

COMPORTAMIENTO CORROSIVO DE TUBOS DE LATÓN EN CONTACTO CON NAFTA Y AGUA RESIDUAL

CORROSIVE BEHAVIOR OF BRASS PIPES IN CONTACT WITH NAPHTHA AND WASTEWATER

Nelson F. Llovet de Armas¹, Yichsy Rivera¹, Juan Davis¹

(1) Centro de Investigación de Petróleo (CEINPET), Churruca # 481, Cerro, CP 62000 La Habana - Cuba
Email: llovet@ceinpet.cupet.cu

Recibido: 15/06/2020 - Evaluado: 29/07/2020 - Aceptado: 09/09/2020

RESUMEN

El objetivo del estudio fue evaluar el deterioro por corrosión de los tubos de un condensador, en contacto con nafta y agua residual. En la inspección visual se observó que la superficie exterior de los tubos era irregular, con abundantes depósitos y cavidades poco profundas, que se atribuyeron a la incidencia del medio corrosivo ácido. Por Espectrometría Multicanal Digital de Emisión se determinó que el material de los tubos corresponde a un latón con alto contenido en zinc, susceptible a densificación y al agrietamiento bajo tensión. La microscopía óptica reveló una estructura bifásica y disolución preferencial de la fase β' . Las técnicas de microscopía electrónica y de espectrometría de rayos X, revelaron predominio de elementos químicos en los depósitos que se relacionan con la formación de óxidos y sulfuros metálicos no protectores. La disolución inicial de la fase β' y posterior pérdida de la fase α , derivó en una corrosión general.

ABSTRACT

The objective of the study was to evaluate the deterioration by corrosion of the tubes of a condenser, in contact with naphtha and residual water. Visual inspection revealed that the outer surface of the tubes was irregular, with abundant deposits and shallow cavities, which were attributed to the incidence of the acid corrosive medium. By Digital Multichannel Emission Spectrometry it was determined that the material of the tubes corresponds to a brass with a high zinc content, susceptible to densification and cracking under stress. Light microscopy revealed a biphasic structure and preferential dissolution of the β' phase. Electron microscopy and X-ray spectrometry techniques revealed a predominance of chemical elements in the deposits that are related to the formation of non-protective metal oxides and sulfides. The initial dissolution of the β' phase and subsequent loss of the α phase, led to general corrosion.

Palabras claves: aleación de cobre, corrosión, sulfuros, microestructura
Key words: copper alloys, corrosion, sulfides, microstructure

INTRODUCCIÓN

La destilación de petróleos crudos pesados con altos contenidos de azufre aumenta el riesgo de deterioro por corrosión en equipos localizados en el circuito de tope de la columna destilación atmosférica (CTCDA). Las especies químicas que se disuelven en el agua residual, proveniente de la condensación del vapor utilizado en el proceso, son las principales responsables del deterioro por corrosión. Las especies más importantes son el ácido clorhídrico (HCl) y el ácido sulfhídrico (H₂S), no obstante, la existencia de otros ácidos como los ácidos orgánicos y especies de óxidos de azufre, también contribuyen a la corrosión.

Los condensadores de tubos y coraza son equipos del CTCDA que se utilizan para enfriar y condensar los vapores que emergen del tope de la columna a temperaturas entre 120 °C-130 °C y presión cercana a la atmosférica. La vida útil de los tubos de un condensador en refinería está frecuentemente determinada por la corrosión que tiene lugar por el lado que está en contacto con el producto (nafta) y con el vapor de agua que se condensa. Existen diversos factores que influyen en la velocidad de ataque, entre ellos: naturaleza del producto que está siendo manejado, grado de contaminación por sustancias agresivas, naturaleza y extensión de los depósitos que se originan durante la operación y las condiciones de temperatura y presión bajo las cuales el equipo opera, entre otros factores.

