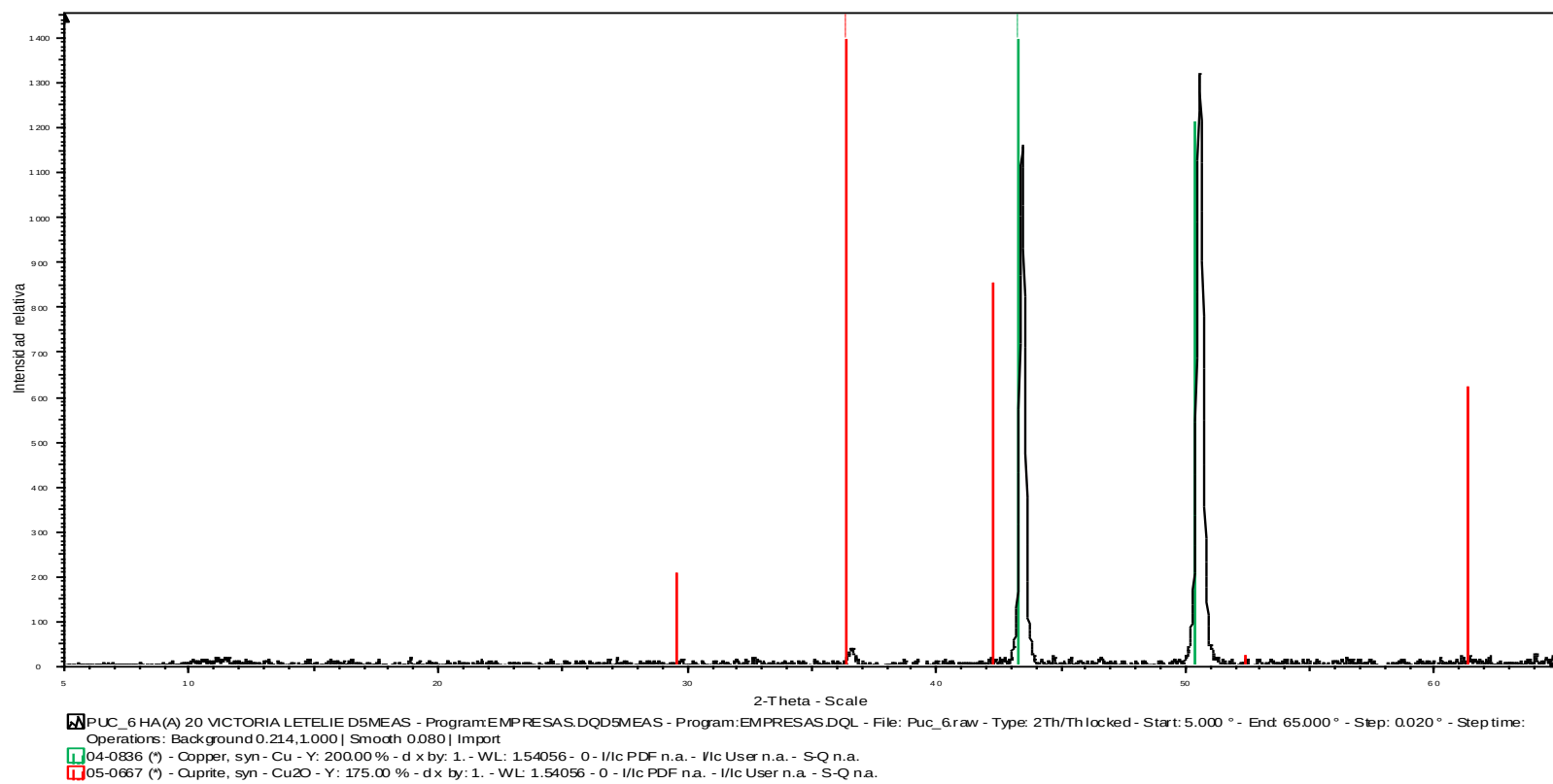


Figura E-6: Difractograma para lámina de cobre expuesta al agua potable sintética dosificada con los AH durante 20 horas.

