



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

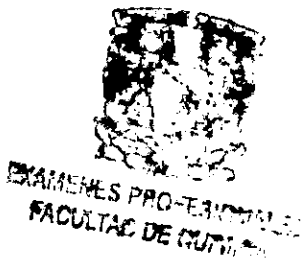
'ESTUDIO MONOGRAFICO SOBRE PATINAS DE COBRE'

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION QUE PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO METALURGICO PRESENTA: MANUEL ROJAS RAMIREZ



MEXICO, D.F.

2000





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Jurado Asignado**

**Presidente:** Prof. Dr. RODRÍGUEZ GÓMEZ FRANCISCO JAVIER

**Vocal:** Prof. RODRÍGUEZ RIVERA CARLOS

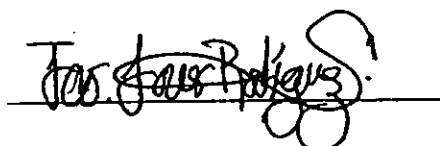
**Secretario:** Prof. ARGANIS JUÁREZ CARLOS ROSENDO

**1er. Suplente:** Prof. TALAVERA ROSALES MARCO ANTONIO

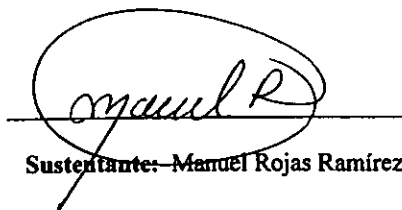
**2do. Suplente:** Prof. HERNÁNDEZ GALLEGOS MIGUEL ANGEL

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

**Facultad de Química UNAM  
Edificio D  
Departamento de Ingeniería Metalúrgica  
Laboratorio de Corrosión**



**Asesor:** Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez



**Sustentante:** Manuel Rojas Ramírez

## DEDICATORIAS

Antes que a nadie gracias a DIOS por permitirme llegar a este momento especial en mi vida.

con especial orgullo a mis padres:

**Guadalupe Ramírez Ibarra**  
**José Manuel Rojas Cuaxiloa**

Por enseñarme el camino correcto en la vida para llegar a ser una persona feliz, además de su amor, apoyo y confianza. Para ellos va dedicado este trabajo

A mis hermanos:

**Martha judith Rojas Ramírez**  
**Victor Hugo Rojas Ramírez**

Porque sigamos pasando momentos maravillosos e inolvidables juntos.

A los forjadores de esta gran familia

A mis Abuelitos:

**Pedro Ramírez (†)**  
**Ignacia Ibarra (†)**  
**Matilde Cuaxiloa (†)**  
**Manuel Rojas F.**

También quiero agradecerle a mi cuñado a mis tíos(as) y primos (as) de la fam. ROJAS CUAXILOA y RAMIREZ IBARRA y de una manera especial a Mario Ramírez Ibarra,

José Angel Arriaga Lee y José Angel Arriaga Rojas.

Por su apoyo incondicional.

Y por último a tres personitas muy especiales

A mis adorables sobrinitos:

**Ilse Pamela Ríos Rojas**  
**Ricardo Alan Ríos Rojas**  
**Brayan Iván Ríos Rojas**

---

## AGRADECIMIENTOS

De una manera especial quiero agradecer profundamente a mi asesor el **Dr. Francisco J. Rodríguez G.** por su amistad, apoyo, paciencia y orientación en la realización de este trabajo.

Así mismo hacer extensivo mi agradecimiento al Ing. **Carlos Rodríguez Rivera** y al **Dr. Juan Genescá.**

También de manera muy especial agradecer al grupo de corrosión, por haber hecho agradable y ameno el tiempo que estuvimos juntos.

**Sandra P. Gómez, Alfredo Zavala, José Luis García, Miguel Hernández, Marco Talavera, Arturo Aparicio, Trinidad Pérez.**

Al mismo tiempo agradecer a la gente que convivió momentos agradables conmigo en esta aventura:

**Lino Gómez, Enrique Balderas, Cesar Rodríguez, Israel Gómez, Alfonso López, Edgar Estudillo, Nicolás Martínez, Elena Olvera, Armando Solís, Briseida Otero, M<sup>a</sup> Paz Castro, Selene López, María del Carmen López, Blanca Carrasco, Sandra Lemus, Verónica Morales, Maricela Martínez, Heriberto Torres, Agustín Cabello.**

y por último a la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente a la Facultad de Química y al edificio "D" Muchas Gracias por todo.

---

---

**OBJETIVOS:**

- Realizar una revisión bibliográfica sobre la producción y caracterización de las pátinas de cobre y bronce.
  - Presentar una visión crítica sobre los trabajos que se encuentran en la literatura científica para la caracterización electroquímica, química y física de pátinas de cobre.
  - Presentar las diferencias entre pátinas naturales y artificiales.
-

---

---

## PENSAMIENTO

Se ennoblece la vida cultivando tres cosas.

La bondad, la sabiduría y la amistad.

Buscando tres cosas: La verdad, la filosofía y la comprensión. Amando tres cosas: La caballería, el valor y el servicio. Gobernando tres cosas: El carácter, la lengua y la conducta. Apreciando tres cosas: El honor, los amigos y los débiles.

Admirando tres cosas: El talento, la dignidad y la gracia.

Excluyendo tres cosas: La ignorancia, la ofensa y la envidia. Practicando tres cosas: El trabajo, la lealtad y la justicia. Combatiendo tres cosas: la mentira, el ocio y la calumnia. Conservando tres cosas: La salud. El prestigio y el buen humor

del libro "Como una Hoja al viento"

---

---

## Índice

Objetivos	Páginas
Índice .....	1
Resumen .....	3

### Capítulo 1 "Generalidades del cobre"

1.1 Propiedades del Cobre .....	6
1.2 Usos .....	9
1.3 Extracción .....	10
1.3.1 Minerales de Cobre (más comunes) .....	13
1.3.2 Métodos Principales de obtención .....	16
1.3.3 Aleaciones .....	21
1.4 Corrosión del Cobre .....	23

### Capítulo 2 "Corrosión Atmosférica del Cobre"

2.1 Corrosión Atmosférica y factores que la afectan .....	27
2.1.1 Humedad Relativa y Temperatura .....	30
2.1.2 Contenido de Cloruros .....	34
2.1.3 Contenido de Azufre .....	36
2.1.4 Otros Contaminantes .....	37
2.2 Atmósfera Marina .....	39
2.3 Atmósfera Industrial y urbana .....	40
2.4 Corrosión Atmosférica del Cobre .....	40

### Capítulo 3 "Pátinas de Cobre"

3.1 ¿Qué es una pátina? .....	44
3.2 Pátinas Naturales .....	44
3.2.1 Características de Pátinas Naturales .....	47
3.2.2 Importancia de las Pátinas Naturales .....	55
3.3 Pátinas Artificiales .....	56
3.3.1 Métodos de Obtención .....	57



**Capítulo 4 "Caracterización de las Pátinas"**

4.1 Análisis por Difracción de Rayos X .....	63
4.2 Análisis Químico .....	68
4.3 Análisis Electroquímico .....	74
4.4 Otros Análisis .....	80

**Capítulo 5 "Conclusiones"**

5. Conclusiones .....	97
-----------------------	----

**Capítulo 6 "Bibliografía"**

6. Bibliografía .....	100
-----------------------	-----

## RESUMEN

El cobre y sus aleaciones se utilizaron por el hombre desde la antigüedad. La elaboración de instrumentos de caza y casa, sin duda marcaron una etapa importante para el desarrollo de la humanidad.

Los utensilios fabricados por los antiguos llegan a nuestros días gracias a las excavaciones arqueológicas. En nuestro país la zona de Michoacán resulta ser la más rica en el trabajo de estos metales. Por otra parte, junto con los usos que el cobre tuvo y tiene a lo largo de la historia es innegable que el empleo que hicieron artistas y arquitectos, reunió al valor económico del material el valor estético.

De esta manera, el cobre y sus aleaciones estuvieron y están sometidos a la acción de agentes corrosivos: el suelo, atmósferas urbanas, industriales y marinas.

La naturaleza química y electroquímica del cobre le permiten en la mayor parte de los casos recubrirse de una capa protectora llamada pátina. Si por desgracia el metal no puede desarrollar una pátina adecuada, sea por los elementos aleantes o por contaminantes atmosféricos, la corrosión del metal avanza de manera dramática. Tal es el caso de la corrosión por cloruros llamada también "cáncer del cobre".

Por lo tanto en este trabajo se recopiló la información suficiente sobre el cobre, sus aleaciones y sus pátinas, ya sean naturales o artificiales, y la caracterización de éstas, dada su importancia en la preservación del patrimonio cultural. Además se analizarán y evaluarán las técnicas que se utilizan hoy en día para identificar a

los componentes de éstas y de esta manera saber si se tendrá una buena protección.

En un futuro se recomienda hacer más investigaciones sobre este tema, y así encontrar nuevas formas para desarrollar una pátina de mayor capacidad de protección, y de un realcé estético para las estatuas y monumentos principalmente, ya que se exponen a los agentes contaminantes que cada vez son más agresivos.

# Capítulo 1

## "Generalidades del cobre"

## 1.1 Propiedades del cobre

El cobre es un metal de color rojo característico, muy maleable y dúctil en estado de alta pureza. Posee una elevada conductividad térmica y eléctrica, esta última sólo superada por la plata; esta propiedad se ve muy afectada con la presencia de impurezas. Si después de su vaciado se enfría bruscamente desde la temperatura al rojo, el cobre se vuelve más suave y plástico, pero si se enfría lentamente se vuelve quebradizo, debido a la estructura cristalina gruesa que se genera con el enfriamiento lento.

El cobre cristaliza en la red cúbica de caras centradas y por su plasticidad fácilmente se le puede trabajar en frío.

En condiciones atmosféricas normales el cobre es bastante resistente a la corrosión, pero cuando la atmósfera es húmeda se recubre con una capa verde de pátina, a base de carbonato básico de cobre fuertemente adherida que lo protege de ulteriores ataques. Los vapores de ácido sulfhídrico lo ennegrecen con una leve capa de sulfuro de cobre que lo protege. Tiene nula resistencia a la corrosión del azufre y sus compuestos, debido a su gran afinidad por el azufre. Los ácidos clorhídrico y sulfúrico lo afectan muy lentamente, pero es soluble en el sulfúrico concentrado y caliente, el ácido nítrico lo disuelve violentamente aun diluido. Algunos ácidos orgánicos como los de los alimentos (vinagre) lo atacan. Todos sus compuestos son tóxicos. El cobre resiste la acción de las soluciones alcalinas, exceptuando las del amoníaco.

**Propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas del cobre tenaz refinado electrolíticamente.**

**Propiedades Generales <sup>[1]</sup>**

Estructura cristalina	Cúbica centrada en las caras
constante de la celda (20°C)	$3.6153 \times 10^{-10}$ m

**Densidad**

Líquido (1083°C)	$7.93 \times 10^3$ kg/m <sup>3</sup>
Sólido (1083°C)	$8.32 \times 10^3$ kg/m <sup>3</sup>
Sólido (20°C)	$8.89 \times 10^3$ Kg/m <sup>3</sup>

**Propiedades Térmicas <sup>[1]</sup>**

Temperatura de liquidus	1083°C
Temperatura de Solidus	1065°C
Calor latente de fusión	48.9 kcal/kg
Temperatura de ebullición	2595°C
Calor latente de vaporización	1150 kcal/kg°C
Calor específico (20°C)	0.092 kcal/(kg °C)
Cp (Cu Sólido)	$8.51 \times 10^{-2} + 2.36 \times 10^{-5} T$ K (kcal/kg°C)
Cp (líquido)	0.118 kcal/kg°C

**Coefficiente de expansión térmica lineal**

20-100°C (promedio)	$16.8 \times 10^{-6}$ 1/°C
20-300°C (promedio)	$17.7 \times 10^{-6}$ 1/°C

**Conductividad térmica**

(Cu sólido, 20°C)	$9.34 \times 10^{-2}$ kcal/m seg. °C
(Cu líquido, 1200°C)	$3.2 \times 10^{-2}$ kcal./m seg. °C

Emisividad total (como fracción de la  
emisividad de cuerpo negro)

Sólido (100°C)	0.02
Líquido	0.15
Sólido oxidado (200-600°C)	0.6

### Propiedades Eléctricas <sup>[1]</sup>

Resistividad eléctrica (20 °C)  
(recocido) 1.71x10<sup>-6</sup> ohm.cm

Conductividad eléctrica (20°C)  
(recocido) 5.8001x10<sup>5</sup> 1/ohm cm

Coefficiente de temperatura de la  
resistividad eléctrica (20°C) +0.0392x10<sup>-6</sup> ohm cm/°C

Conductividad eléctrica del cobre  
tenaz refinado electrolíticamente 5.85x10<sup>5</sup> 1/ohm cm

### Propiedades mecánicas del cobre tenaz recocido <sup>[1]</sup>

20°C (tamaño de grano: 0.0025 cm de diám.)