Los tubos de los condensadores que se fabrican de aleaciones de cobre son resistentes al ataque corrosivo de muchos solventes y compuestos orgánicos, como naftas y gasolinas. No obstante, se consideran susceptibles al ataque de ácidos oxidantes, azufre, amoníaco y algunos compuestos de estos, que se encuentran como contaminantes en las corrientes de proceso. La resistencia a la corrosión del cobre, elemento base de la aleación, se atribuye a la formación de una película de óxido de cobre I (Cu₂O). El Cu₂O es un semiconductor tipo-p, adherente, con un comportamiento de crecimiento cinético parabólico.

La reacción del cobre con el azufre y sulfuros (S²⁻) genera sulfuro de cobre II (CuS) o sulfuro de cobre I (Cu₂S), motivo por el cual, se excluye el uso del cobre y sus aleaciones en ambientes que contienen ciertas especies de azufre (Ackerman *et al.*, 1992). El Cu₂S es un semiconductor de tipo-p con una estructura cristalina relativamente más defectuosa que el Cu₂O y, por lo tanto, no tan protector como este. Además, el Cu₂S está débilmente unido a la superficie, mientras que el Cu₂O es adherente (Tandon *et al.*, 2017).

Las aleaciones de solución sólida cobre-zinc (latones) utilizadas con frecuencia en la industria química, se encuentran definidas por su microestructura en dos tipos de aleaciones básicas, α monofásicos y $\alpha+\beta$ dúplex, estas presentan una excelente resistencia a la corrosión, pero bajo ciertas circunstancias podrían fallar por: picadura, impacto, agrietamiento por corrosión bajo tensión y densificación. Las aleaciones de cobre $\alpha+\beta$ son más vulnerables a condiciones adversas que la fase única α (Talbot & Talbot, 2018).

En la fabricación de los tubos para condensadores son idóneos los latones almirantazgo (ej. C44300, C44400 y C44500), considerados excelentes para manipular productos derivados del petróleo y presentar buena resistencia a la corrosión por azufre, si este no es elevado. También, pueden emplearse las aleaciones de cobre con altos contenidos en zinc (ej. C28000), para uso en medios que contienen compuestos de azufre (Davis, 2001). No obstante, un alto contenido de zinc >15 % peso, incrementa la susceptibilidad del material al agrietamiento por corrosión bajo tensión y a procesos de densificación.

La densificación se ha presentado prácticamente en todas las aleaciones de cobre con diferentes grados de intensidad, es un proceso que elimina un componente residual de la aleación y deja expuesta una estructura residual alterada. El ataque selectivo de una fase se considera una forma de densificación, debido a que algunas fases de la aleación son más susceptibles a la corrosión que la aleación en general. En las aleaciones dúplex $\alpha+\beta$, la fase β es más vulnerable por su mayor contenido de zinc (Heidersbach, 2018). En la actualidad las opiniones sobre el posible mecanismo de la densificación difieren entre la disolución selectiva del componente de zinc menos noble y la disolución completa con redeposición del componente más noble, el cobre (Talbot & Talbot, 2018).

Durante las operaciones de mantenimiento en una refinería, que procesa petróleos crudos con altos contenidos de azufre (~8 % peso), se realizó la inspección del mazo de tubos de un condensador del CTCDA, actividad programada para detectar posibles daños por corrosión en este componente debido a los fluidos corrosivos que son manipulados y a condiciones agresivas de operación después de 4 años de explotación. Por el interior de sus tubos fluye agua dulce como líquido refrigerante y por el exterior una mezcla de hidrocarburos (gas-nafta ligera) y vapor de agua, en las condiciones de proceso.

Considerando lo expuesto anteriormente, se propuso como objetivo del presente estudio fue evaluar el estado de deterioro por corrosión de los tubos de un condensador de tope de columna atmosférica, en contacto con nafta y agua residual.

MATERIALES Y MÉTODOS

Inspección visual de los tubos del condensador

Por el método de inspección visual se observó el estado de la superficie metálica de los tubos del mazo del condensador y las características morfológicas de los depósitos adheridos a la superficie. Se obtuvieron en el terreno muestras de los tubos y depósitos, en zonas cercanas a la placa fija y media del mazo del condensador.