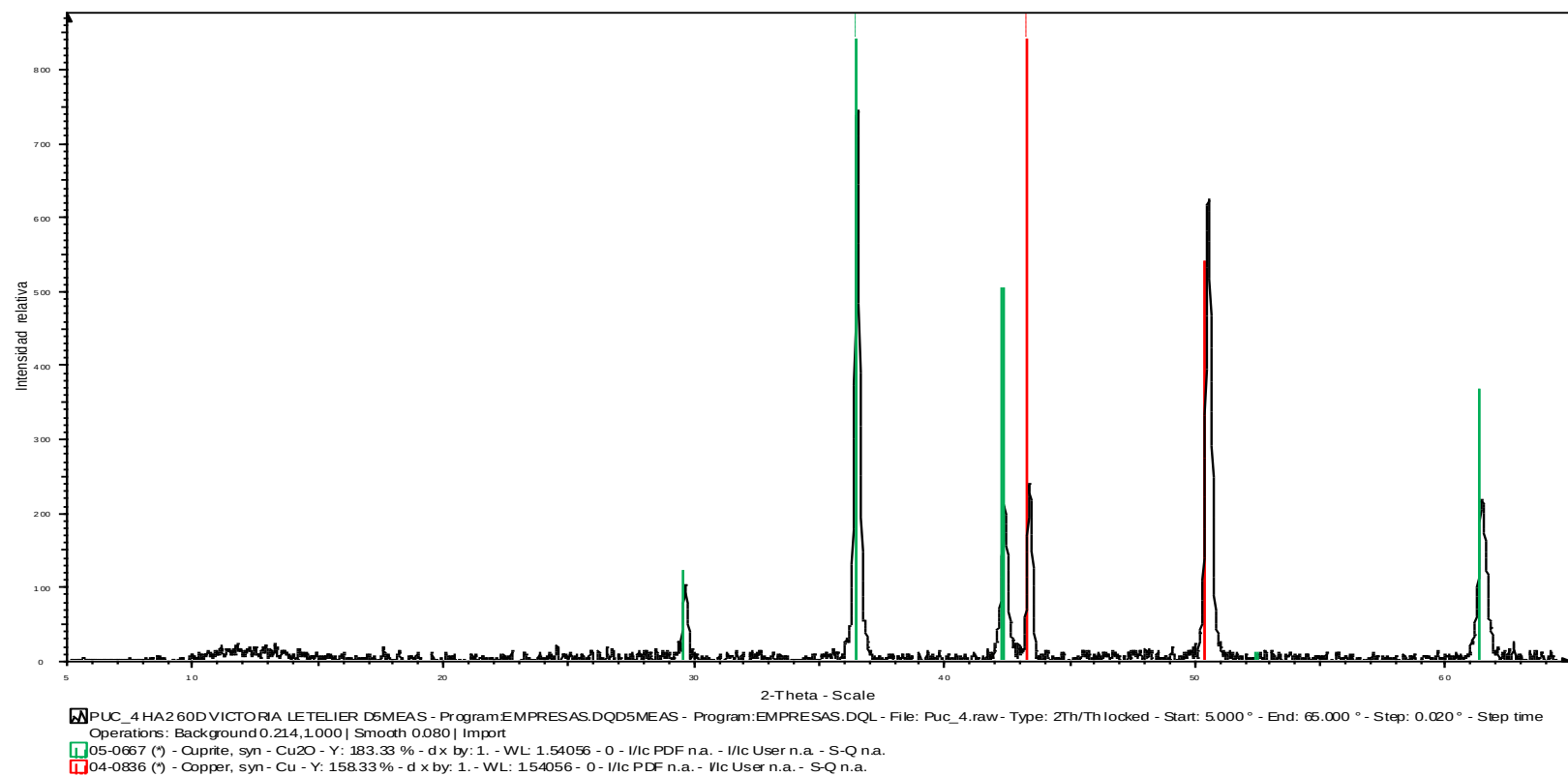


Figura E-7: Difractograma para muestra de cañería de cobre expuesta al agua potable sintética dosificada con los AH durante 5 meses

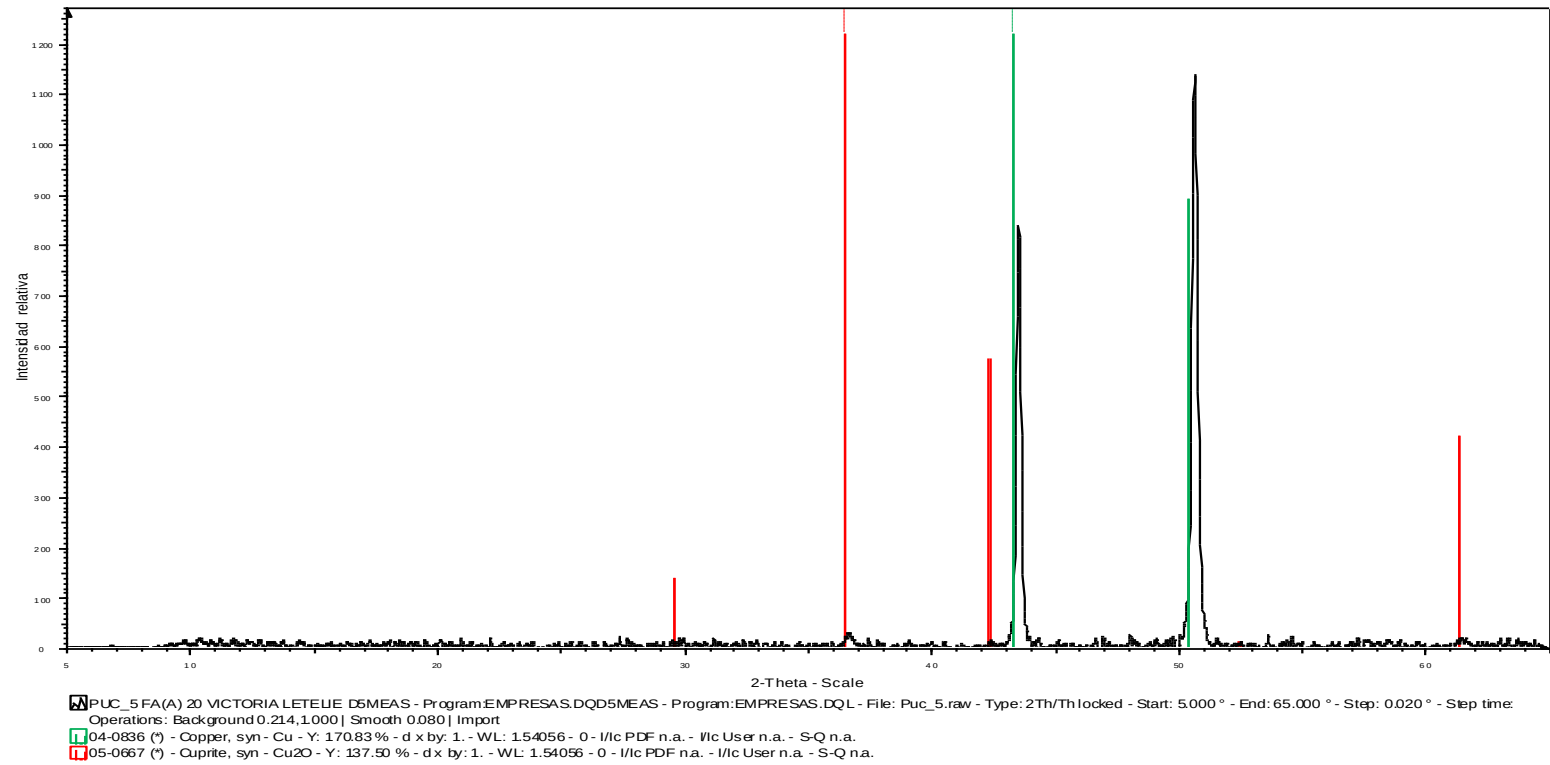


Figura E-8: Difractograma para muestra de cañería de cobre expuesta al agua potable sintética dosificada con los AF durante 20 horas.