Módulo elástico 1.2x10<sup>11</sup> Newton/m<sup>2</sup> (17x10<sup>6</sup> lb/in<sup>2</sup>)

Resistencia a la tensión 2.3x10<sup>8</sup> Newton/m<sup>2</sup> (34x10<sup>3</sup> lb/ in<sup>2</sup>)

Límite elástico 7.6x10<sup>7</sup> Newton/m<sup>2</sup> (11x10<sup>3</sup> lb/ in<sup>2</sup>)

Alargamiento 50% (a la falla)

Dureza Rockwell F. 45

Intervalo de temperatura de trabajo  
en caliente ( 750 – 950 C )

## 1.2 Usos

La utilización del cobre es tan amplia en la ingeniería e industria puede deberse a la combinación de sus excelentes propiedades como son: altas conductividades térmica y eléctrica; gran resistencia a la corrosión; magnífica plasticidad para trabajarse en frío y en caliente; se presta para alearse con otros metales dando lugar a muchas aleaciones; además, gran facilidad para soldarse. Un elevado porcentaje de la producción mundial de cobre se utiliza para propósitos eléctricos (alambres, cables, tubos, cintas, tiras etc.) Fabricación de aparatos tales como destiladores, evaporadores, radiadores, alambiques. Condensadores; láminas para forrar recipientes. En la construcción naval y de edificios; aparatos domésticos; en la industria bélica.

Algunas de las calidades del cobre incluyen:<sup>[2]</sup>

1. Cobre electrolítico y de baja resistividad. Ambos contienen alrededor de 99.9% cobre con plata y se usa como conductores eléctricos.
2. Cobre arsenical que contiene de 0.25 a 0.50 % de arsénico. Este tipo de cobre se usa para elevar la resistencia mecánica y resistencia al calor, se utiliza para tubos de condensador.
3. Cobre afinado al fuego, distinto del cobre de los lagos (99.9% de Cu y se obtienen 199 g. de plata/ tonelada), el cual no ha sido purificado por electrólisis contiene casi el 99.10% de cobre y plata, con un máximo de 0.10% de arsénico; se usa para fines mecánicos.
4. Cobre desoxidado y exento de oxígeno, con 0.000% de oxígeno. Posee excepcional plasticidad y buenas propiedades para soldarlo y no está sometido a la fragilidad resultante de la exposición de una atmósfera reductora.



5. Cobre tenaz que puede contener hasta 0.070% de oxígeno. Si este tipo de cobre se calienta en una atmósfera reductora por encima de 399°C los gases reductores reaccionan con las partículas de óxido en la periferia de los granos y forman hendiduras, las cuales son causa de que la pieza resulte frágil. La presencia de pequeñas cantidades de oxígeno es esencial para obtener piezas coladas sanas con hornos de afino ordinario y da como resultado buenas propiedades mecánicas.

### 1.3 Extracción

De acuerdo con la definición tradicional, una mena es una roca que puede ser minada económicamente para ser utilizada como materia prima para la producción de metales. El aspecto económico es un punto importante el cual marca el límite entre lo que es una mena y lo que es roca sin valor, dependiendo del estado de la tecnología existente y del precio del metal en cuestión en el mercado. Hace cien años una mena de cobre tenía que contener por lo menos 5% de cobre para poder ser aceptada como mena.<sup>[3]</sup>

Casi el 90% del cobre que se produce en el mundo proviene de los minerales de sulfuro. Estos no se tratan fácilmente con los métodos hidrometalúrgicos de manera que la mayor parte de la extracción es mediante técnicas pirometalúrgicas. Los primeros en tratarse son los concentrados de cobre. Las menas de cobre se dividen en los tres siguientes tipos: 1.- Menas nativas; 2.- Menas oxidadas; 3.- Menas sulfuradas.

## Menas nativas

El mayor yacimiento de cobre nativo y de hecho el único importante de su clase en el mundo, se encuentra en la península septentrional del estado norteamericano de Michigan. La mena tiene un contenido medio del 1 por ciento de cobre, aunque se han encontrado bloques de metal puro que pesaban más de 100 toneladas. En efecto, en 1858, en la mina Minnessotta se encontró un bloque de cobre puro que pesaba 420 toneladas<sup>[4]</sup> y que tenía las dimensiones siguientes: 14m de largo, 5.5m de ancho y 2.5m de espesor máximo. Las menas se concentran por diferencia de peso específico en el agua, para obtener un producto que contiene del 40 al 70 por ciento de cobre, y a continuación se funden en hornos de reverbero y se someten a un afino usual. El cobre que aquí se obtiene es muy puro y contiene 0.0022 por ciento de plata por tonelada; además debido a su conductividad eléctrica más elevada, suele ser algo más caro que el tipo electrolítico corriente

## Menas oxidadas

Las menas oxidadas son características de los yacimientos que se encuentran cerca de la superficie, ya que son el resultado de la alteración y descomposición de los minerales sulfurados primarios por las aguas filtrantes del subsuelo. Estas aguas, cargadas con anhídrido carbónico, oxígeno y ácido sulfúrico, actúan sobre los sulfuros para producir óxidos, sulfatos, silicatos y varias sales básicas. Aunque son atractivas desde el punto de vista metalúrgico, pues se reducen fácilmente por el carbono y el óxido de carbono, las menas oxidadas han perdido importancia, ya que hace muchos años nuestros antepasados descubrieron y agotaron los depósitos de las mismas. Estos minerales oxidados, cuando están presentes en cantidad suficiente en la mena, pueden ser reducidos pirometalúrgicamente a cobre impuro en el alto horno, como se hizo en el pasado. Sin embargo, las menas de óxido que se explotan en la actualidad tienen una concentración muy baja de cobre para que se utilice la reducción pirometalúrgica directa. Además, la mayor parte de los

minerales de óxido no pueden ser concentrados eficientemente por flotación en espuma y, por consiguiente, se tratan con mayor efectividad con técnicas hidrometalúrgicas, es decir, por la lixiviación mediante ácido sulfúrico seguido por la precipitación o electrólisis del cobre de la solución.

La mena se prepara para la lixiviación quebrándola (por trituración y molienda si es necesario ) para exponer una superficie amplia que permita la extracción eficiente. Después se pone en contacto con un disolvente, casi siempre ácido sulfúrico, ya sea por gravedad en terreros grandes, por pilas de mena de bajo grado o por agitación mecánica en tinas o tanques (para menas de alto grado o concentrados).

Las soluciones resultantes de la lixiviación son tratadas para recuperar el cobre ya sea por precipitación, con hierro desechado (cementación) o, en caso de soluciones de lixiviación concentradas, por electrólisis. El cobre obtenido por cementación está contaminado con hierro y se vuelve a tratar normalmente en el horno de fundición o convertidor de una fundidora de sulfuros común. El cobre obtenido por separación mediante electrólisis se funde, se cuela y se envía normalmente al mercado para usos no eléctricos.

### **Menas sulfuradas**

Estas son, las más importantes de cobre. Por regla general son mezclas complejas de los sulfuros de hierro y cobre asociados con compuestos de hierro, zinc, arsénico, antimonio, bismuto, selenio, telurio, plata, oro y platino. La extracción de estas consiste en las cuatro etapas<sup>[5]</sup> siguientes:

- a) Concentración por flotación de espuma
- b) Tostación (etapa optativa)
- c) Fundición de matas (en altos hornos, de reverbero, eléctrico o de fundición)
- d) Conversión de cobre blister

Una innovación reciente ha sido combinar b), c), y d) en un proceso continuo; varias de estas combinaciones han alcanzado la etapa comercial.

El producto final de esta sucesión de etapas es el cobre blister impuro, el cual debe ser sometido a altas temperaturas y electrorrefinación antes de que se pueda utilizar.

### 1.3.1 Minerales de cobre (más comunes)

Los principales minerales de los cuales se extrae cobre se encuentran sólo en concentraciones pequeñas en las menas actuales y ya es raro encontrar un gran depósito que promedie más de 3% de Cu. Las menas de cobre que contienen hasta 0.75% provienen de minas subterráneas, mientras que menas con 0.5% se explotan a cielo abierto. El grado real de extracción abajo del cual la explotación del cobre ya no es redituable depende, por supuesto, de su precio de venta, el volumen de depósito y de costos de explotación y extracción. A medida que las minas actuales se agoten, se explotarán depósitos de grados cada vez más bajos y esto tenderá a elevar costos y precios.

Los minerales de cobre se presentan en la naturaleza en combinación con varias clases de materiales:

- a) Los óxidos de la ganga que no tienen valor comercial.
- b) Sulfuros de hierro (pirita  $\text{FeS}_2$ , pirrotita  $\text{FeS}$ ) que tampoco tienen valor comercial significativo.
- c) Otros sulfuros metálicos básicos, principalmente los de zinc, níquel y plomo, que sí tienen valor comercial.
- d) Metales preciosos (Au, Ag y metales del grupo del platino) que normalmente vale la pena recuperar durante los procesos de extracción y refinación.

Los objetivos del tratamiento de las menas de cobre son :

- a) Extraer la mayor cantidad de cobre con el menor costo posible.
- b) Aislar los otros sulfuros de valor con el fin de extraer sus metales.
- c) Recuperar los metales preciosos.

Este último objetivo generalmente se logra durante la etapa de electrorrefinación del cobre.

· Por orden de importancia, los minerales más interesantes de cobre son los que se muestran en la siguiente tabla 1.1<sup>[6]</sup>:

Tabla 1.1				
MINERAL	FORMULA	% EN METAL	DEN. RELATIVA	ASOCIACION
<b>S U L F U R O S</b>				
Calcopirita	$\text{CuFeS}_2$	34.6	4.1-4.3	Principal mena mineral más frecuentemente se encuentra en vetas con otros sulfuros, tales como galena, esfalerita, pirita, pirrotita, casiterita. Los minerales comunes de ganga son el cuarzo, calcita, dolomita.
Calcocita	$\text{Cu}_2\text{S}$	79.8	5.5-5.8	Frecuentemente asociada con cuprita y cobre nativo
Bornita	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	63.3	4.9-5.4	Asociada con calcopirita y calcocita en vetas
Covelita	$\text{CuS}$	66.5	4.6	Algunas veces como sulfuro primario en las vetas, pero más comúnmente como sulfuro secundario con la calcopirita, calcocita y bornita
<b>O X I D O S</b>				
Malaquita	$\text{CuCO}_3, \text{Cu(OH)}_2$	57.5	4.0	Azurita cobre nativo y cuprita
Azurita	$2\text{CuCO}_3, \text{Cu(OH)}_2$	55	3.8-3.9	Ocurre en zona oxidada no difundida como malaquita
Cuprita	$\text{Cu}_2\text{O}$	88.8	5.9-6.2	Oxidada en los depósitos con malaquita, azurita, calcocita
Crisocola	$\text{CuSiO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$	36.2		

### 1.3.2 Métodos principales de obtención

Existen dos métodos de producción del cobre: vía seca y vía húmeda. La metalurgia del cobre por vía seca es la más utilizada en la transformación de los minerales sulfurados; la metalurgia por vía húmeda se emplea exclusivamente para la transformación de los minerales de óxido de cobre.

La metalurgia por vía seca son:

- concentración del mineral
- tostación
- fundición de matas
- conversión

#### Concentración del mineral

En la actualidad la extracción de cobre de las menas es tan baja en este metal (1% Cu) que no vale la pena la fundición en directo. El calentamiento y fundición de enormes cantidades de material residual requeriría cantidades exorbitantes de combustible. Afortunadamente, los minerales de cobre contenidos en las menas pueden extraerse por medios físicos y formarse concentrados con alto contenido de cobre, los cuales pueden ser fundidos con un rendimiento económico bueno. El método más efectivo de concentración es la flotación en espuma mediante la cual a los minerales de cobre se les obliga a que se adhieran selectivamente a las burbujas de aire elevándose a través de la pulpa espumosa de la mena pulverizada. La selectividad de la flotación se crea al usar reactivos, los cuales extraen los minerales de cobre hidrofóbico (ávido de aire) mientras que los minerales de la ganga son ávidos de agua (hidrofílicos). Los minerales flotados se mantienen en una espuma estable encima de la celda de flotación de donde son retirados mecánicamente para formar el concentrado. Los concentrados característicos de cobre contienen de 20 a 30% de Cu.