En el laboratorio se realizó el tratamiento químico (decapado) a las muestras de tubos. En el decapado se utilizó 500 ml de HCl que se diluyó en agua destilada para obtener 1000 ml de disolución, de acuerdo a lo establecido en los procedimientos de limpieza química para la eliminación de productos de corrosión en norma ASTM G1-03e1 (2017).

Determinación de parámetros fisicoquímicos de la nafta y agua residual

Se colectaron en recipientes de 1 litro, muestras de nafta y agua residual. A la nafta ligera del CTCDA se le determinó: sulfuro de hidrógeno (H_2S), número total de ácidos (siglas en inglés TAN), azufre total y azufre mercaptano (ASTM D974-14, 2014; ASTM D4294-16e1, 2016; ASTM D3227-16, 2016). El pH se determinó mediante un equipo pH-metro, *Mettler Toledo* a 25°C. Al agua residual acompañante del CTCDA se le determinó: pH y hierro total (ISO 10523, 2008; ISO 6332, 1988). El contenido de sulfato se obtuvo por el procedimiento descrito en los métodos estandarizados para el análisis del agua y agua residual (APHA, 2012).

Estudio estructural del material de los tubos del condensador

La composición química elemental del material de los tubos se determinó utilizando un espectrómetro multicanal digital de emisión modelo *Belec VARIO LAB 2P* No.171007.

Para la observación de la microestructura metálica se utilizó el microscopio metalográfico portátil modelo PSM-10 *Struers*, con cámara digital acoplada.

Las muestras metálicas se elaboraron de la siguiente forma: Mediante operaciones de corte con enfriamiento se obtuvieron 2 probetas en forma de anillos, que se embutieron en resina para facilitar la manipulación, según establece la norma ASTM E3-11 (2017). En el desbaste mecánico húmedo se utilizó papeles de carburo de silicio de forma progresiva, No. 320, 500, 600, 800 y 1000. El acabado a espejo de la superficie se logró utilizando un paño con pasta de diamante. El revelado de la microestructura se realizó con la disolución de ataque N° 34, de composición: 5 g de cloruro de hierro III ($FeCl_3$), 50 ml de ácido clorhídrico (HCl) y 100 ml de agua destilada según norma ASTM E407-07e1 (2015). Para la observación de la microestructura metálica se utilizó el microscopio metalográfico portátil modelo PSM-10 *Struers*, con cámara digital acoplada.

Análisis de los depósitos que se extrajeron de la superficie de los tubos del condensador

Para la obtención de la composición química elemental de los depósitos que se adhirieron a la superficie de los tubos, se utilizó un microscopio marca *TESCAN*, modelo 5130 SB y un analizador de rayos X de la marca *OXFORD INSTRUMENTS* modelo INCA 350. Se utilizó bajo las siguientes condiciones:

- *Microscopio*: Detectores de electrones secundarios y retro-dispersados, voltaje de aceleración: 20 Kv, distancia de trabajo: 23 mm, corriente de haz en posición 8, inclinación de la platina 0 grados.
- *Microanálisis*: Tiempo de procesamiento PT 5, tiempo de adquisición: 60 segundo (tiempo vivo), área barrida: rectangular, inscrita.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Inspección visual de los tubos del condensador

En la inspección visual al mazo del condensador se observaron sobre la superficie exterior de los tubos, gruesos y abundantes depósitos de color negro y azul-verdoso (Figura 1).