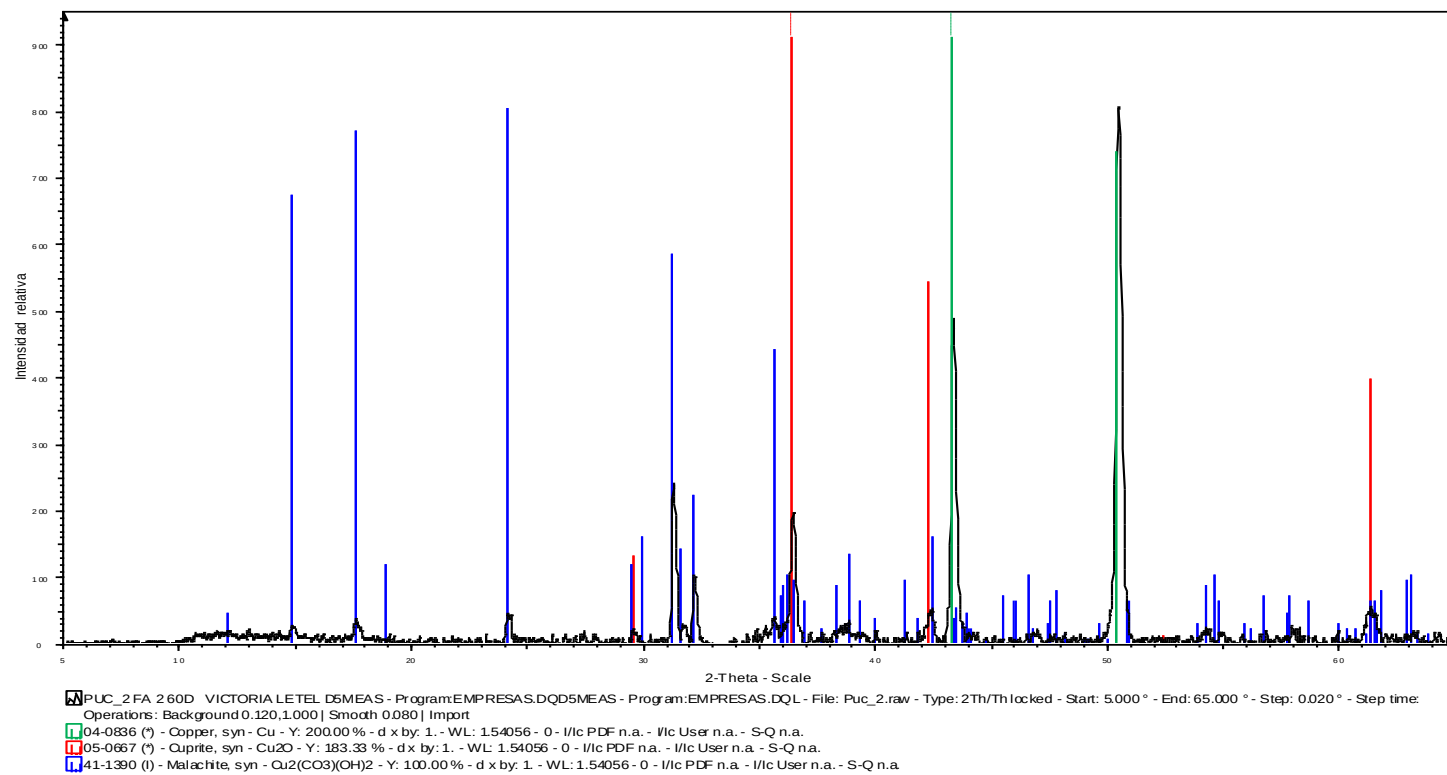


Figura E-9: Difractograma para muestra de cañería de cobre expuesta al agua potable sintética dosificada con los AF durante 5 meses.

ANEXO E

Experimentos estáticos: Valores de concentraciones de cobre soluble utilizados para construir gráfico de la Figura 5.1

Tabla E1: Concentraciones de cobre soluble determinadas después de 24 horas de estagnación en agua potable sintética dosificada con los AH (3 mg COT/L)

Réplica	Día 1	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 5	Semana 6	Semana 7
1	8.825	10.000	9.783	5.840	5.900	7.240	7.350
2	9.929	11.000	9.631	5.895	6.075	7.225	7.329
3	8.720	10.775	10.019	6.215	6.175	6.650	7.313
Promedio	9.158	10.592	9.811	5.983	6.050	7.038	7.331
Desviación estándar	0.670	0.525	0.196	0.203	0.139	0.336	0.019

Tabla E2: Concentraciones de cobre soluble determinadas después de 24 horas de estagnación en agua potable sintética dosificada con los AF (3 mg COT/L)

Réplica	Día 1	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 5	Semana 6	Semana 7
1	4.656	3.915	3.522	1.720	1.900	3.543	5.525
2	4.163	3.193	3.688	2.420	1.750	3.612	3.500
3	4.675	4.295	4.005	2.260	1.925	3.456	3.250
Promedio	4.498	3.801	3.738	2.133	1.858	3.537	3.375
Desviación estándar	0.290	0.560	0.245	0.367	0.095	0.212	0.021

Tabla E3: Concentraciones de cobre soluble determinadas después de 24 horas de estagnación en agua potable sintética sin COT

Réplica	Día 1	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 5	Semana 6	Semana 7
1	2.564	3.693	2.688	0.950	1.725	1.750	1.425
2	3.283	2.765	1.678	0.865	1.550	1.800	1.475
3	2.846	3.570	1.443	0.983	1.500	1.550	1.350
Promedio	2.898	3.343	1.936	0.933	1.592	1.775	1.417
Desviación estándar	0.362	0.504	0.661	0.061	0.118	0.035	0.063