## Tostación

La tostación consiste en la oxidación parcial de los sulfuros de los concentrados por flotación y en la eliminación parcial del sulfuro en forma de  $\text{SO}_2$ . La tostación se lleva a cabo cuando los concentrados reaccionan con el aire a temperatura entre 500 y 700°C, dentro de los tostadores tipo hogar o de lecho fluidizados bajo condiciones bien controladas. El producto del tostador, llamado calcinado, es una mezcla de óxidos, sulfatos y sulfuros cuya descomposición se puede variar mediante el control de la temperatura del proceso de tostación y la relación de aire a concentrado. El proceso de tostación normalmente es autógeno; produce una corriente concentrada de gases de  $\text{SO}_2$  (de 5 a 15% de  $\text{SO}_2$ ) apropiada para la recuperación de azufre como ácido sulfúrico<sup>[5]</sup>.

La tostación se usa en las fundidoras de horno de reverbero y eléctrico donde su propósito principal es secar y calentar la carga del horno, usando el calor de las reacciones exotérmicas de la tostación.

## Fundición de matas

Actualmente el proceso utilizado se conoce como fundición tipo ráfaga “flash” que consiste en eliminar las impurezas del concentrado del mineral sulfurado de cobre, teniendo como producto inmediato cobre metálico. Este proceso se basa en aprovechar el calor que generan las reacciones exotérmicas que tienen lugar durante la oxidación de azufre y de hierro.

Este proceso se emplea una mezcla de mineral sulfurado concentrado con fúndente silicoso y se usa un horno secador para eliminar la humedad de dicha mezcla; enseguida esta mezcla es transportada hasta la parte superior del horno “flash”, insuflada desde ahí con aire caliente.

La mata es una mezcla de cobre metálico con sulfuros residuales de cobre y de hierro. La escoria está formada principalmente de silicato de hierro,  $\text{FeSiO}_3$  y otras impurezas. Estos dos productos se separan fácilmente por diferencia de densidades.



El horno de ráfaga<sup>[7]</sup> tiene tres secciones principales como se muestra en la figura 1.

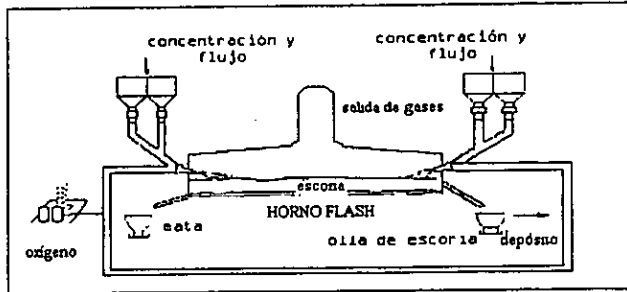
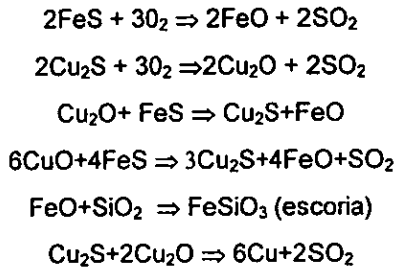


Fig. 1.1 Horno ráfaga o "flash"

- 1.- Una torre de reacción
- 2.- Un piso de sedimentación
- 3.- Una torre de escape o salida de gases.

En la torre de reacción<sup>[7]</sup> se llevan a cabo las siguientes oxidaciones:

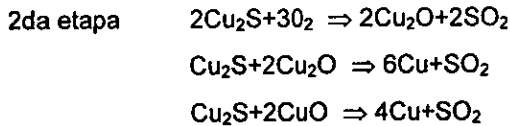
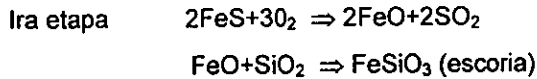


Los productos obtenidos en este horno son: mata, escoria y gases que arrastran humos y polvos.

### Conversión

La mata fundida se envía a unos convertidores horizontales que tienen por objeto continuar la refinación del cobre mediante un enérgico tratamiento oxidante,

insuflando aire a presión o una mezcla con oxígeno a través de la mata fundida ya contenida en el convertidor y mezclada con una pequeña cantidad de sílice que actúa como escorificante del hierro. Cuando se inyecta el aire mediante unas toberas a través de la mata fundida, el sulfuro de hierro se oxida a FeO eliminándose SO<sub>2</sub> por la salida del convertidor. El FeO reacciona con la SiO<sub>2</sub> formándose FeSiO<sub>3</sub> (escoria) con gran desprendimiento de calor, que junto con el producto durante la oxidación del azufre y del hierro, se mantiene caliente durante toda la conversión. Cuando todo el azufre del hierro se ha volatilizado y el FeO escorificado a FeSiO<sub>3</sub> comienza la oxidación del sulfuro residual del cobre, y tan pronto aparece el óxido de cobre, este reacciona con el sulfuro de cobre no oxidado, separándose cobre metálico y SO<sub>2</sub> hasta su eliminación total. Las reacciones más importantes que tiene el convertidor son:



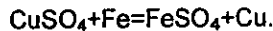
Los productos del convertidor son:

- a) Cobre
- b) Escoria, con mucho cobre
- c) Gases y humos que arrastran polvo.

El cobre contiene apreciables cantidades de impurezas como: antimonio, plomo, fierro, arsénico, zinc, oro, plata. Como estas impurezas afectan las propiedades mecánicas y eléctricas, se impone una purificación para eliminarlas y a la vez separar los metales preciosos; este proceso se conoce como refinación.

## Metalurgia por vía húmeda

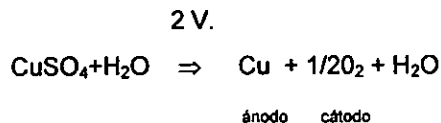
Se emplea en minerales de óxido pobres. Al principio los minerales se desmenuzan hasta obtener partículas<sup>[6]</sup> de 2 a 15 mm. y después se clasifican para obtener partículas de tamaños iguales. Cada tamaño se somete a la concentración en un precipitador. En el precipitador los minerales y la ganga se destruyen con un chorro de agua. Los minerales y la ganga se separan debido a que tienen diferentes pesos específicos: los minerales se precipitan, y la ganga flota. El mineral concentrado se trata con una solución débil de ácido sulfúrico y se filtra posteriormente para obtener una solución pura. La separación del cobre de la solución se realiza por electrólisis o desplazándolo con hierro ( chatarra) según la reacción:



El cobre obtenido se funde en hornos de llama directa y se afina.

## Separación por electrólisis

El cobre puede ser recuperado en forma comercial mediante electrólisis de soluciones de lixiviación concentradas o de los electrólitos producidos por las técnicas de extracción mediante disolventes. Esta separación es similar a la electrorrefinación con la excepción de que en la primera el ánodo se compone de un material inerte, normalmente plomo- antimonio o plomo- calcio. La reacción total para la electrólisis del cobre es:



El cobre se produce en el cátodo, el cual se forma sobre una base de cobre; el oxígeno se desprende en el ánodo y el ácido sulfúrico se regenera para volver a usarse como lixivante.

La separación por electrólisis requiere alrededor de 10 veces la tensión usada en la electrorrefinación (2 a 2.5V. contra 0.25V.) y así este proceso usa mayor cantidad mayor de energía eléctrica. El producto del cátodo es menos puro que el cobre obtenido por electrorrefinación principalmente debido a la contaminación del ánodo de plomo, el cual no es completamente inerte. Sin embargo, el cobre que se obtiene por electrólisis no es apropiado para la mayor parte de los usos eléctricos.

### 1.3.3 Aleaciones de cobre

El cobre se alea con varios metales porque las aleaciones resultantes son superiores en muchos casos al propio metal. Las aleaciones de cobre son más resistentes y duras que el cobre puro y pueden mejorarse sus propiedades mecánicas trabajándolas en frío y en algunos casos, con tratamientos térmicos. Las calidades comerciales del cobre no dan piezas coladas satisfactorias. Aleando el cobre se mejora sus características de colado, y sus aleaciones, tales como el latón y bronce, se utilizan para fabricar piezas coladas. En general, las aleaciones de cobre se mecanizan mucho más fácilmente que el cobre comercial, el cual es demasiado blando y tenaz para un mecanizado fácil.

Las aleaciones de cobre-zinc (latón) son más baratas que el cobre, debido al bajo costo del zinc, y superiores para muchas aplicaciones. Se puede encontrar al cobre aleado con varios metales como pueden ser el estaño, zinc, aluminio, níquel, plomo, de los cuales se abarcaran dos en particular que son: cobre-zinc (latón) y cobre-estaño (bronce).

### Latones

Se llaman latones<sup>[7]</sup> las aleaciones formadas a base de cobre con zinc, en proporciones normalmente de 0.5% hasta 45% de zinc. Variando el contenido de dichos elementos los latones cambian sus características físicas y consecuentemente varían sus aplicaciones.

Los latones se clasifican en dos grupos principales. En el primero se encuentran aquellos que pueden trabajarse en frío, caracterizándose porque combinan una buena resistencia a la tensión con gran ductilidad, magnífica resistencia a la corrosión y fácil soldabilidad. Estos son los latones alfa cuyo contenido de zinc no es mayor de 37%.

En el segundo grupo se encuentran aquellos latones que poseen menos ductilidad que los anteriores, caracterizándose por ser buenos materiales para trabajarse en caliente. Estos son los latones beta cuyo contenido de zinc es superior a 37% hasta un 44 %. Desde luego cabe aclarar que todos los latones pueden trabajarse en caliente. La tenacidad aumenta al crecer el porcentaje de zinc hasta 30% y después del cual disminuye bruscamente debido a la aparición de la fase beta. El efecto de esta fase en frío es la reducción de la tenacidad y se agudiza más el periodo de las aleaciones alfa que en el de las aleaciones alfa-beta

A continuación se presenta una relación de los latones más utilizados<sup>[7]</sup> en época actual :

**Latón rojo** ( Cu 85% y Zn 15%)

**Latón para cartuchos 70-30** (Cu 70% y Zn 30%)

**Latón fino** (Cu 66% y Zn 34%)

**Metal Muntz o metal amarillo** (Cu 60% y Zn 40%)

**Latón de corte libre** Cu 60 a 64%,Pb2 a 3.75% y el resto de Zn)

**Latón naval plomoso** (Cu 59 a 63%,Sn 0.5 a 1%, Pb 1.5% y el resto de Zn)

## **Bronces**

Se entiende por bronces<sup>[7]</sup> en general las aleaciones de cobre y estaño, desde 1% en adelante hasta el 32% de Sn. También se llamaron bronces otras aleaciones binarias; las más usuales son aleaciones ternarias. Estas aleaciones por regla general, se obtienen por fusión directa de sus constituyente, utilizando durante la fusión como desoxidantes: aluminio , arsénico, fósforo, magnesio, zinc, etc. Estas aleaciones son muy utilizadas en la industria para propósitos generales de fundición y en vaciados de piezas múltiples.

En los broncees industriales se encuentran dos fases o constituyentes estructurales que son: la fase **alfa** que es una solución sólida de Cu-Sn conteniendo entre 1y 9 % de estaño; y la fase **delta**, cuya concentración de estaño va de 26 a 32%. La primera fase es plástica, maleable y blando en frío, por lo tanto su uso es común en monedas y medallas, etc. Los broncees constituidos exclusivamente por la fase **delta** son muy duros y frágiles y actualmente no tienen muchas aplicaciones.

En cambio, los broncees formados por los constituyentes **alfa** y **delta**, son más usados en la industria por ser maleables y duros en caliente.

Existe una gran variedad de broncees entre los cuales tenemos:

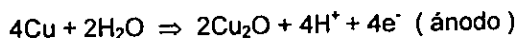
- **Broncees fosforados** (0.02 a 0.5% de P)
- **Broncees al silicio** (2.5 a 4% de Si)
- **Broncees al aluminio**
- **Broncees al manganeso**
- **Broncees para cañón**

#### 1.4 Corrosión del Cobre

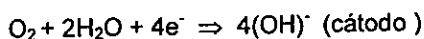
El cobre y sus aleaciones tienen muchas aplicaciones debido a su excelente resistencia a la corrosión, la cual se combina con sus otras propiedades. El cobre tiene baja velocidad de corrosión en aire contaminado, agua y ácidos no oxidantes deaireados. Las aleaciones de cobre han sido fabricadas durante miles de años y bajo atmósferas rurales tiene velocidades de corrosión menores a 0.4mm. en 200 años.<sup>[9]</sup> Resisten muchas soluciones salinas, alcalinas y compuestos orgánicos. Por otra parte son susceptible a un ataque en ácidos oxidantes, sales de metales pesados oxidados, sulfuros, NH<sub>3</sub> y algunos compuestos de azufre. La resistencia a las soluciones ácidas depende de la severidad del oxidante en la solución. La reacción del cobre con los compuestos del azufre es la formación de sulfuros de cobre (CuS y Cu<sub>2</sub>S).