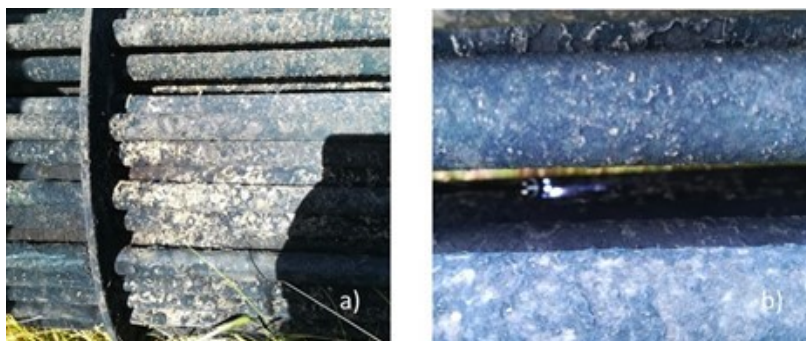


Fig. 1: Mazo de tubos del condensador. En a) sección media y b) sección próxima a la placa fija

En la figura 2, se muestra el estado de la superficie exterior de los tubos después que se retiraron la mayor parte de los depósitos que se encontraban adheridos. La superficie expuesta se muestra irregular con abundantes cavidades poco profundas, sin penetración significativa en el material.



Fig. 2: Muestras de secciones de tubos decapados

Determinación de parámetros fisicoquímicos relacionados a los procesos de corrosión de la nafta y agua residual

El contenido de azufre total en la nafta de destilación atmosférica (Tabla 1) es superior a valores reportados por otros autores, usualmente comprendidos en un rango de 0,01 a 0,05 % peso, dependiendo del contenido de azufre en el petróleo crudo (Antos & Abdullah, 2004). Los compuestos de azufre como los sulfuros (ej. H₂S), obstaculizan la formación de la película superficial protectora de Cu₂O, al bloquear los sitios de adsorción de los iones hidroxilos y participar en la formación de películas porosas de Cu₂S.

Aunque en ocasiones no existe una correlación directa entre el TAN de las fracciones destiladas del petróleo y su corrosividad, se usa como regla aceptada un umbral de 1,5 mg KOH/g (Groysman, 2014). En correspondencia con esta regla, la nafta analizada se consideró ácida y potencialmente corrosiva. Dicho resultado se atribuyó a la fuerte presencia de H₂S y ácidos petrogénicos de bajos pesos moleculares.

Tabla 1: Parámetros físicos-químicos analizados en la nafta

| | |
|--|-------|
| pH (25°C) | 4,22 |
| Sulfuro de Hidrógeno (H ₂ S) % peso | 0,11 |
| Azufre mercaptano % peso | 0,120 |
| Azufre Total % peso | 0,49 |
| TAN mg KOH/g | 1,71 |

Los parámetros que se reportaron del agua residual (Tabla 2), reveló un condensado ácido (pH<7). Investigaciones han demostrado que películas de Cu₂O no se forman en condiciones de flujo a pH<6, por lo que no se recomienda el uso del cobre y sus aleaciones para servicios continuos en aguas dulces o salada (Francis, 2010).

La conductividad eléctrica resultó elevada, lo que implica mayor capacidad del medio electrolítico de transportar la corriente eléctrica entre los sitios catódicos y anódicos localizados en la superficie de la aleación, lo que favorecería el incremento de la corriente de corrosión (Groysman, 2010).

La presencia de sulfatos (SO₄⁻) se podría relacionar a la reacción del oxígeno con el H₂S presente en el petróleo crudo. Resultados obtenidos por (Abd-El-Nabey *et al.*, 2018) demuestran que el anión SO₄⁻ al ser adsorbido en la superficie del cobre desplaza el potencial de corrosión a valores más negativos, lo que favorece su disolución anódica. No obstante, la influencia del SO₄⁻ es menor al de otros aniones, como el cloruro (Cl⁻), con frecuencia presente en estas aguas ácidas. El contenido de hierro (Fe) es inferior a 0,5 mg/L, lo que es aceptable en el CTCDA.

Tabla 2: Parámetros físicos-químicos del agua residual

| | |
|-----------------------------------|-------|
| pH (25 °C) | 5,32 |
| Fe Total mg/L | 0,41 |
| SO ₄ ⁻ mg/L | 15,3 |
| Conductividad eléctrica mS/cm | 162,3 |

El contacto prolongado de los tubos de aleación de cobre con el medio ácido donde se encuentran presentes ácidos orgánicos y compuestos de azufre propició la corrosión general observada en los tubos (Davis, 2001).