Experimentos estáticos: Valores de concentraciones de cobre particulado utilizados para construir gráfico de la Figura 5.2

Tabla E4: Concentraciones de cobre particulado determinadas después de 24 horas de estagnación en agua potable sintética dosificada con los AH (3 mg COT/L)

Réplica	Día 1	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 5	Semana 6	Semana 7
1	0.433	0.442	1.040	<0.07	0.312	0.375	0.075
2	0.620	0.521	1.078	-	0.298	0.450	0.175
3	0.585	0.421	1.121	0.320	0.312	0.350	0.150
Promedio	0.546	0.461	1.080	0.320	0.307	0.392	0.133
Desviación estándar	0.124	0.066	0.051	0.000	0.008	0.052	0.052

Tabla E5: Concentraciones de cobre particulado determinadas después de 24 horas de estagnación en agua potable sintética dosificada con los AF (3 mg COT/L)

Réplica	Día 1	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 5	Semana 6	Semana 7
1	0.113	0.174	0.473	0.088	0.100	-	0.150
2	-	-	-	0.095	0.100	0.175	0.075
3	0.094	0.210	0.293	0.077	0.125	0.200	0.075
Promedio	0.103	0.192	0.383	0.087	0.108	0.188	0.100
Desviación estándar	0.017	0.026	0.127	0.009	0.014	0.018	0.043

Tabla E6: Concentraciones de cobre particulado determinadas después de 24 horas de estagnación en agua potable sintética sin COT

Réplica	Día 1	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 5	Semana 6	Semana 7
1	0.040	0.184	0.850	0.095	0.325	0.125	0.100
2	0.085	-	-	0.100	0.100	0.175	0.150
3	0.064	0.229	0.690	0.069	0.125	0.150	0.100
Promedio	0.063	0.206	0.770	0.088	0.183	0.150	0.117
Desviación estándar	0.028	0.032	0.113	0.017	0.123	0.025	0.029

Experimentos estáticos: Valores de concentraciones de oxígeno disuelto utilizados para construir gráfico de la Figura 5.4

Tabla E7: Concentraciones de oxígeno disuelto determinadas después de 24 horas de estagnación en agua potable sintética dosificada con los AH (3 mg COT/L)

Réplica	Día 1	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 5	Semana 6	Semana 7
1	4.53	5.93	2.80	3.51	2.82	2.19	2.75
2	4.14	6.57	2.84	3.41	3.29	2.39	3.06
3	4.01	6.16	3.09	3.59	3.23	2.61	3.18
Promedio	4.23	6.22	2.91	3.50	3.11	2.40	3.00
Desviación estándar	0.27	0.32	0.16	0.09	0.26	0.21	0.22

Tabla E8: Concentraciones de oxígeno disuelto determinadas después de 24 horas de estagnación en agua potable sintética dosificada con los AF (3 mg COT/L)

Réplica	Día 1	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 5	Semana 6	Semana 7
1	3.17	5.82	2.66	2.76	1.89	1.74	2.20
2	3.13	6.27	2.00	2.55	2.02	2.92	1.77
3	3.42	5.80	2.23	2.66	2.28	2.20	2.76
Promedio	3.24	5.96	2.30	2.66	2.06	2.29	2.24
Desviación estándar	0.16	0.27	0.34	0.11	0.20	0.59	0.50

Tabla E9: Concentraciones de oxígeno disuelto determinadas después de 24 horas de estagnación en agua potable sintética sin COT.

Réplica	Día 1	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 5	Semana 6	Semana 7
1	5.80	8.23	3.98	4.30	4.24	2.30	2.65
2	5.19	8.55	4.67	4.29	4.32	2.39	3.39
3	4.42	8.56	4.34	3.89	4.42	3.09	3.66
Promedio	5.14	8.45	4.33	4.16	4.33	2.59	3.23
Desviación estándar	0.69	0.19	0.35	0.23	0.09	0.43	0.52

Experimentos estáticos: Valores de alcalinidad utilizados para construir gráfico de la Figura 5.5

Tabla E10: Alcalinidad determinada después de 24 horas de estagnación en agua potable sintética dosificada con los AH (3 mg COT/L)

Réplica	Día 1	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4	Semana 5	Semana 6	Semana 7
1	66.0	74.0	69.0	74.0	88.0	83.0	82.0	87.0
2	67.0	78.0	70.0	76.0	90.0	85.0	81.0	88.0
3	67.0	75.0	72.0	77.0	88.0	84.0	80.0	89.0
Promedio	66.7	75.7	70.3	75.7	88.7	84.0	81.0	88.0
Desviación estándar	0.6	2.1	1.5	1.5	1.2	1.0	1.0	1.0

Tabla E11: Alcalinidad determinada después de 24 horas de estagnación en agua potable sintética dosificada con los AF (3 mg COT/L)

Réplica	Día 1	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4	Semana 5	Semana 6	Semana 7
1	59.0	62.0	63.0	67.0	75.0	72.0	76.0	84.0
2	59.0	63.0	63.0	67.0	74.0	74.0	75.0	86.0
3	58.0	64.0	64.0	68.0	74.0	75.0	73.0	85.0
Promedio	58.7	63.0	63.3	67.3	74.3	73.7	74.7	85.0
Desviación estándar	0.6	1.0	0.6	0.6	0.6	1.5	1.5	1.0

Tabla E12: Alcalinidad determinada después de 24 horas de estagnación en agua potable sintética sin COT.

Réplica	Día 1	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4	Semana 5	Semana 6	Semana 7
1	62.0	67.0	61.0	66.0	75.0	68.0	77.0	80.0
2	59.0	63.0	60.0	67.0	79.0	70.0	75.0	81.0
3	61.0	64.0	59.0	64.0	74.0	65.0	74.0	81.0
Promedio	60.7	64.7	60.0	65.7	76.0	67.7	75.3	80.7
Desviación estándar	1.5	2.1	1.0	1.5	2.6	2.5	1.5	0.6

Experimentos de adsorción: Cinética de adsorción.