En ambientes húmedos a temperatura ambiente, el producto de corrosión predominante responsable de la protección es el óxido cuproso (Cu<sub>2</sub>O). Esta capa es

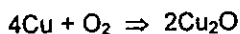
adherente y sigue una cinética de crecimiento parabólico. El óxido cuproso es de tipo semiconductor formándose mediante los procesos electroquímicos:



y



donde la reacción neta es:



Por las reacciones de corrosión en el proceso, los iones cobre y los electrones tienen que migrar a través de la capa de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Como consecuencia reducen la conductividad eléctrica de la capa por un incremento de cationes divalentes o trivalentes que mejoran la resistencia a la corrosión. En la práctica se agregan aleantes de aluminio, zinc, estaño, hierro y níquel para incrementar la capa, y éstos reducen la velocidad de corrosión significativamente.

Electrolíticamente el cobre refinado es casi inmune a la corrosión por esfuerzos y por hendidura, sin embargo, con una pequeña cantidad de fósforo ( 0.004% ) el cobre se torna susceptible.<sup>[10]</sup> a la corrosión mencionada anteriormente.

En resumen, el cobre es resistente a :

- 1) Agua de mar.
- 2) Aguas potable, calientes, frías, suaves y aireadas.
- 3) Desaireación caliente o fría,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  diluidos, ácido acético y otros ácidos no oxidantes.
- 4) Exposición atmosférica.
- 5) Halógenos bajo condiciones específicas.<sup>[11]</sup>

El cobre no es resistente a :

- 1) Ácidos oxidantes, por ejemplo  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  calientes, y aireación de ácidos oxidantes ( incluyendo ácidos carbónicos ).
- 2)  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( más  $\text{O}_2$ ), ion complejo  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  y  $\text{NH}_3$  ; estos componentes causan la corrosión bajo esfuerzos y las que la sufren más son las aleaciones.
- 3) Oxidación de sales y metales pesados, por ejemplo  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .
- 4) Sulfuros de hidrógeno, azufre, y otros compuestos de azufre.

Cabe hacer mención de un estudio realizado donde se evalúa el efecto de los componentes del agua de mar durante el fenómeno de corrosión por picadura de cobre,<sup>[12]</sup> en este trabajo se presenta el comportamiento electroquímico del cobre con los diferentes componentes del agua de mar y el efecto de éstos sobre la forma de ataque del cobre. Se observó que los iones cloruro, en unión con los iones sulfato, son los principales causantes del fenómeno de corrosión por picadura, existiendo además una relación significativa entre el potencial crítico de picado ( $E_p$ ) y la relación ( $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ ) de tipo parabólico, lo cual pone de manifiesto la importancia del ion sulfato en el fenómeno de corrosión por picadura como promotor de este tipo de mecanismo.



# Capítulo 2

## "Corrosión Atmosférica del cobre"

## 2.1 Corrosión Atmosférica y factores que la afectan

La corrosión de los metales en la atmósfera es un problema que tiene la misma antigüedad que el acero. A temperatura ambiente y en una atmósfera perfectamente seca, la corrosión metálica progresa a velocidad infinitesimal, de modo que puede ser ignorada para efectos prácticos; en cambio, adquiere especial relevancia sobre superficies húmedas. El mecanismo es electroquímico. El electrólito está constituido por una película de humedad muy delgada, o bien por una capa acuosa (de micrometros de espesor) cuando el metal aparece mojado, debido a la lluvia o al rocío.

Una buena parte de los daños que ocasiona la corrosión atmosférica a estructuras y equipos se debe a la condensación de humedad durante el enfriamiento periódico del aire. La formación de rocío depende de la humedad relativa (HR) del aire y del cambio de temperatura del metal. Cuando más seco esté el ambiente, mayor es el descenso de la temperatura que motiva la condensación de humedad; por el contrario, con una alta HR basta una ligera reducción de temperatura para llevar a la atmósfera a un estado de saturación.

Aun en atmósferas no saturadas, en la que no es posible teóricamente la formación de rocío, puede producirse la condensación de vapor de agua a causa de los fenómenos de condensación capilar y química. Favorecen a la condensación capilar, las superficies rugosas, las cubiertas por productos de corrosión de naturaleza porosa y las que han depositado polvo. La llamada condensación química se debe a las propiedades higroscópicas de ciertas sustancias contaminantes depositadas sobre la superficie del metal.

Este fenómeno de corrosión se encuentra en plantas químicas, estructuras subterráneas, y en un menor grado en agua de mar a elevadas temperaturas. Sin embargo, la mayoría de los daños a equipos, estructuras, etc., ocurre en la atmósfera, sin oxígeno y agua no sería posible la corrosión atmosférica. Un segmento grande en la industria de la pintura se ha dedicado a la tarea de fabricar y aplicar productos para la protección de los metales, mientras que la gran

producción en la industria de galvanizado ha contribuido para controlar la corrosión.

Se puede considerar a la corrosión atmosférica como un tipo de corrosión que resulta de la interacción entre una atmósfera natural y un material metálico expuesto en la misma. Por atmósfera natural se debe entender tanto la propia del exterior como la del interior de lugares de bajo abrigo. Las características físicas más importantes de una atmósfera natural son la temperatura, comprendida en un intervalo de  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $60^{\circ}\text{C}$  y el grado HR, entre 20 y 100%.<sup>[13]</sup>

Los factores que afectan principalmente a los materiales desde el punto de vista de su exposición a la atmósfera son los climáticos y químicos.

### Factores Climáticos.

En un amplio sentido, la corrosión es la degradación de los materiales para adoptar estados más estables en la naturaleza, siendo la corrosión metálica un fenómeno electroquímico provocado por el medio ambiente.

La corrosión total experimentada por un material en la atmósfera generalmente no se presenta en forma continua sino de manera discreta a lo largo del tiempo, es decir la suma es del producto de las velocidades de corrosión por el tiempo que la superficie permanece húmeda o mojada ( tiempo de humectación) de acuerdo con la siguiente expresión:

$$C_t = \sum_{i=1}^n v_i T_i \quad [13]$$

donde  $C_t$  es la corrosión total o pérdida de masa a lo largo del tiempo,  $v_i$  es la velocidad de corrosión registrada en los intervalos de tiempo considerados y  $T_i$  es el parámetro más importante en la corrosión atmosférica, que es el tiempo de humectación de la superficie metálica. Este parámetro es igual a la suma del

número de horas ( $t_i$ ) cuya humedad relativa es igual a 80% (HR 80%) que es donde ocurre la corrosión significativa. Esto de acuerdo con:

$$\tau_i = \sum_{i=1}^n t_i \quad [13]$$

debido a lo anterior, los factores climáticos juegan un papel importante en la corrosión atmosférica. El parámetro tiempo de humectación incluye factores como: temperatura ambiente afectada por la insolación y nubosidad del sitio, precipitación pluvial, viento, humedad relativa, etc. que lo establecen y lo modifican afectando el tiempo que la superficie permanece mojada o húmeda.

Por todo esto es que la climatología del lugar donde se encuentran expuestos los materiales es un factor fundamental en la corrosión atmosférica de los metales. Cabe hacer mención que en un macro y micro clima se llegan a tener condiciones muy diferentes, es decir, haciendo un comparativo entre el clima de ciudad universitaria y el resto del D.F., los factores climáticos del primero tendrán que variar debido a que se encuentra en una reserva ecológica, por lo que esta zona tenderá a estar constantemente húmeda.

### Factores Químicos

Se puede definir a la contaminación atmosférica como la presencia en el aire de sustancias extrañas, sean éstas gaseosas, sólidas o la combinación de ambas, en cantidad y durante un tiempo de permanencia que pueden provocar efectos nocivos a la salud humana y un deterioro de los bienes de uso y del paisaje.

En relación a su toxicidad, los contaminantes producen efectos nocivos en el ser humano y su medio ambiente. Además atacan a muchos metales y materiales de construcción, superficies pintadas, obras de arte, etcétera.

Los contaminantes atmosféricos de mayor importancia son: partículas suspendidas, ozono, monóxido de carbono, CO, óxidos de nitrógeno, NO<sub>x</sub> y dióxido de azufre, SO<sub>2</sub>. Los agentes contaminantes inorgánicos son generados por los vehículos y las industrias; los orgánicos por los basureros, las centrales termoeléctricas, refinerías y fabricas de papel producen el SO<sub>2</sub> en la atmósfera y los automóviles producen el CO.

Uno de los factores que determinan la intensidad del fenómeno corrosivo en la atmósfera es la composición química de la misma. El SO<sub>2</sub> y el NaCl son los agentes corrosivos más comunes en la atmósfera. El NaCl se incorpora desde el mar. Lejos de éste, la contaminación atmosférica depende de la presencia de industrias y núcleos de población, siendo el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) el contaminante principal por su frecuencia de incidencia sobre el proceso corrosivo; proviene de la combustión de sólidos y líquidos que contienen azufre.

Todas estas consideraciones implican la necesidad de medir la cantidad de los distintos contaminantes dispersos dentro de la capa de aire. La concentración de los contaminantes se mide en partes por millón o microgramos por metro cúbico (ppm o mg/m<sup>3</sup>).

### **2.1.1 Humedad Relativa y Temperatura.**

La humedad en la atmósfera se mide como humedad relativa. La humedad relativa es la proporción de la humedad absoluta al valor de saturación y se expresa como un porcentaje. En la tabla 1<sup>(14)</sup> se muestran comparaciones de la humedad atmosférica absoluta expresada en gramos de agua por metro cubico a diferentes temperaturas y diferentes humedades relativas. Esta compara la humedad relativa con la cantidad real de vapor de agua en un metro cubico de aire. Como indica la tabla 2.1, el contenido real de agua en el aire cambia rápidamente con la temperatura.

Es claro que en una atmósfera incontaminada a temperatura constante, no se esperaría corrosión apreciable en una superficie de metal puro a cualquier valor de humedad relativa debajo del 100% , sin embargo, debido a fluctuaciones de

temperatura ( la humedad relativa aumenta en la disminución de temperatura ) y debido a las impurezas higroscópicas en la atmósfera o en el metal mismo , la humedad relativa debe reducirse a valores por debajo del 100%, para asegurar que el agua no se condense en la superficie.

Un factor importante que determina la susceptibilidad a la corrosión atmosférica de un metal en un ambiente particular es el porcentaje de tiempo que esta expuesto a la humedad crítica. Este período de tiempo es llamado el “ tiempo de humectación”, y se determina midiendo el potencial entre un espécimen del metal corroyéndose y un electrodo de platino.

T A B L A 2.1										
Temp.	Humedades Relativas en (%)									
°C	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0	0.49	0.98	1.47	1.96	2.45	2.94	3.43	3.92	4.4	4.9
1	0.52	1.04	1.56	2.08	2.60	3.12	3.64	4.16	4.7	5.2
2	0.56	1.12	1.68	2.24	2.80	3.36	3.92	4.48	5.0	5.6
3	0.60	1.20	1.80	2.40	3.00	3.60	4.20	4.80	5.4	6.0
4	0.64	1.28	1.91	2.56	3.20	3.84	4.48	5.12	5.8	6.4
5	0.68	1.36	2.04	2.72	3.40	4.08	4.76	5.44	6.1	6.8
6	0.73	1.46	2.19	2.92	3.63	4.38	5.11	5.84	6.6	7.3
7	0.77	1.54	2.31	3.08	3.85	4.62	5.39	6.16	6.9	7.7
8	0.83	1.66	2.49	3.32	4.15	4.98	5.81	6.64	7.5	8.3
9	0.88	1.76	2.64	3.52	4.40	5.28	6.16	7.04	7.9	8.8
10	0.94	1.87	2.82	3.76	4.70	5.64	6.58	7.52	8.5	9.4
11	0.99	1.99	2.98	3.98	4.97	5.97	6.96	7.96	8.9	9.9
12	1.06	2.12	3.18	4.24	5.30	6.36	7.42	8.48	9.5	10.6
13	1.13	2.26	3.39	4.52	5.65	6.78	7.91	9.04	10.2	11.3
14	1.20	2.40	3.60	4.80	6.00	7.30	8.40	9.60	10.8	12.0
15	1.28	2.56	3.84	5.12	6.40	7.68	8.96	10.20	11.5	12.8
16	1.35	2.72	4.08	5.44	6.80	8.16	9.52	10.90	12.2	13.6
17	1.45	2.89	4.33	5.78	7.22	8.67	10.10	11.60	13.0	14.5
18	1.54	3.07	4.61	6.14	7.68	9.22	10.80	12.30	13.8	15.4
19	1.63	3.25	4.88	6.51	8.13	9.76	11.40	13.00	14.6	16.3
20	1.72	3.44	5.16	6.88	8.60	10.30	12.00	13.80	15.5	17.2
21	1.82	3.65	5.48	7.30	9.13	11.00	12.80	14.60	16.4	18.2
22	1.93	3.87	5.80	7.44	9.67	11.60	13.50	15.50	17.4	19.3
23	2.05	4.10	6.15	8.20	10.25	12.30	14.30	16.40	18.4	20.5
24	2.17	4.34	6.51	8.68	10.85	13.00	15.20	17.40	19.5	21.7
25	2.29	4.58	6.87	9.16	11.45	13.20	16.00	18.30	20.6	22.9
26	2.42	4.84	7.26	9.68	12.10	14.00	16.90	19.40	21.8	24.2
27	2.56	5.12	7.68	10.25	12.80	15.40	17.90	20.50	23.0	25.6
28	2.70	5.42	8.15	10.85	13.50	16.30	19.00	21.70	24.4	27.5
29	2.86	5.72	8.58	11.44	14.30	17.20	20.00	22.90	25.7	28.6
30	3.02	6.04	9.05	12.10	15.10	18.10	21.10	24.10	27.2	30.2

## Temperatura

En teoría, un cambio de temperaturas puede afectar directa o indirectamente a la corrosión metálica en la atmósfera. Al subir la temperatura, aumenta la velocidad de las reacciones electroquímicas, pero, al mismo tiempo, se acelera la evaporación de la humedad depositada sobre el metal, descendiende la concentración de oxígeno y la de otros gases corrosivos disueltos en ella, e incluso puede producirse cambios en las propiedades protectoras de las capas de productos de corrosión.