Estudio estructural del material de los tubos del condensador

En la tabla 3, se exponen los resultados de la determinación de la composición química elemental del material del tubo del condensador.

Tabla 3: Composición química elemental del tubo %peso

| Zn | Pb | Sn | P | Mn | Fe | Ni | Si | Al | Cu |
|-------|--------|------|-------|--------|------|------|-------|-------|-------|
| ±1 % | ±0,4 % | ±3 % | ±20 % | ±0,3 % | ±4 % | ±6 % | ±10 % | ±15 % | Resto |
| 44,35 | 0,10 | 0,08 | 0,022 | 0,005 | 0,02 | 0,05 | 0,009 | 0,02 | 55,34 |

Los resultados de la composición química del material de los tubos del condensador expusieron una aleación Cu-Zn (latón), similar a la aleación CuZn40 especificada en norma UNE-EN 12163 (2017).

El examen metalográfico (Figura 3) reveló una microestructura bifásica, que se atribuye a la presencia de las fases α y β' , característica de los latones que contienen entre 37 a 45 % de zinc en su composición química. Investigaciones realizadas por Felli *et al.* (2016), en aleaciones bifásicas similares, identifican la fase α con la región brillante que se observa en las micrografías y la fase β' rica en zinc con la región oscura.

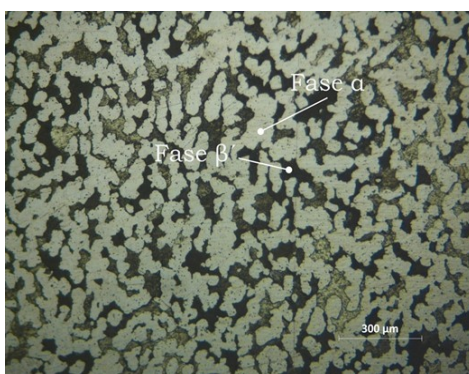


Fig. 3: Micrografía de la microestructura de la aleación de cobre del tubo

En las micrografías ópticas (Figura 4), se observan que las cavidades se localizan preferentemente en la fase β' (región oscura). La presencia de las fases $\alpha + \beta'$ en la microestructura del latón, propicia una actividad de corrosión diferencial en la superficie de la aleación base cobre. Como la fase β' resulta más reactiva que la fase α , determina que esta sea más vulnerable a una disolución preferencial (MacLeod, 2006). La causa se encuentra en la mayor proporción de zinc en la fase β' , dicho elemento presenta un potencial estándar de $-0,76 V_{SHE}$, valor que es $-1,04 V_{SHE}$, más negativo que el cobre, y por tanto más activo (Par Peng, 2017).

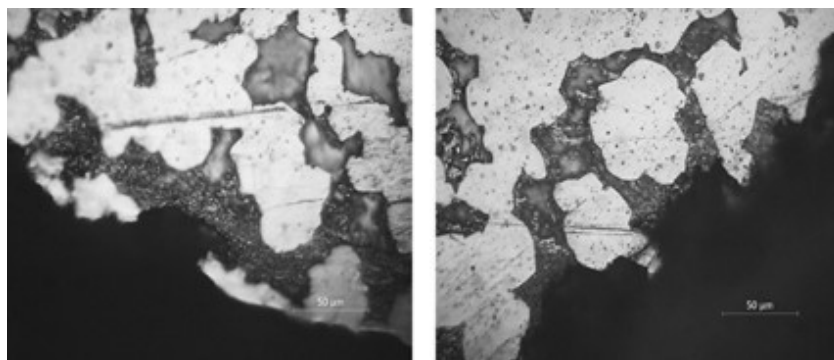


Fig. 4: Micrografías de la microestructura de la sección transversal del tubo

El deterioro de la microestructura $\alpha+\beta'$ se presentó en un área extensa de la superficie metálica, lo que es característico de una corrosión selectiva del tipo general, que podría ocurrir en dos etapas: la disolución de la fase β' que originó las irregularidades observadas en la micrografías (Figura 4), seguida de la pérdida de la fase α . El proceso culminó con la formación de cavidades de mayor tamaño (Figura 2).