Tabla E25: Concentración de los AH adsorbidos (mg/L) determinada después del período de equilibrio

Tiempo (horas)	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Promedio	Desviación estándar
0	0	0	0	0.000	0
12	0.109	0.092	0.110	0.104	0.010
16	0.508	0.500	0.514	0.507	0.007
20	0.615	0.625	0.554	0.598	0.038
24	0.612	0.620	0.600	0.611	0.010
48	0.645	0.650	0.605	0.633	0.024
72	0.679	0.633	0.647	0.653	0.023
96	0.647	0.670	0.617	0.645	0.026
120	0.662	0.637	0.653	0.651	0.012
240	0.622	0.651	0.643	0.639	0.014
1152	0.637	0.627	0.633	0.632	0.004
2904	0.656	0.611	0.657	0.641	0.026

Experimentos de adsorción: Cinética de adsorción.

Tabla E26: Concentración de los AF adsorbidos (mg/L) determinada después del período de equilibrio

Tiempo (horas)	R1	R2	R3	Promedio	Desviación estándar
0	0	0	0	0.000	0
12	0.195	0.164	0.211	0.190	0.024
16	0.338	0.383	0.371	0.364	0.022
20	0.379	0.462	0.380	0.407	0.047
24	0.593	0.561	0.502	0.552	0.046
48	0.595	0.568	0.542	0.568	0.026
72	0.416	0.424	0.488	0.443	0.039
96	0.332	0.325	0.366	0.341	0.021
120	0.510	0.558	0.604	0.557	0.047
240	0.595	0.556	0.581	0.577	0.019
1152	0.561	0.598	0.533	0.564	0.032
2904	0.563	0.563	0.569	0.565	0.003

Experimentos de adsorción: Cinética de adsorción.

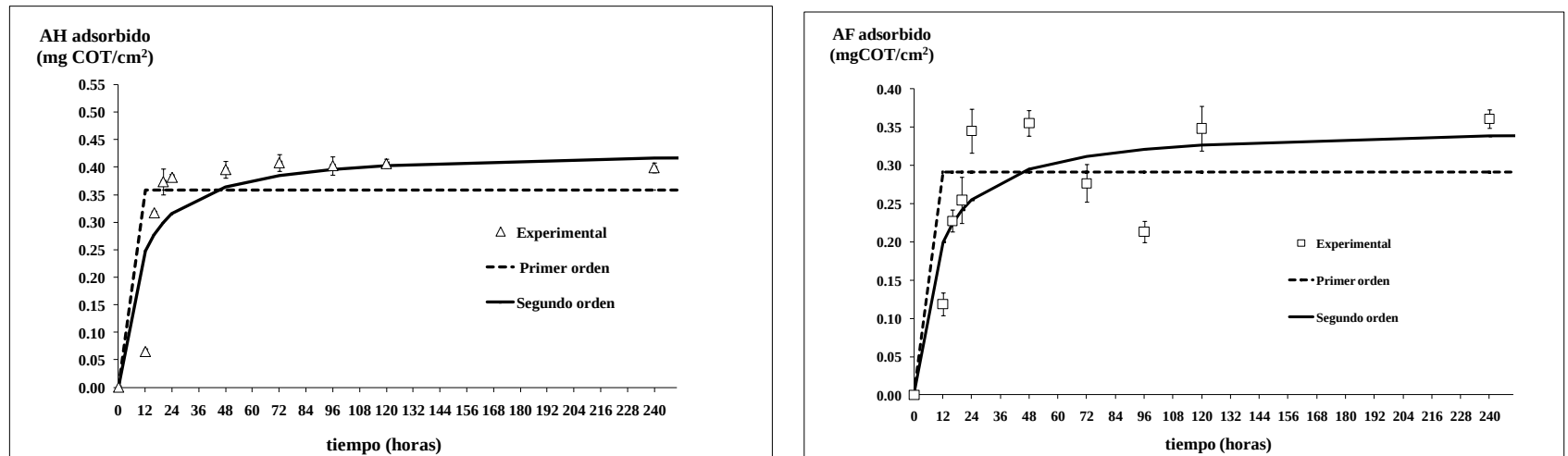


Figura E1: Experimentos de adsorción: Cinética de adsorción de los AH (a la izquierda) y de los AF (a la derecha) con escala modificada

Tabla E27: Análisis de la varianza para el ajuste de los datos de cinética adsorción de los AH y de los AF y parámetros calculados

		grados de libertad	Suma de los cuadrados (SS)	Cuadrado medio (MS)	Parámetro	q	k
AH primer orden			SS	MS	estimado	0.409	0.068
	Regresión	2	1.4805	0.7403	error estándar	0.024	0.015
	Residual	10	0.0367	0.0037	t(10)	17.329	4.401
	Total	12	1.5172	0.1264	p	8.671E-09	0.0013
AH segundo orden		grados de libertad	SS	MS	estimado	0.432	0.259
	Regresión	2	1.4682	0.7341	error estándar	0.270	0.202
	Residual	10	0.0490	0.0049	t(10)	24.529	1.880
	Total	12	1.5172	0.1264	p	2.894E-10	0.0896
AF primer orden		grados de libertad	SS	MS	estimado	0.328	0.073
	Regression	2	0.9680	0.484	error estándar	0.022	0.022
	Residual	10	0.0305	0.003	t(10)	1.472E+01	3.3179
	Total	12	0.9984	0.0832	p - level	4.18345E-08	0.007774604
AH segundo orden		grados de libertad	SS	MS	estimado	0.351	0.313
	Regression	2	0.9661	0.483	error estándar	0.218	0.242
	Residual	10	0.0324	0.0032	t(10)	2.392E+01	1.8541
	Total	12	0.9984	0.0832	p - level	3.70718E-10	0.093419239