Las temperaturas extremas son de importancia mínima desde un punto de vista de corrosión atmosférica. En las temperaturas de congelación, el agua está en su forma sólida y por consiguiente no actúa como un buen electrolito. A otras temperaturas extremas, no permite a la humedad condensar y formar una película en la superficie. La corrosión atmosférica por lo general no procede rápido si no está sobre los 25°C. Si la temperatura cambia la humedad relativa también. A altas humedades, una pequeña gota en la superficie del metal puede comenzar el proceso de corrosión. Un aumento en la temperatura de la superficie tiene un efecto opuesto, por lo que esa humedad se evaporará y dejará la superficie lo suficientemente seca para que no haya ningún electrolito que promueva la corrosión.

La distancia de la tierra también representa una diferencia considerable en valores de humedad; normalmente se encuentran valores de humedad altos cerca de la superficie de la tierra. Por ejemplo a la puesta del sol, la humedad relativa cinco centímetros sobre el nivel del suelo es del 100%, pero sólo es el 50% a una altura de 200 centímetros,<sup>[14]</sup> en la tarde para el caso de la corteza de una nave puede cambiar de estar seco a húmedo en unos minutos. Este peligro constante debe protegerse con la aplicación de capas protectoras en los momentos que aumenta la temperatura. En el descenso de la misma el aire no puede contener ya a la humedad y el vapor empieza a condensar en la superficie que está a una temperatura ligeramente más baja que la del aire. Este punto en el que el aire ya no puede contener la humedad se la llama " punto de rocío".



La humedad, rocío, lluvia y niebla son todas las formas de agua que contribuyen de alguna manera para que haya mayor corrosión. Se supone que una superficie continuamente húmeda presenta más corrosión, aunque no es indispensable la continuidad para que se lleve a cabo.

### 2.1.2 Contenido de Cloruros

Por lo general no se recomienda aleaciones de cobre para el uso con cloruros, aunque la velocidad de ataque no es muy alta en la ausencia de humedad. Tseitlin<sup>[15]</sup> afirma que el límite superior de estabilidad del cobre en cloro seco con la presencia o ausencia de aire es a 150°C.

El cobre se corroe muy rápido en cloruros que contengan 1.5 y 30% de agua sobre los 130°C<sup>[16]</sup>. La alta velocidad de ataque de cobre por cloruros a temperaturas altas se indica en la siguiente tabla 2.2 <sup>[17]</sup>

**Tabla 2.2**

Temperatura °C	Velocidad de flujo del cloruro en ml/min.	Contenido de agua	Velocidad de corrosión, en mg/ (dm <sup>2</sup> ) (día)
280	40	SECO	63,000
	250	SECO	6,280,000
280	40		59,000
	250		5,840,000
280	40	0.4 %	38,000
	250	0.4%	2,780,000

La contaminación por cloruros es prevalectante en ambientes marinos donde casi toda la superficie está expuesta. También se encuentran en la industria del refinamiento de sal, la minería del carbón, industria de Cloro-álcali, y cualquier industria donde se usen cloruros solubles.

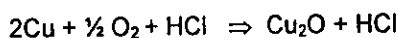
Por lo que el origen principal de los cloruros atmosféricos corresponde al agua de mar que puede arrastrar el ion cloruro disuelto como sal sódica, tras la evaporación. Ambas forman alcanzan en la atmósfera concentraciones comprendidas entre 0.5 y 5mg/m<sup>3</sup>.<sup>[18]</sup>

Otra fuente natural de emisiones a la atmósfera son los gases procedentes de volcanes en erupción, que llegan a lanzar a la atmósfera cantidades considerables de gases y partículas originando un aumento de casi un 40 % de HCl.<sup>[18]</sup>

A si mismo, las actividades de la naturaleza antropógena son responsables de la emisión a la atmósfera de cantidades importantes de estos compuestos. Se estima que anualmente se liberan en la atmósfera, procedentes de la actividad industrial, unas 3.10<sup>6</sup> toneladas de HCl.<sup>[18]</sup>

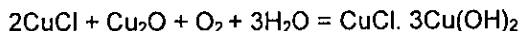
Hasta 1971 la atención estuvo centrada en el HCl, pero a parte de esa fecha los investigadores revelaron la existencia de otros cloruros ácidos, de monóxido de cloro y de cloruro de nitrosilo.<sup>[18]</sup>

Como se advirtió anteriormente una alta concentración de cloruros en el medio ambiente, también es muy significativa en la formación de las capas de corrosión. Felknecht<sup>[19]</sup> mostró que, al igual que el SO<sub>2</sub>, los cloruros( en este caso HCl gaseoso) en contacto con el cobre funcionan como un catalizador para la producción de la capa de Cu<sub>2</sub>O :



La formación de la capa de Cu<sub>2</sub>O tiene un crecimiento gradual que bajo condiciones de baja presión de HCl<sub>(gas)</sub> llega a tener un espesor de 1000 Å. Esta capa está formada por cristales diminutos y porosos ( al contrario de la capa de óxido producida sin catalizador) lo que hace que la penetración del HCl<sub>(gas)</sub> sea bastante buena al estar en contacto con el metal. En la interfase Cu / Cu<sub>2</sub>O el HCl<sub>(gas)</sub> continúa catalizando la formación de Cu<sub>2</sub>O mientras que en la interfase Cu<sub>2</sub>O/HCl<sub>(gas)</sub> aparecen cristales de CuCl. La velocidad de formación de la capa depende de la orientación de los cristales de CuCl y la presión de HCl<sub>(gas)</sub>. La formación de la capa de Cu<sub>2</sub>O, debido a las altas concentraciones de HCl, causa

la reducción del pH ( aproximadamente a pH=2 ).<sup>[19]</sup> Tal medio ácido disuelve al Cu<sub>2</sub>O y la solución resultante de CuCl se deposita en forma de cristales, siempre que sea excedida la constante de disociación . Las gotas de agua sobre la superficie porosa de Cu<sub>2</sub>O y CuCl provocan la formación de celdas locales.



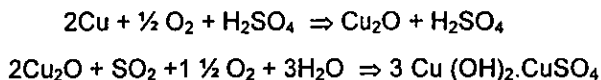
Esta estructura es compacta, y disminuye enormemente la corrosión del cobre. De acuerdo con los datos colectados por Wiederholt <sup>[19]</sup> la velocidad de la corrosión en atmósferas marinas para el cobre es de 3.8 micras/año.

### 2.1.3 Compuestos de Azufre

El SO<sub>2</sub> es un contaminante comúnmente encontrado en atmósferas urbanas e industriales y presente en la lluvia ácida, siendo responsable de los altos niveles de corrosión encontrados en estos sitios en combinación con la humedad relativa o precipitación pluvial altas.

En general, la oxidación a través de azufre o sulfuros se considera una de las formas más destructivas en la corrosión, inclusive más que la oxidación por oxígeno a altas temperaturas. El mecanismo básico de sulfuros es semejante al de la oxidación aireada, los mismos elementos aleantes proporcionan resistencia al atacar. La forma en la que el azufre esté presente afectará la proporción de ataque; cuando el oxígeno también está presente como en el caso de SO<sub>2</sub> o SO<sub>3</sub> estos compuestos ofrecen un grado mayor de protección que la del azufre producido por H<sub>2</sub>S u orgánicos ( qué en la mayoría de los casos se descomponen para dar H<sub>2</sub>S ) y, vapor de azufre.

De acuerdo a las investigaciones de Czech,<sup>[19]</sup> el SO<sub>2</sub> reacciona con el cobre en aire húmedo de la siguiente manera:



En la primera reacción se ve que el ácido sulfúrico actúa como un catalizador para la formación de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . La adsorción posterior de  $\text{SO}_2$  produce brocantita de color verde esmeralda, que es un sulfato básico de cobre. Análisis de rayos X sobre la superficie corroída, muestran la sobre capa de brocantita. Esto confirma conclusiones hechas sobre la capa de  $\text{Cu}_2\text{O}$  es protectora cuando tiene un espesor aproximado de 20 Å más allá del límite, el  $\text{Cu}_2\text{O}$  se torna en un depósito poroso.

Dolske y Meakin<sup>[20]</sup> realizaron una investigación sobre el "impacto de la deposición ácida en estatuas y monumentos de bronce y mármol" y en sus conclusiones se tiene que el examen inicial de los datos dispuestos revela que el deterioro de los bronces y mármoles es acelerado por la reducción del pH. Las reacciones de la lluvia con la superficie del material son probablemente influenciadas por una velocidad lenta o por una superficie muy porosa, como la de los mármoles. La disolución marcada del cobre de los bronces es probablemente determinada por la concentración de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$ .

#### 2.1.4 Otros Contaminantes

Aunque se han hecho muchos estudios de la oxidación de cobre, notablemente pocos estudios cuantitativos se han reportado en la corrosión de aleaciones de cobre en otros gases; a continuación se presentan otros contaminantes que pueden dañar al cobre.

##### Amoníaco

El uso de amoníaco con aleaciones de cobre es potencialmente peligroso debido a la tendencia del amoníaco, a causar corrosión bajo esfuerzos. Los latones son particularmente susceptibles a la corrosión por hendidura.

### Dióxido de Carbono

El dióxido de carbono es inerte al cobre y a sus aleaciones a temperatura ambiente y en ausencia de humedad; con la presencia de humedad y oxígeno la corrosión se torna relativamente apreciable en aleaciones de Cu-Zn.

### Monóxido de Carbono

En cobre y bronce el monóxido de carbono ataca a presiones altas. La exposición en un reactor al monóxido de carbono a 200°C y 260 atmósferas de presión produce las siguientes velocidades de corrosión:

cobre 3.1 mg/(dm<sup>2</sup>) (día) <sup>[17]</sup>

bronce 3.0 mg/(dm<sup>2</sup>) (día) <sup>[17]</sup>

### Gases de Combustión

La descarga de gases producto de los combustibles comerciales ataca fuertemente al cobre a 400°C y en menor grado a bajas temperaturas.

### Cloruro de Metilo

El polvo de cobre reacciona rápidamente con el vapor de cloruro de metilo a 270°C y 290°C y forman el CuCl.

### Ozono

Las velocidades de corrosión del cobre en el aire con un contenido de ozono de 0.5 al 1.4% y de 0-15 mg/l de agua son determinadas por Malkina<sup>[19]</sup> y se encuentran productos de corrosión como: CuO y Cu<sub>2</sub>O en altas concentraciones de O<sub>3</sub>.

## $S_2Cl_2$

Se ha reportado que el cobre no reacciona apreciablemente con el  $S_2Cl_2$  a una temperatura ambiente, pero a temperaturas alrededor de  $138^\circ C$  el cobre reacciona y forma los siguientes productos de corrosión:  $CuCl_2$ ,  $CuS$  y  $Cu_2S$ .<sup>[17]</sup>

## Vapor de ácido acético

En un estudio realizado por J.M. Bastidas<sup>[21]</sup> sobre el efecto del vapor de ácido acético en el cobre se tienen las siguientes conclusiones: El vapor de acético produce altas velocidades de corrosión en el cobre en el intervalo de 1 a 23  $mg/dm^2$  día. Bajo las condiciones experimentales probadas, el efecto de la humedad relativa al 100% en el proceso de corrosión es muy bajo y sólo se observaron en zonas locales pequeñas. La baja concentración de vapor acético induce a la aceleración de la corrosión, y en este caso a la formación de cuprita más o menos uniforme sobre toda la superficie del cobre.