Análisis de los depósitos extraídos de la superficie de los tubos del condensador

El resultado del análisis de los depósitos por Microscopia Electrónica y Espectrometría de Rayos X se ilustra en la Figura 5.

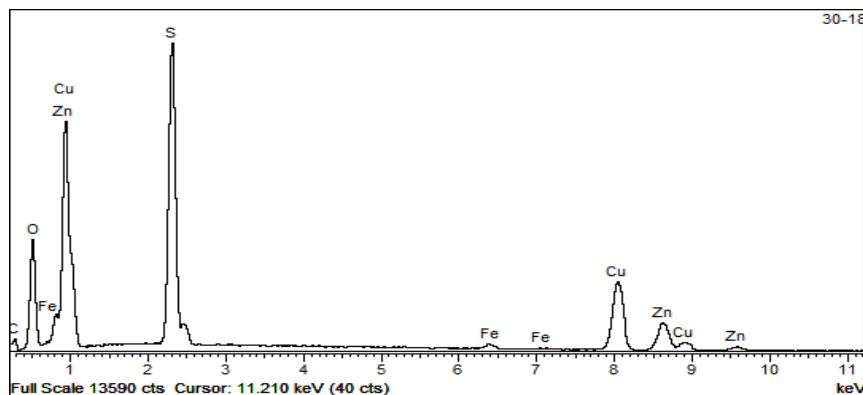


Fig. 5: Composición química elemental de los depósitos adheridos a la superficie de los tubos

La composición química elemental de los depósitos adheridos a la superficie exterior de los tubos (Figura 5), muestra en el espectro que los principales componentes hallados en los depósitos son: cobre, oxígeno, azufre, zinc, carbono y hierro. El hierro es aportado casi en su totalidad a los productos que se generan de la corrosión del acero componente de la instalación, los que son arrastrados por la corriente de proceso.

La presencia de azufre y oxígeno se relacionan principalmente con la formación de óxidos y sulfuros metálicos, estos últimos se manifiestan como incrustaciones gruesas, poco adherentes y no protectoras, de coloración negra, como las observadas en la inspección visual (Figura 1). Jacobs & Edwards (2000), refieren que los depósitos se componen básicamente de sulfuro de cobre I (Cu_2S), óxido de cobre I (Cu_2O), sulfuro de cobre II (CuS) y otras especies de sulfuros de cobre no estequiométrico como el $\text{Cu}_{1.8}$.

Resultados obtenidos por Zaafarany & Boller (2010), identifican igualmente cantidades importantes de cobre, oxígeno y azufre, cuando el cobre es expuesto a una disolución de sulfuro de sodio (Na_2S). La existencia de estos elementos, se atribuyeron a la formación de una capa gruesa y porosa de Cu_2S , separada de una subcapa delgada de Cu_2O , dopada con azufre y otros elementos presentes en la disolución. También investigaciones han reportado la existencia de sulfuro de zinc (ZnS) en los productos formados durante el proceso de corrosión, en aleaciones Cu-Zn expuestas a medios contaminados con sulfuros, por causa de la disolución preferencial de la fase β' rica en zinc (Tandon *et al.*, 2017; Adeeba *et al.*, 2011).