Tabla E28: Valores de pH obtenidos para aguas dosificada con los AH para cada réplica utilizada en cinética de adsorción

Tiempo (horas)	R1	R2	R3	Promedio	Desviación estándar
0	6.10	6.00	6.20	6.10	0.10
12	5.98	5.96	5.910	5.95	0.03
16	6.49	6.45	6.31	6.41	0.09
20	6.19	6.08	6.11	6.12	0.05
24	6.43	6.46	6.42	6.43	0.02
48	6.49	6.49	6.51	6.49	0.01
72	6.17	6.20	6.13	6.16	0.03
96	7.01	7.23	6.81	7.01	0.21
120	6.90	6.92	6.88	6.90	0.02
240	6.30	6.54	6.57	6.47	0.14
400	7.50	7.60	7.50	7.53	0.05
750	7.80	7.90	8.00	7.90	0.10
1152	8.64	8.67	8.67	8.66	0.01
1176	8.56	8.64	8.66	8.62	0.05
2904	8.53	8.49	8.60	8.54	0.05

Tabla E29: Valores de pH obtenidos para aguas dosificada con los AF para cada réplica utilizada en cinética de adsorción

Tiempo (horas)	R1	R2	R3	Promedio	Desviación estándar
0	6.00	6.15	6.15	6.10	0.08
12	6.31	6.28	6.25	6.28	0.03
16	6.25	6.23	6.24	6.24	0.01
20	6.28	6.24	6.40	6.30	0.08
24	6.32	6.39	6.32	6.34	0.04
48	6.37	6.32	6.27	6.32	0.05
72	6.24	6.22	6.23	6.23	0.01
96	6.21	6.34	6.40	6.31	0.09
120	7.31	7.12	7.03	7.15	0.14
240	6.57	6.62	6.58	6.59	0.02
400	7.20	7.40	7.10	7.23	0.15
750	7.45	7.50	7.35	7.43	0.07
1152	8.65	8.68	8.67	8.66	0.01
1176	8.63	8.63	8.63	8.63	0.00
2904	8.60	8.56	8.62	8.59	0.03

Tabla E30: Valores de oxígeno disuelto obtenidos para aguas dosificada con los AH para cada réplica utilizada en cinética de adsorción

Tiempo (horas)	R1	R2	R3	Promedio	Desviación estándar
0	10.00	10.00	10.00	10.00	0.00
12	7.35	7.23	7.26	7.28	0.06
16	8.27	8.32	8.12	8.23	0.10
20	6.94	6.39	6.89	6.74	0.30
24	7.09	7.02	7.23	7.11	0.10
48	7.38	7.14	7.36	7.29	0.13
72	7.89	7.83	7.97	7.89	0.07
96	8.31	8.64	8.33	8.42	0.18
120	6.81	6.86	6.79	6.82	0.03
240	7.17	7.13	7.03	7.11	0.07
400	7.07	6.93	7.10	7.03	0.09
750	7.27	7.12	7.20	7.20	0.07
1152	7.52	7.34	7.42	7.42	0.09
1176	6.90	6.84	6.92	6.88	0.04
2904	7.83	7.75	7.73	7.77	0.05

Tabla E31: Valores de oxígeno disuelto obtenidos para aguas dosificada con los AF para cada réplica utilizada en cinética de adsorción

Tiempo (horas)	R1	R2	R3	Promedio	Desviación estándar
0	10.00	10.00	10.00	10.00	0.00
12	7.60	7.57	7.74	7.63	0.09
16	8.53	8.32	8.50	8.45	0.11
20	7.29	7.27	7.35	7.30	0.04
24	7.21	7.33	7.26	7.26	0.06
48	7.37	7.41	7.32	7.36	0.04
72	8.15	8.20	8.02	8.12	0.09
96	7.51	7.49	7.55	7.51	0.03
120	6.84	6.80	6.79	6.81	0.02
240	6.84	6.68	6.77	6.76	0.08
400	6.44	6.53	6.53	6.50	0.05
750	6.89	6.78	6.76	6.81	0.07
1152	7.40	7.60	7.43	7.47	0.10
1176	6.81	7.26	7.08	7.05	0.22
2904	7.99	7.82	7.75	7.85	0.12

Experimentos de adsorción: Isotermas de adsorción

Tabla E32: Valores de los AH adsorbidos después de 24 horas de equilibrio para cada réplica utilizada en isotermas de adsorción

R1	R2	R3	Promedio C	desviación estándar	R1	R2	R3	Promedio q	desviación estándar
0.530	0.571	0.340	0.480	0.124	0.005	0.003	0.010	0.006	0.004
1.959	1.816	2.155	1.977	0.170	0.029	0.033	0.023	0.028	0.005
5.099	5.142	5.327	5.189	0.121	0.090	0.100	0.080	0.090	0.010
14.225	12.636	11.952	12.938	1.166	0.180	0.180	0.140	0.167	0.023
22.517	22.069	23.252	22.613	0.597	0.199	0.213	0.177	0.197	0.018
30.010	29.780	30.360	30.050	0.292	0.215	0.177	0.194	0.195	0.019

Tabla E33: Valores de los AF adsorbidos después de 24 horas de equilibrio para cada réplica utilizada en isotermas de adsorción

R1	R2	R3	Promedio C	desviación estándar	R1	R2	R3	Promedio q	desviación estándar
0.554	1.094	0.732	0.793	0.275	0.003	0.003	-0.002	0.001	0.003
2.090	2.587	2.208	2.295	0.259	0.022	0.007	0.019	0.016	0.008
5.255	5.494	5.231	5.327	0.146	0.080	0.074	0.082	0.079	0.004
12.692	12.658	12.387	12.579	0.167	0.140	0.142	0.144	0.142	0.002
23.037	22.886	24.484	23.469	0.882	0.159	0.163	0.138	0.153	0.014
31.530	29.870	28.760	30.053	1.394	0.153	0.163	0.141	0.152	0.011

Tabla E34: Isoterma de adsorción de los AH. pH 7.8; sulfato 50 mg/L; alcalinidad 60 mg/L.