Los principales componentes de la pátina, fueron cuprita, acetato de cobre, y acetato de hidróxido de cobre. Los resultados experimentales muestran la influencia del vapor de ácido acético en la cementación de la capa de pátina formada en el cobre a bajas concentraciones de acético. La presencia de un cloruro básico de cobre en la pátina significa que el proceso de la pátina no ha finalizado y que la concentración de vapor de acético continua modificando a la pátina.

## 2.2 Atmósfera Marina

Las atmósferas marinas son ambientes muy corrosivos. Sin embargo, el grado de severidad depende de varias variables. La humedad es generalmente alta, pero la temperatura depende del clima ( tropical, templado o ártico ) y de la cantidad de luz solar. El volumen de cloruros, que no es muy constante, dependerá de la distancia que haya en la rivera; también se encontraran partículas de sal

provenientes del mar que son transportadas por el viento para ser depositadas en las superficies expuestas. La cantidad de contaminación de sal disminuye rápidamente al alejarse del océano, y es muy afectada por las corrientes del viento.

### **2.3 Atmósfera Industrial y Urbana**

El progresivo deterioro de la calidad del aire, principalmente en zonas urbanas e industriales, es un hecho evidente desde que el hombre ha sustituido la energía producida por fuentes naturales (eólica, hidráulica) por la transformación de calor en fuerza motriz, principalmente al utilizar combustibles fósiles como generadores térmicos.

De entre los productos generados en esta combustión, cabe mencionar el dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno, que son recogidos por la humedad en partículas de polvo como ácido sulfuroso. Este es oxidado por algún proceso catalizador y se convierte en ácido sulfúrico que se establece en gotas microscópicas en superficies expuestas; también se encuentran presentes dióxido de azufre y ácido sulfuroso. El resultado de todo esto es que la contaminación más el punto de rocío o niebla producirá una alta corrosividad húmeda y una película ácida en superficies expuestas. Además si se tienen plantas químicas, u otros contaminantes, como pueden ser los cloruros que llegan a ser mucho más corrosivos que los sulfatos ácidos. La reactividad del ácido clorhídrico con la mayoría de los metales es más pronunciada que otros contaminantes como pueden ser: fosfatos y nitratos.

### **2.4 Corrosión Atmosférica del Cobre**

La naturaleza de los productos de corrosión formados en cobre expuesto en la atmósfera fue estudiada a fondo por Vernon y Whitby.<sup>[22]</sup> En los primeros periodos de exposición los depósitos contenían sulfuros y óxidos. Por la acción del ácido sulfúrico y por la oxidación del sulfuro, se formaba el sulfato de cobre, que al

hidrolizarse forma un sulfato de cobre básico coherente y adherente. Al inicio se tiene  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , pero en forma gradual incrementa su basicidad y hasta después de unos 70 años viene a ser  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  y es idéntico al mineral de brocantita. En algunos casos también se presentan pequeñas cantidades de carbonatos básicos  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  (malaquita), y cerca de la costa de los mares se produce cloruro básico  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  (atacamita). La presencia de los contaminantes atmosféricos es un factor esencial en el desarrollo de la pátina verde. En pruebas de laboratorio Vernon<sup>[22]</sup> demostró que la humedad relativa y la presencia de  $\text{SO}_2$  tienen un profundo efecto en la velocidad de corrosión del cobre, como en muchos otros metales. Cuando la humedad relativa es menor del 63% hay poco ataque aún con la presencia de mucho  $\text{SO}_2$ , pero cuando H.R. se eleva al 75%, la corrosión llega a ser muy severa y se incrementa más aún con el  $\text{SO}_2$  presente.

Para el caso específico de los bronce, se tiene que en atmósfera con presencia de sulfuros se forman productos de corrosión de color verde oscuro y negro.<sup>[23]</sup> En regiones secas predomina una capa rojiza café.<sup>[23]</sup> En atmósferas no muy usuales como la de los túneles de ferrocarril los bronce responden bien.

Estudios de los productos de corrosión en bronce han demostrado que tienen una determinada periodicidad.

Una sección transversal de la capa de corrosión en una aleación Cu-10Sn con una antigüedad de 75 años reveló distintas capas de cuprita roja y malaquita verde.<sup>[24]</sup>

En pruebas de laboratorio<sup>[24]</sup> fueron corroídas varías piezas de bronce bajo condiciones de temperatura y humedad constantes. Los productos de corrosión así obtenidos, muestran una estructura laminar con capas alternadas de óxido rojo de cobre y malaquita. Los espesores de estas capas tenían aproximadamente de 0.03 a 0.08 mm.

Desde que se forman las nuevas capas de cuprita (producto primario) cerca de la superficie del metal, los productos de corrosión, cuprita y malaquita se mueven o emigran a través de la superficie del metal.



Bajo estas bases de prueba, se estableció que la cuprita<sup>[24]</sup> es el producto primario en la corrosión del cobre y que la malaquita es formada a partir de la cuprita. Esto último requiere de la presencia de CO<sub>2</sub> y por supuesto de humedad.

Cuando se presenta una inusual rapidez de corrosión en el cobre y sus aleaciones durante la exposición atmosférica, es debido a las siguientes razones:

- 1) Excesiva contaminación debida a los productos de combustión.
- 2) Mal diseño y construcción de las estructuras, que resulta en la presencia de grietas donde la humedad se presenta por largos períodos.
- 3) Constante goteo de agua de lluvia contaminada o por ácidos orgánicos de líquenes.
- 4) Corrosión por fatiga debido a límites inadecuados de expansión y contracción como consecuencia de cambios bruscos de temperatura.

Muchos de estos factores se pueden evitar poniendo especial atención en el diseño.

# capitulo 3

## "patillas de cobre"

### 3.1 ¿Qué es una pátina?

- 1) Del latín Pátina, plato, por el barniz de que están revestidos los platos antiguos.
- 2) Es un producto de corrosión característico del cobre y sus aleaciones, (bronces y latones) de color verde aceitunado y es obtenida por la acción de la humedad (Exposición Atmosférica).

### 3.2 Pátinas Naturales

Cuando se expone cobre a la atmósfera ( y aleaciones de cobre ) por un tiempo prolongado, se formarán capas delgadas de productos de corrosión, por lo general de color verde – pardusco o azul verdoso. A esta capa se le conoce como pátina. La pátina es considerada para dar un aspecto agradable y estético a las esculturas y a la arquitectura. Una vez que la pátina se establece en el objeto, tiende a ser muy estable para volverse parte permanente de la edificación u objeto a la cual se le haya formado. Algunos cambios significativos pueden sufrir las pátinas bajo ciertas condiciones ambientales, que pueden ser perjudiciales. La escala de tiempos para la formación de la pátina varía substancialmente dependiendo de la locación geográfica, así como también la velocidad de corrosión se ha incrementado a partir de los años cincuenta. El tiempo requerido para la formación de la pátina en los años de 1920 era de menos de 10 años<sup>[25]</sup>, y esto fue por tres décadas<sup>[26]</sup> hasta que Freeman y Kirby<sup>[27]</sup> dieron otra escala de entre 10 y 14 años; Holmes<sup>[27]</sup> estableció que la escala es entre 6 y 7 años. En la figura 3.1 se presenta una gráfica en donde se establece que a medida que avanza el tiempo real, disminuye el tiempo para el desarrollo de la pátina.

años para desarrollar la pátina de Cu

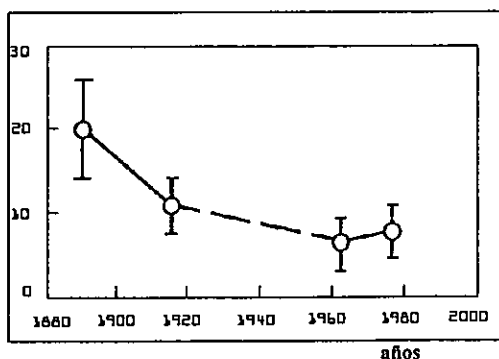


Fig. 3.1

Cuando se expone cobre a la atmósfera de inmediato se empieza a formar una capa pasiva de un grosor de alrededor de  $30 \text{ \AA}$ <sup>[28,29]</sup>. La capa primaria de cuprita<sup>[30,31]</sup> presenta una estructura de la forma  $\text{Cu}_2\text{O} / \text{CuO} [\text{Cu}(\text{OH})_2 \text{ ó } \text{CuO} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ <sup>[32,33]</sup>. Y por el número de estructura cristalina se tiene que las pátinas de cobre tienen un componente básico ( esto es que está incluido en el grupo de los OH) y la presencia de este hidróxido en la superficie inicialmente proporcionará muchos constituyentes en la pátina.

Se han hecho numerosos programas de campo sobre la exposición del cobre en la atmósfera sobre áreas específicas y los resultados de estos programas son presentados por Uhling<sup>[34=24]</sup>, Leidheiser<sup>[35=17]</sup> Mattsson y Holm<sup>[36=29]</sup> en los que se dan las velocidades de corrosión en diferentes ambientes y son:

- 0.5  $\mu\text{m año}^{-1}$  en atmósfera rural
- 1.0  $\mu\text{m año}^{-1}$  en atmósfera marina
- 1-2  $\mu\text{m año}^{-1}$  en atmósfera urbana
- 2.5  $\mu\text{m año}^{-1}$  en atmósfera industrial.

Un acuerdo generalizado es que en los primeros años de exposición<sup>[37]</sup> las velocidades son muy altas y después de 10 años bajan hasta el punto de ser

despreciables <sup>[34]</sup>. Los datos anteriores se determinaron mediante la técnica de pérdida de peso.

En la figura 3.2 se tiene una gráfica en la que se muestra cómo crece la capa de la pátina a medida que avanza el tiempo.

espesor ( $\mu\text{m}$ )

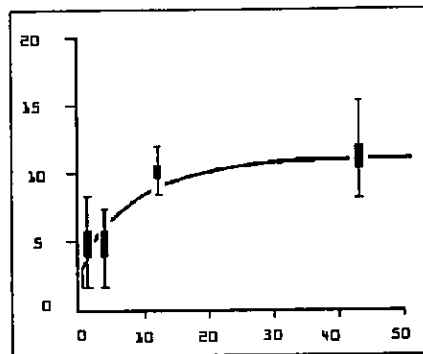


Fig. 3.2

años en exposición

Se ha hecho un número considerable de investigaciones y especulaciones sobre la naturaleza química y estado físico de las pátinas por corrosión y existen ciertos criterios los cuales pueden ser establecidos con un moderado grado de confianza en cuanto a la distinción entre una pátina formada por procesos naturales ocurridos durante la exposición prolongada y aquellas que han sido inducidas artificialmente. Se ha hecho un análisis de la literatura correspondiente a artefactos cuyo metal base es el cobre el cual ha mostrado un entendimiento en la naturaleza y estructura de las pátinas sobre el metal.

### Criterios de Identificación <sup>[38]</sup>

- 1) La presencia de un grosor substancial de cuprita inmediatamente contigua al núcleo del metal residual indica que la pátina es natural. Sin embargo, lo opuesto a está propuesta no implica que la pátina sea artificial.
- 2) La presencia de corrosión intergranular muy pronunciada. La penetración de la corrosión en el núcleo del metal residual a lo largo de los límites e intercaras entre los granos del metal (cristales) indica que la pátina es natural. Una vez más, lo opuesto a esta propuesta no quiere decir que se trate de una pátina artificial.
- 3) La presencia de una estructura periódica , con una capa o con bandas en los productos de corrosión indica que la pátina es natural. Sin embargo, la ausencia de tal característica no implica que la pátina es artificial.

Una de las ambigüedades en las propuestas anteriores es el hecho de que las técnicas especiales podrían ser conocidas para algunos individuos por medio de los cuales el crecimiento de la cuprita, corrosión intergranular o estructuras con bandas pueden ser inducidas artificialmente en el trayecto de la formación de las pátinas.

#### 3.2.1 Características de las pátinas naturales

Las pátinas de cobre son estructuras complejas química y metalúrgicamente. Su mayor constituyente químico es bien conocido y se le relaciona con especies encontradas en la atmósfera. Los componentes de la pátina no hacen reflejo directamente de la composición atmosférica, sin embargo, estos constituyentes poseen cierta solubilidad, estructura cristalina, reactividades químicas y velocidades de formación.

Considerando el desarrollo de la pátina natural, está claro que la brocantita  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ , es la substancia importante que necesita ser caracterizada, esto

es desde que se encontró como constituyente importante en las pátinas de cobre, y de la representación como etapa terminal en el proceso de patinación.