La corrosión de la aleación Cu-Zn por la adsorción de iones sulfuros podría ser presentada por las siguientes ecuaciones (Nady *et al.*, 2017; Song *et al.*, 2017)

Los iones sulfuro de hidrógeno se combina con el cobre y zinc metálico:



La disolución anódica del cobre y zinc puede tomar lugar:



Disociación:



Recombinación y formación de Cu_2S :



Existen alternativas aplicadas para disminuir el proceso de deterioro selectivo en aleaciones Cu-Zn, se podrían mencionar la adición en cantidades controladas de antimonio (Sb), fósforo (P) y arsénico (As), aunque el efecto inhibitor de este último es solo observado en la fase α , no en aleaciones dúplex $\alpha+\beta$ (Hung *et al.*, 2016). También latones almirantazgo de grados inhibidos con cantidades pequeñas de P entre 0,02-0,06 % peso, incrementan considerablemente la resistencia a la corrosión selectiva, estos son usados con frecuencia en tubos de condensadores de refinerías de petróleo donde son manipulados productos que contienen compuestos de azufre. No obstante, presentan menor resistencia que aleaciones alternativas como las de titanio (Ti), que han demostrado tener un desempeño superior en medios desfavorables para las aleaciones Cu-Zn.

Según Groysman (2017), la amplia experiencia en la aplicación de aleaciones de Ti como material para intercambiadores y condensadores en refinerías de petróleo, demuestran su alta durabilidad y beneficios en medios sulfurosos. La aleación de Ti grado 2, ha reemplazado tubos de condensadores fabricados de aleaciones Cu-Zn, que han sido susceptibles a presentar corrosión superficial severa en medios acuosos que contienen cantidades importantes de H_2S .

CONCLUSIÓN

Los daños en la superficie metálica de los tubos de aleación Cu-Zn, se presentan como una corrosión general, atribuida a la presencia significativa de compuestos de azufre en un medio corrosivo ácido, que causó la disolución preferencial de la fase β' en la microestructura y promovió la formación de abundantes depósitos, en su mayoría adjudicados principalmente a sulfuros de cobre y zinc.

Por la morfología de la superficie atacada, se consideró que el deterioro de la microestructura $\alpha+\beta'$ se inició con la disolución la fase β' , seguida de la pérdida de la fase α , proceso que culminó con la formación de cavidades de mayor tamaño.

REFERENCIAS

Abd-El-Nabey, B.A., Eldissouky, A., Fetouh, H.A. & Mohamed, M.E. (2018). Role of Anion in the Electrochemical Dissolution of Copper and Its Inhibition by Diethyl Dithiocarbamate in Neutral Aqueous Solutions. *Physical Chemistry*, 8 (1), <https://10.5923/j.pc.20180801.01>

Ackerman, H., Adolphson, D.R., Agarwal, D.C., Agarwala, V.S., Alkire, J.D., Ambrose, J.R. *et al* (1992). *ASM Handbook Vol.13: Corrosion*. 4th ed. United States of America: ASM International.

<http://www.executivebs.org/publishing.cl/>

Adeeba, K., Patel, A.P. & Rao, T.S. (2011). Effect of zinc addition to copper in improving its corrosion resistance in sulfide polluted synthetic seawater. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 64 (99), <https://doi.org/10.1007/s12666-011-0020-x>

APHA-American Public Health Association (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22nd ed. Washington D.C., U.S.A: APHA-AWWA-WEF.

Antos, G. J. & Abdullah, M. A. (2004). *Catalytic Naphtha reforming*, Cap. 4, pp. 105-140. 1st ed. New York: Marcel Dekker Inc.

ASTM D4294-16e1 (2016). *Standards Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*. ASTM International, United States.

ASTM D3227-16 (2016). *Standards Test Method for (Thiol Mercaptan) Sulfur in Gasoline, Kerosine, Aviation Turbine, and Distillate Fuels (Potentiometric Method)*. ASTM International, United States.

ASTM D974-14 (2014). *Standards Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration*. ASTM International, United States.

ASTM E3-11 (2017). *Standard Guide for preparation of Metallographic Specimens*. ASTM International, United States.

ASTM E407-07e1 (2015). *Standard Practice for Microetching Metals and Alloys*. ASTM International, United States.

ASTM G1-03e1 (2017). *American Society for Testing Materials. Preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens*. ASTM International, United States.