R1	R2	R3	q promedio	desviación estándar
0.340	0.140	0.200	0.227	0.103
1.200	0.880	0.790	0.957	0.215
2.200	1.980	2.300	2.160	0.164
3.110	3.430	2.840	3.127	0.295
5.150	4.250	5.300	4.900	0.568
6.120	6.330	6.580	6.343	0.230
7.420	7.850	8.180	7.817	0.381
9.120	8.820	8.870	8.937	0.161

Tabla E35: Isoterma de adsorción de los AH. pH 7.2; sulfato 50 mg/L; alcalinidad 60 mg/L.

R1	R2	R3	q promedio	desviación estándar
0.220	0.170	0.430	0.273	0.138
1.100	0.921	0.780	0.934	0.160
1.870	1.230	1.670	1.590	0.327
3.340	2.960	3.200	3.167	0.192
4.560	5.200	4.460	4.740	0.401
6.170	5.680	6.230	6.027	0.302
7.780	7.473	7.230	7.494	0.276
9.140	8.750	8.650	8.847	0.259

Tabla E36: Isoterma de adsorción de los AH. pH 7.2; sulfato 50 mg/L; alcalinidad 185 mg/L.

R1	R2	R3	q promedio	desviación estándar
0.610	0.530	0.640	0.593	0.057
1.340	0.870	1.290	1.167	0.258
2.190	2.000	2.220	2.137	0.119
3.450	3.100	3.430	3.327	0.197
4.560	4.940	4.630	4.710	0.202
6.210	5.970	6.320	6.167	0.179
7.860	7.490	7.290	7.547	0.289
9.340	8.430	8.120	8.630	0.634
8.190	8.790	9.120	8.700	0.471

Tabla E37: Isoterma de adsorción de los AH. pH 7.8; sulfato 50 mg/L; alcalinidad 185 mg/L.

R1	R2	R3	q promedio	desviación estándar
0.087	0.170	0.060	0.106	0.057
0.980	0.630	0.470	0.693	0.261
1.920	1.450	1.780	1.717	0.241
3.170	2.840	3.030	3.013	0.166
4.780	5.350	4.860	4.997	0.309
5.800	6.070	6.120	5.997	0.172
6.980	6.540	6.640	6.720	0.231
7.650	7.840	8.120	7.870	0.236
7.820	7.770	7.970	7.853	0.104

Tabla E38: Isoterma de adsorción de los AH. pH 7.8; sulfato 245 mg/L; alcalinidad 60 mg/L.

R1	R2	R3	q promedio	desviación estándar
0.760	0.550	0.690	0.667	0.107
1.240	1.390	1.190	1.273	0.104
2.150	2.240	2.390	2.260	0.121
3.520	3.470	3.680	3.557	0.110
5.100	4.870	5.300	5.090	0.215
6.740	6.340	6.520	6.533	0.200
8.340	7.790	8.190	8.107	0.284
8.610	8.390	8.100	8.367	0.256

Tabla E39: Isoterma de adsorción de los AH. pH 7.2; sulfato 245 mg/L; alcalinidad 60 mg/L.

R1	R2	R3	q promedio	desviación estándar
0.170	0.270	0.130	0.190	0.072
0.530	0.430	0.280	0.413	0.126
1.220	1.160	1.140	1.173	0.042
2.620	2.760	2.450	2.610	0.155
3.820	3.590	3.510	3.640	0.161
5.230	4.980	5.100	5.103	0.125
7.310	7.060	7.650	7.340	0.296
8.430	7.870	8.300	8.200	0.293

Tabla E40: Isoterma de adsorción de los AH. pH 7.8; sulfato 245 mg/L; alcalinidad 185 mg/L.

R1	R2	R3	q promedio	desviación estándar
0.540	0.380	0.320	0.413	0.114
1.430	1.230	1.390	1.350	0.106
2.870	2.750	2.680	2.767	0.096
4.430	4.310	4.290	4.343	0.076
7.370	7.280	6.880	7.177	0.261
9.370	8.870	9.290	9.177	0.269
12.580	12.710	11.890	12.393	0.441
14.800	14.530	14.770	14.700	0.148

Tabla E41: Isoterma de adsorción de los AH. pH 7.2; sulfato 245 mg/L; alcalinidad 185 mg/L.

R1	R2	R3	q promedio	desviación estándar
0.090	0.056	0.130	0.092	0.037
0.450	0.120	0.360	0.310	0.171
0.708	0.590	0.780	0.693	0.096
1.230	1.080	1.200	1.170	0.079
1.650	1.720	1.890	1.753	0.123
2.230	2.340	2.540	2.370	0.157
3.200	3.000	3.660	3.287	0.338
3.470	3.180	3.380	3.343	0.148

Tabla E42: Isoterma de adsorción de los AF. pH 7.8; sulfato 50 mg/L; alcalinidad 60 mg/L.

R1	R2	R3	q promedio	desviación estándar
0.220	0.120	0.390	0.243	0.137
0.780	0.830	0.940	0.850	0.082
2.120	1.780	1.950	1.950	0.170
3.000	3.150	3.300	3.150	0.150
4.670	4.380	4.870	4.640	0.246
5.870	6.078	6.250	6.066	0.190
7.650	7.620	7.680	7.650	0.030
8.340	8.120	8.920	8.460	0.413

Tabla E43: Isoterma de adsorción de los AF. pH 7.2; sulfato 50 mg/L; alcalinidad 60 mg/L.

R1	R2	R3	q promedio	desviación estándar
0.190	0.360	0.560	0.370	0.185
0.780	0.980	1.180	0.980	0.200
2.000	1.900	1.700	1.867	0.153
3.100	3.100	3.350	3.183	0.144
4.280	4.550	4.620	4.483	0.180
5.980	6.120	6.310	6.137	0.166
7.280	7.660	7.920	7.620	0.322
8.500	8.820	9.300	8.873	0.403

Tabla E44: Isoterma de adsorción de los AF. pH 7.8; sulfato 50 mg/L; alcalinidad 185 mg/L.