Para la producción de esta sustancia se necesitan cuatro ingredientes y son:

(i) Un suministro de iones de cobre. El proceso por el cual los iones son suministrados y el flujo de los iones son establecidos primeramente por las propiedades metalúrgicas ( estructura cristalina, densidad, etc.); (ii) Una capa acuosa en la superficie del cobre o de productos de corrosión subsecuentes. Esta capa se produce quizás por la adsorción del vapor de agua bajo condiciones altas de humedad o puede ser por el resultado de la precipitación activa; (iii) Una fuente de azufre. La procedencia podría ser de un gas atmosférico, partículas atmosféricas, o rastros de iones en precipitación; (iv) Un oxidante, quizás un gas atmosférico o un componente precipitado.

Para la producción de otros componentes que se encuentran también en las pátinas de cobre se necesitan los siguientes ingredientes:

(i) Una fuente de ácidos orgánicos. Esta fuente puede ser de ácidos orgánicos presentes como gases en la atmósfera o como constituyentes de precipitación.

(ii) Una fuente de iones cloruro. Esta fuente puede ser en fase gaseosa (compuestos tales como HCl), pero la dependencia direccional demostrada de corrosión por cloruros en situaciones marinas<sup>[39]</sup> sostiene que la contribución de partículas tiene que ser significativa en fuentes tales como el mar, sal y aerosoles.

(iii) Una fuente de iones nitrato. Esta fuente puede ser cualquier gas atmosférico o iones nitrato en precipitación.

(iv) Dióxido de carbón disuelto. La evidencia para la presencia de los carbonatos es la malaquita, que se encuentra como restos esparcidos en las pátinas de cobre; los carbonatos no son abundantes y son el resultado de procesos que involucran al CO<sub>2</sub> disuelto en la atmósfera para el desarrollo de la pátina.

Las pátinas naturales de cobre no tienen una apariencia lisa y uniforme, pero son bastante heterogéneas. La superficie muestra una estructura con una alta porosidad esto es común para pátinas formadas en la atmósfera.<sup>[40]</sup> Esta porosidad puede ser muy fácil de demostrar por la capacidad de absorber cantidades significativas de agua.

Cuando se exponen superficies de cobre largas en combinación con una variedad de inclinaciones a la exposición solar, la patinación no procederá uniformemente. En cambio en una posición horizontal la superficie se patinará más rápido que en una vertical.<sup>[41,42]</sup>

Estudios en laboratorio indican que los fotones solares pueden acelerar la corrosión del cobre en un ambiente controlado,<sup>[43]</sup> sin embargo, exámenes cuidadosos han demostrado que los fotones no tienen un papel preponderante en el proceso de patinación<sup>[44]</sup> bajo condiciones normales; la adherencia de la pátina es muy alta además de ser estable al rozamiento o bajo condiciones secas o en la presencia de agua y alcohol, sin embargo se exfolia fácilmente si se humedece con acetona.

La composición y estructura cristalina de las pátinas de cobre dependerá en gran medida de las sustancias que se utilizaron para el ataque de las cuales se mencionan a continuación las más comunes:

### 1) Oxidos de cobre y azufre

La especie inicial que se forma en la superficie cuando se expone a la atmósfera es la cuprita [óxido de cobre (I) o  $\text{Cu}_2\text{O}$ ] Esto es detectado fácilmente por la difracción de rayos X a muestras que hayan tenido pocos meses de exposición.<sup>[45,46]</sup> La cuprita tiene una simetría de cristal cúbico. Las dimensiones de la unidad del cubo son de  $a_0 = 4.2696 \text{ \AA}$ .<sup>[47]</sup> La cuprita es insoluble en agua y poco soluble en ácido.

El sulfuro de cobre es encontrado ocasionalmente como un componente de pátinas de cobre en áreas urbanas.<sup>[41,48=22,49]</sup> En este caso, la composición y la forma exacta del mineral no pudo ser identificada por Vernon y Whitby; ellos dedujeron que se trataba de calcocita [ sulfuro de cobre (I) o  $\text{Cu}_2\text{S}$ ], después Schikorr<sup>[50]</sup> descubrió que se trataba de covelita [ sulfuro de cobre (II) o  $\text{CuS}$ ], que coexistía con brocantita.



## 2) Sales inorgánicas de cobre

La Brocantita es una mezcla hidróxido- sulfato de cobre,  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ . Es casi siempre el componente más común en la pátina verde cuando se expone a la atmósfera <sup>[46,48]</sup> y también se detecta muy rápido por la difracción de rayos X. Su estructura cristalina es tetragonal  $a_0= 13.08 \text{ \AA}$ ,  $b_0= 9.85 \text{ \AA}$ ,  $c_0= 6.02 \text{ \AA}$   $\beta=103^\circ 22'$ . <sup>[51]</sup>

La antlerita es una mezcla de hidróxido- sulfato de cobre,  $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ . Este constituyente no es muy común encontrarlo en la pátina y se empiezan a reportar distintos estudios de muestras que llevan pocas décadas de exposición con estructura ortorrómbica. Las dimensiones de la celda son  $a_0=8.226 \text{ \AA}$ ,  $b_0= 6.046 \text{ \AA}$ ,  $c_0= 11.978 \text{ \AA}$ . <sup>[51,52]</sup> Gettens <sup>[53]</sup> encontró antlerita que predominaba en la pátina de estatuas de bronce <sup>[54]</sup> en un medio de lluvia ácida.

## 3) Otros sulfatos

Un tercer mineral con sulfato llamado posnjakite,  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , fue encontrado en las pátinas de cobre en 1974 por Biestek y Drys. <sup>[55]</sup> Este es isomorfo. La presencia de una sal básica hidratada de cobre fue notada por primera vez por Vernon <sup>[48=22]</sup> y no se identificó ni como langita o posnjakite y ya con el tiempo se conoció como posnjakite.

## 4) Cloruros

La atacamita y paratacamita. Se ha encontrado que cada uno de los dos polimorfos en cuestión tiene características únicas en cuanto a sus propiedades cristalóquímicas y que la determinación de las proporciones relativas de estas fases en una pátina de corrosión es diagnóstico de la composición del medio en el cual se llevó a cabo la corrosión.

Para resumir los aspectos que tienen que ver con el problema de la determinación de la autenticidad de la pátina se tiene que:

- a) Una vez formadas, la atacamita y paratacamita no sufren transformaciones de fase a temperatura y presiones ordinarias. Esto es que no es posible que a temperatura ambiente una de estas fases se convierta en otra. A partir de este hecho, la proporción relativa de atacamita a paratacamita encontrada en la pátina sobre un artefacto es la misma que la proporción en la cual se formaron estas dos fases por el proceso de corrosión.
  
- b) La proporción relativa de atacamita a paratacamita es sensible a:
  - i) pH de los sitios de nucleación en la vecindad inmediata
  - ii) Concentración de las sales de cobre en el medio
  - iii) Concentración de iones cloruro
  - iv) Temperatura.

Sin embargo, no es afectada por la velocidad de formación de los productos de corrosión.

Los cuatro factores mencionados están íntimamente relacionados entre ellos, debido a que el pH determina el grado de hidrólisis de las sales de cobre, el ion cobre (II) interacciona con los iones cloruro para formar una serie de iones complejos y todos estos equilibrios son sensibles a la temperatura del medio.

## 5) Nitratos

Los iones nitrato son solubles y abundantes en las pátinas de cobre como se indica en el análisis realizado por Graedel.<sup>[56]</sup> La forma cristalina del nitrato básico de cobre [gerhardita,  $\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$ ] es observado en ocasiones expuesto o no, al aire libre.<sup>[57,58]</sup>

## 6) Carbonatos

La Malaquita es una mezcla de carbonato e hidróxido de cobre (II),  $\text{Cu}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ . Alguna vez se pensó que era el principal componente en las pátinas de cobre,<sup>[59]</sup> la malaquita se reconoce ahora como el constituyente de menor rastro, o el que menos se presenta de todas las especies cuando se expone a la atmósfera.<sup>[45,53,59,60,61=36]</sup> Vernon<sup>[59]</sup> sugirió que esto ocurría sólo si se presentaba ácido carboxílicos. Respecto a la azurita,  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , también hubo reportes para su obtención.<sup>[62,63]</sup> La corrosión de cobre por carbonatos son como firmas es decir que se identifican muy fácil.<sup>[57]</sup>

## 7) Sales orgánicas de cobre

Formato: Como se mostró en los datos de cromatografía de Gradel,<sup>[56]</sup> los iones de formato presentes en los componentes de la pátina son solubles; aunque las concentraciones de iones de esta especie son relativamente bajas. Estos datos son confirmados de alguna manera por Vernon y Whitby,<sup>[61=36]</sup> quienes descubrieron pequeñas cantidades de combinación de ácidos carboxílicos en muestras expuestas en Inglaterra.

## 8) Acetato

Los iones acetato están presentes en las pátinas de cobre a concentraciones muy altas, pero también se llega a encontrar al formato cerca de los nitrato.<sup>[56]</sup> El acetato de cobre tiene solubilidad mixta en agua y es soluble en ácido.

## 9) oxalato

El oxalato es identificado en dos estudios de estatuaria de bronce en Venecia.<sup>[49,64]</sup> La estructura cristalina es indeterminada, Alunno-Rossetti y Marabelli<sup>[49]</sup> le asignaron la siguiente fórmula:  $\text{Cu}(\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

En la tabla 4 se presentan los principales minerales y sustancias con posible relevancia a la corrosión de cobre.

Tabla 3.1<sup>[44]</sup>

Tabla 3.1

Substancia*	Cristalografía	Fórmula	Solubilidad ++
<b>Metales, óxidos e hidróxidos</b>			
Cobre	cúbica	Cu	iw,sa
Cuprita	cúbica	$\text{Cu}_2\text{O}$	iw,sa
Oxido de cobre (I)	ortorrómbica	$\text{Cu}_2\text{O}$	iw,sa
Paramelaconíta	tetragonal	$\text{Cu}_4\text{O}_3$	iw,sa
Tenorita	monoclínica	CuO	iw,sa
Hidróxido de Cu (2)	cúbica	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	iw,sa
Hidróxido de Cu (2)	ortorrómbica	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	iw,sa
Peróxido de Cu (2)	----	$\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	iw,sa
<b>SULFUROS</b>			iw,sa
Calcocita	monoclínica	$\text{Cu}_2\text{S}$	iw,sa
Calcocita alta	hexagonal	$\text{Cu}_2\text{S}$	iw,sa
Digentita	cúbica	$\text{Cu}_9\text{S}_5$	iw,sa
Djurtetita	monoclínica	$\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$	iw,sa
Anilicita	ortorrómbica	$\text{Cu}_7\text{S}_4$	iw,sa
Covelita	hexagonal	CuS	iw,sa
<b>SULFITOS</b>			iw,sa
Chvreul's sal	----	$\text{Cu}_3(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	iw,sa
Sulfito de Cu (I)	----	$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	iw,sa
<b>SULFATOS</b>			
Calcocianita	ortorrómbica	$\text{CuSO}_4$	sw,a
Sulfato de Cu (2)	triclínico	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	sw,a
Sulfato de Cu (2)	monoclínica	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	sw,a
Bonaita	monoclínica	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	sw,a
Dolerofaniúta	monoclínica	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$	iw,sa
Antleraita	ortorrómbica	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$	iw,sa

Continuación de la tabla 3.1			
Brochantita	monoclínica	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	iw,sa
Langilita	ortorrómbica	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	iw,sa
Posnjakita	monoclínica	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	iw,sa
<b>Cloruros*</b>			
Nantoquita	cúbica	$\text{CuCl}$	iw,sa
$\beta$ Cloruro de Cu (I)	hexagonal	$\text{CuCl}$	iw,sa
Tolbachitita	monoclínica	$\text{CuCl}_2$	sw,a
Eriocalcítita	ortorrómbica	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	sw,a
Oxicloruro de Cu II	ortorrómbica	$\text{Cu}_2\text{OCl}_2$	-----
Atacamita	ortorrómbica	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	iw,sa
Paratacamita	triclínico	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	iw,sa
Botallaquatita	monoclínica	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	iw,sa
Cloruro de Cu II b	monoclínica	$\text{CuCl}(\text{OH})$	sw,a
$\beta$ cloruro de Cu II b	ortorrómbica	$\text{CuCl}(\text{OH})$	sw,a
Calumetita	ortorrómbica	$\text{Cu}(\text{OH},\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	iw,sa
Antonita	monoclínica	$\text{Cu}(\text{OH},\text{Cl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	iw,sa
Cloruro de Cu II bh	ortorrómbica	$\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-----
<b>CARBONATOS</b>			
Carbonato de Cu I	-----	$\text{Cu}_2\text{CO}_3$	iw,sa
Carbonato de Cu II	hexagonal	$\text{CuCO}_3$	iw,sa
Malaquita	monoclínica	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	iw,sa
Azurita	monoclínica	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	iw,sa
<b>Nitritos y Nitratos**</b>			
Nitrato de Cu II b**	-----	$\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6$	iw,sa
Nitrato de Cu II	ortorrómbica	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	sw,a
Nitrato de Cu II h**	monoclínica	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	sw,a
Oxinitrato de Cu II	-----	$\text{Cu}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6$	-----
Gerardítita	ortorrómbica	$\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$	iw,sa
Nitrato de Cu II b	monoclínica	$\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$	iw,sa
<b>FOSFATOS</b>			
Pseudomalaquita	monoclínica	$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-----
Cornetita	ortorrómbica	$\text{Cu}_3\text{PO}_4(\text{OH})_3$	-----
Libetenita	ortorrómbica	$\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$	-----
Tagilita	-----	$\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-----
<b>ORGANICOS *</b>			
Acetato de Cu II	-----	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	sw,a
Formate de Cu II h**	ortorrómbica	$\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2$	sw,a
Oxalato de Cu II h	-----	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$	iw,sa

\* incluyendo cada grupo básico (b) e hidratado (h) compuesto

\*\* solubilidad del agua en temperatura de cuarto (w) y ácidos fuertes (a) se da como insoluble o escasamente soluble (i) o soluble con o sin descomposiciones

### 3.2.2 Importancia de las pátinas naturales

Los usos que tuvo y tiene el cobre a lo largo de la historia son innegables, el empleo que hicieron de este artistas y arquitectos, reunió un valor económico y estético. De esta manera el cobre y sus aleaciones estarán sometidos a la acción de agentes corrosivos: el suelo, atmósferas urbanas, industriales y marinas.