Davis, J.R. (2001). *ASM Handbook: Copper and Copper Alloys*, Cap. Engineering Properties and Service Characteristics Corrosion Behavior, pp. 385-414. 1st ed. United States of America: ASM International.

Francis, R. (2010). *The Corrosion of Copper and Its Alloys: A practical Guide for Engineers*, Cap. General Corrosion, pp. 33-56. 1st ed. United States of America: NACE International.

Felli, F., Brotzu, A. & Pilone, D. (2016). Analysis of the fracture criticality of biphasic brass. *Procedia Structural Integrity*, 2, 2959-2965

Groysman, A. (2010). *Corrosion for Everybody*, Cap. 1, pp. 1-51. 1st ed. Dordrecht: Springer.

Groysman, A. (2014). *Corrosion in Systems for Storage and Transportation of Petroleum Products and Biofuels: Identification, Monitoring and Solutions*. Cap. 1, pp. 1-21. 1st ed. Dordrecht: Springer.

Groysman, A. (2017). *Corrosion Problems and Solutions in Oil Refining and Petrochemical Industry*. Cap. 8, pp. 235-267. 1st ed. Dordrecht: Springer.

Heidersbach, R. (2018). *Metallurgy and Corrosion Control in Oil and Gas Production*. Cap. 5, pp. 125-126. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.

Hung, C.Y., Lin, C.M., Hsieh, C.C., Li, C.C., Wu, P.T-Y., Chen, K.T. *et al.* (2016). A novel approach to improving resistance to dezincification of diphasic brass. *Journal of Alloys and Compounds*, 671, 502-508. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.261>

ISO 6332 (1988). *Water quality - Determination of iron-Spectrometric method using 1, 10-phenanthroline*. ISO: International Standard.

ISO 10523 (2008). *Water quality - Determination of pH*. ISO: International Standard.

Jacobs, S. & Edwards, M. (2000). Sulfide scale catalysis of copper corrosion. *Water Research*, 34 (10), 2798-2808.

MacLeod, I. D. (2005). *The surface analysis of a brass plate "LUDWIG LEICHHARDT 1848" & Assessment of authenticity*. Collections Management and Conservation Western Australian Museum. Bajado, enero 15, 2019 desde https://www.nma.gov.au/data/assets/pdf_file/0004/565294/AnalysisofthebrassplateLeichhardt2_1.pdf

Nady, H., El-Rabiei, M.M. & Samy, M. (2017). Corrosion behavior and electrochemical properties of carbon steel, commercial pure titanium, copper and copper-aluminium-nickel alloy in 3,5 % sodium chloride containing sulfide ions. *Egyptian Journal of Petroleum*, 26, 79-94.

Par Peng, Z. (2017). *An in situ kinetic investigation of the selective dissolution mechanism of Cu alloys*. Ph. D. Thesis, L'Ecole doctorale de Chimie Physique et de Chimie Analytique de Paris Centre, Université Pierre et Marie Curie, France. Bajad, febrero 8, 2019 desde <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01691570/document>

Song, Q.N., Xu, N., Bao, Y.F., Jiang, Y.F., Gu, W., Yang, Z. *et al.* (2017). Corrosion Behavior of Cu₄₀Zn in Sulfide-Polluted 3,5 % NaCl Solution. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 26 (10), 4822-4830

Talbot, D. & Talbot, J. (2018). *Corrosion Science and Technology*. Cap. 10, pp. 269-285. 3rd ed. Florida: Taylor & Francis Group, LLC

Tandon, V., Patil, A.P. & Bansod, A. (2017). Effect of Zn addition on corrosion resistance of Cu-10Ni alloys in clean and sulphide contaminated seawater. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 57(2), 194-200.

UNE-EN 12163 (2017). *Cobre y aleaciones de cobre. Barras para uso generales*. UNE: Normalización Española, España.

Zaafarany, I. & Boller, H. (2010). Corrosion of copper electrode in sodium sulfide solution. *Journal of Saudi Chemical Society*, 14, 183-189.