R1	R2	R3	q promedio	desviación estándar
0.270	0.360	0.480	0.370	0.105
0.960	0.850	0.890	0.900	0.056
1.870	2.000	1.700	1.857	0.150
3.150	2.720	3.000	2.957	0.218
4.140	4.620	4.370	4.377	0.240
6.500	6.300	6.700	6.500	0.200
7.900	8.100	8.000	8.000	0.100
8.480	8.450	8.900	8.610	0.252
8.710	8.800	8.600	8.703	0.100

Tabla E45: Isoterma de adsorción de los AF. pH 7.2; sulfato 50 mg/L; alcalinidad 185 mg/L.

R1	R2	R3	q promedio	desviación estándar
0.290	0.390	0.520	0.400	0.115
0.900	1.000	1.100	1.000	0.100
1.730	1.720	1.670	1.707	0.032
2.900	2.840	2.950	2.897	0.055
4.200	4.720	5.280	4.733	0.540
5.900	6.100	6.000	6.000	0.100
7.400	7.410	7.380	7.397	0.015
8.923	8.878	9.100	8.967	0.117
9.120	9.020	8.850	8.997	0.137

Tabla E46: Isoterma de adsorción de los AF. pH 7.8; sulfato 245 mg/L; alcalinidad 60 mg/L.

R1	R2	R3	q promedio	desviación estándar
0.400	0.750	0.550	0.567	0.176
1.230	1.320	1.100	1.217	0.111
2.100	1.920	2.030	2.017	0.091
3.000	2.900	3.300	3.067	0.208
4.280	4.800	4.600	4.560	0.262
5.740	5.720	5.700	5.720	0.020
7.610	7.200	7.400	7.403	0.205
7.400	7.500	7.600	7.500	0.100

Tabla E47: Isoterma de adsorción de los AF. pH 7.2; sulfato 245 mg/L; alcalinidad 60 mg/L.

R1	R2	R3	q promedio	desviación estándar
0.480	0.590	0.660	0.577	0.091
0.270	0.280	0.410	0.320	0.078
0.780	0.720	1.080	0.860	0.193
2.440	2.180	1.910	2.177	0.265
3.380	3.460	3.540	3.460	0.080
5.130	5.120	5.200	5.150	0.044
6.680	6.850	6.910	6.813	0.119
8.200	7.810	7.950	7.987	0.198

Tabla E48: Isoterma de adsorción de los AF. pH 7.8; sulfato 245 mg/L; alcalinidad 185 mg/L.

R1	R2	R3	q promedio	desviación estándar
0.072	0.080	0.067	0.073	0.007
1.020	1.260	1.450	1.243	0.215
2.780	2.440	2.610	2.610	0.170
4.320	4.350	4.280	4.317	0.035
6.750	6.570	6.860	6.727	0.146
8.750	8.850	8.620	8.740	0.115
11.340	11.380	11.320	11.347	0.031
13.100	13.700	13.540	13.447	0.311

Tabla E49: Isoterma de adsorción de los AF. pH 7.2; sulfato 245 mg/L; alcalinidad 185 mg/L.

R1	R2	R3	q promedio	desviación estándar
0.060	0.050	0.150	0.087	0.055
0.265	0.280	0.250	0.265	0.015
0.470	0.550	0.440	0.487	0.057
0.540	0.650	0.850	0.680	0.157
1.230	0.900	1.200	1.110	0.182
1.540	1.520	1.750	1.603	0.127
1.670	1.700	1.620	1.663	0.040
1.700	1.560	1.600	1.620	0.072

Tabla E50: Concentraciones de compuestos calculadas a partir de los resultados obtenidos en las secciones anteriores.

Tiempo exposición (semanas)	CuAH soluble (mg/L)	CuAF soluble (mg/L)	Cu inorgánico (mg/L)	CuAH adsorbido (mg/L)	CuAH coloidal (mg/L)	CuAF coloidal (mg/L)	Cu particulado (mg/L)
0	6.26	1.60	2.90	0.93	0.50	0.04	0.06
1	7.25	0.46	3.34	0.72	0.26	-0.01	0.21
2	7.88	1.80	1.94	0.89	0.31	-0.39	0.77
3	5.05	1.20	0.93	0.42	0.23	0.00	0.09
5	4.46	0.27	1.59	0.65	0.12	-0.08	0.18
6	5.34	1.84	1.70	0.45	0.24	0.04	0.15
7	5.91	1.96	1.42	0.77	0.02	-0.02	0.12

Tabla E51: Índice de saturación (IS) y grado de cubrimiento con materia orgánica (θ) calculados para cada período de exposición en presencia y en ausencia de materia orgánica

Período de exposición (semanas)	Sin COT	AH (3 mg/L)		AF (3 mg/L)	
	IS	IS	θ	IS	θ
0	279.5	468.5	0.90	312.5	0.94
1	275.5	505.8	0.91	291.3	0.91
2	177.1	395.1	0.89	224.5	0.92
3	115.0	307.6	0.87	180.0	0.89
5	159.6	415.6	0.90	180.5	0.93
6	175.7	404.8	0.89	242.6	0.90
7	172.1	417.4	0.89	269.8	0.90

Tabla E52: Velocidad de precipitación de malaquita calculada en ausencia y en presencia de materia orgánica.

Período de exposición (semanas)	Sin COT	AH (3 mg/L)	AF (3 mg/L)
0	2E-10	8.98E-11	1.41E-10
1	2E-10	8.37E-11	1.46E-10
2	3E-10	1.05E-10	1.92E-10
3	4E-10	1.32E-10	2.32E-10
5	3E-10	1.01E-10	2.41E-10
6	3E-10	1.03E-10	1.74E-10
7	3E-10	9.94E-11	1.55E-10