La naturaleza química y electroquímica del cobre le permiten en la mayor parte de los casos recubrirse de una capa protectora conocida comúnmente como "pátina". Si por desgracia el metal no puede desarrollar una pátina adecuada, sea por los elementos aleantes o por contaminantes atmosféricos, la corrosión del metal avanza de manera dramática. Tal es el caso de la corrosión por cloruros llamada también "cáncer del cobre".

Por eso la importancia de investigar sobre el cobre, sus aleaciones, sus pátinas, ya sean naturales o artificiales, y la caracterización de éstas, dada su reelevancia en la preservación del patrimonio cultural.

La diferencia en una obra de arte de metal y un bien cultural de metal en los tipos de pátina, radica en la naturaleza misma del objeto. Una obra de arte o escultura, conlleva a una serie de aspectos que no están presentes en un bien cultural cualquiera.

En una escultura, todos sus elementos tanto materiales como conceptuales, como forma, imagen, técnica de manufactura y la pátina misma, están determinadas únicamente por un interés artístico y es por eso que debe ser este concepto el que prevalezca como guía teórica y práctica, ante una intervención de restauración. Un bien cultural en cambio, está determinado en todos sus aspectos, diseño, forma, acabado, etc., radicalmente distinto, esto es, por su funcionalidad. En ambos casos se debe tener en cuenta las consideraciones que normalmente se aplican en un proceso de restauración, como son el respeto a la información histórica del objeto, la imagen ( forma o diseño ), la tecnología empleada en su manufactura y el paso del tiempo, todos estos aspectos importantes para la teoría de la restauración en general.

En una obra de arte la pátina puede estar arriesgando la estabilidad de la obra, por lo que es necesario hacer una consideración adicional al plantear su remoción, tomando en cuenta que es una parte integral del objeto y fue concebida para formar parte de él. Será necesario entonces establecer un proceso de intervención cuyas bases teóricas incluyan estas ideas para resolver si este tipo de pátina debe conservarse, restaurarse, removerse o removerse y volverse aplicar en un caso parcial o total.

En cualquiera de estos casos será necesario, además de establecer los parámetros teóricos de la intervención, investigar las características materiales de este tipo de pátinas, a fin de determinar su comportamiento, composición, efectos sobre la superficie metálica, aspecto original, el paso del tiempo y especialmente si la pátina tuvo un buen desarrollo, para que contribuya a aislar a la superficie del contacto con el medio ambiente y, por lo tanto, protegerla y estabilizarla.

### **3.3 Patinas Artificiales**

La patinación es un proceso de coloreado o cambio de apariencia artificial y superficial de un metal o aleación. La pátina, o capa adherida, es casi invariablemente el resultado de una corrosión química, pero este cambio de apariencia puede efectuarse también por medio de otras técnicas, como la electrodeposición de otro metal.

Los colores que se producen por la exposición a sustancias químicas son por lo general películas superficiales delgadas de óxidos y sulfuros. En ocasiones se producen combinaciones de ambas y con menor frecuencia, la formación de nitratos, fosfatos, cloruros, carbonatos y otros.

La patinación artificial fue practicada en varias culturas en periodos continuos. No obstante, dentro del amplio contexto para el tratamiento superficial de los objetos dentro de la escultura y la arquitectura, una variedad de fundamentos diferentes pudieron ser observados para el patinado en aquellos tiempos y

analizados. En estos se incluyen la protección y el embellecimiento que se le daban a tales objetos; ya sea en la escultura como en la arquitectura, para igualar a estas pátinas naturales en antigüedades esculturales y arquitectónicas, se realizan estudios para emular a los procesos naturales.

Los principales métodos de patinación artificial llegan a ser tan precisos como los casos típicos en pátinas naturales. Aunque las raíces de patinación contemporánea son recientes en origen.

### 3.3.1 Métodos de obtención

Para la patinación artificial existen algunos métodos que son utilizados en objetos de arte para darles un acabado más atractivo y de paso para protegerlos de las inclemencias del medio ambiente a los que van hacer expuestos.

Existen tres métodos fundamentales<sup>[65]</sup> para aplicar una pátina en metales, estos métodos consisten en:

1. Aplicación de químicos a la superficie calentada ( **método en caliente** ).
2. Aplicación de químicos a la superficie fría, por aplicación local o inmersión ( **método en frío** ). Una variación de este consiste en aplicar los químicos a la superficie fría y luego calentarla.
3. Exposición de la pieza a una atmósfera cargada de vapores químicos en cámara sellada ( **método en cámara** ).

Los químicos pueden aplicarse usando una brocha suave. Es importante evitar brochas o pinceles con elementos metálicos, como fierro, por que al aplicar los ácidos se puede contaminar el metal y los químicos y alterar el efecto esperado. Es preferible usar alguna herramienta de madera o plástico ( este último sólo para los procesos en frío ); también se puede utilizar un aspersor para aplicar los químicos, el cual es más lento pero produce pátinas más uniformes y homogéneas.



## 1. Método en caliente

Cuando los químicos se aplican sobre la superficie calentada, el metal debe estar muy caliente para que el líquido escurra; para lograr una superficie uniforme se empareja la cantidad de líquido sobre la superficie con una brocha.

En este método se debe enjuagar periódicamente la pieza para prevenir una sobreoxidación de la superficie, la cual dará como resultado concentraciones gruesas que pueden escamarse, dando un aspecto desigual a la superficie. Esto se debe a las altas temperaturas involucradas, que promueven una concentración demasiado alta en la solución por la evaporación del agua que contiene. Los procesos de alta temperatura en general se consideran no solo muy peligrosos, sino muy drásticos para la pieza, pues frecuentemente llegan a destruirla, sin embargo, dependiendo de la fórmula utilizada, en este método se logran pátinas muy homogéneas con pocas aplicaciones y en un corto tiempo. En otras fórmulas la aplicación de calor no se recomiendan, porque, o no se logra ningún efecto, o la pátina producida se quema con mucha facilidad.

Con respecto a esta última afirmación cabe destacar que es muy importante controlar la cantidad de calor aplicada, no solo por el riesgo para el metal y para la pátina misma, sino porque la cantidad de temperatura influye en el tono de color logrado.

Las fuentes de calor utilizadas para este método son muy variadas, pueden usarse pistolas de aire caliente, distintos tipos de sopletes, gas, gasolina o aceite, aparatos para soldadura de acetileno, o en general cualquier aparato que produzca calor. De todos estos el más recomendable es la pistola de aire caliente con regulador de temperatura.

## 2. Método en frío

La aplicación de químicos sobre la superficie fría es más difícil de controlar, necesitan ser aplicados más escasamente y luego calentarse la pieza ligeramente para acelerar la oxidación. No se debe sobre- calentar el metal cuando se hace de

esta manera, y se debe dejar enfriar totalmente antes de aplicar más solución. Es el método más lento, pero la pátina que se obtiene es más fina.

La aplicación de los químicos sobre la superficie fría del metal sin aplicación posterior de calor, actúa muy lento por un período largo de tiempo producirá pátinas más sutiles. Dependiendo del tipo de fórmula usada y de su concentración, se requerirá de una o varias aplicaciones sucesivas. Se deja secar a temperatura ambiente y se puede cubrir con algún material que permita un secado más lento y homogéneo.

### 3. Método en cámara

La aplicación de pátinas por exposición del metal a atmósferas cargadas de vapores químicos en cámara sellada es un método que permite la formación de colores muy uniformes, de capas muy delgadas y homogéneas sin riesgo para la superficie. Este principio es cierto en general pero dependerá del tipo de solución empleada.

Usualmente este proceso se aplica a objetos de pequeño formato. El bronce puede introducirse a la cámara frío o caliente, seco o mojado, según el tono del color deseado y de la fórmula utilizada.

En general este método funciona mejor para soluciones ácidas con o sin sales, que para soluciones acuosas, porque en éstas las sales se depositan en el fondo y lo que se evapora es sólo el agua, debido a que al estar dentro de una cámara, aún cuando se haya aplicado caliente, se enfrían las sales se depositan y la concentración de la solución cambia radicalmente.

En este tipo de pátinas, cuando se usan ácidos concentrados o bases o combinación de ambos, con o sin sales, se logra un color muy parejo y uniforme. Por esto es necesario vigilar continuamente las piezas en la cámara, pues si se pasa el tiempo requerido, hay riesgo de perder el efecto logrado.

#### 4. Otros estudios

Los trabajos de arte en bronce eran colocados en museos o en ambientes al aire libre, estas obras deben ser preparadas adecuadamente; un ejemplo es que los sulfuros en las estatuas de bronce son agresivos.<sup>[44]</sup> La oxidación del bronce en procesos de soluciones acuosas producen la formación de una capa cuyas características físicas y químicas dependen de la composición en la naturaleza y la temperatura del medio.<sup>[65]</sup>

Es bien conocido que la presencia de pequeñas cantidades de emisiones de  $\text{SO}_2$  pueden causar deterioro al metal. El  $\text{SO}_2$  empieza la aceleración de la corrosión en los monumentos de bronce en áreas urbanas e industriales.<sup>[66=41,67]</sup> Nassau et al.<sup>[68,69]</sup> señaló que el óxido cuproso formado en cobre es descompuesto posiblemente por la acción de cantidades significantes de sulfatos y/o sulfuros.

No obstante, en un estudio realizado por J.M. Bastidas y A. López Delgado<sup>[70]</sup> sobre la patinación artificial en bronce expuestos a una contaminación de  $\text{SO}_2$ , se determinó que el bronce en presencia de  $\text{SO}_2$  en una proporción de 0.10 y 12.68 ppm, a una humedad relativa del 100% , forma una capa que fue caracterizada usando adsorción atómica, difracción de rayos X y espectrometría infrarroja y algunos de los compuestos identificados en este estudio fueron la cuprita, digenita, yarrowita, calcocita, brocantita, bonatita y  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  , y se concluyó que en los procesos artificiales con  $\text{K}_2\text{S}$  en solución acuosa en la superficie del bronce artístico produce capas de diferente tipo de sulfuro de cobre en la capa de cuprita. Es un sistema complejo  $\text{CuS-Cu}_2\text{S}$  estos sulfuros podrían ser nombrados de manera genérica sulfuro cúprico, si la fase desarrollada es similar a  $\text{CuS}$  e.g. yarrowita y el sulfuro cuproso si esto es similar a  $\text{Cu}_2\text{S}$ , e.g. digenita, calcocita-Q y calcocita.

La exposición de bronce patinados artificialmente en una contaminación de  $\text{SO}_2$  a bajos niveles (0.10ppm) causa modificaciones en la fase cristalina bajo estas condiciones de trabajo.

A niveles altos de  $\text{SO}_2$  (12.68 ppm) se forman hidroxisulfato de cobre y sulfatos en la capa de sulfuro cúprico. No se ha podido observar que influencia y efectos tienen las pátinas artificiales de estaño en el plomo.

# Capítulo 4

## "Caracterización de las Pálmás"

#### 4.1 Análisis por Difracción de Rayos X (XRDA)

En el análisis de los productos de corrosión que para este caso será el de la pátina de cobre, se tienen varias formas de hacerlo una de estas es la difracción por Rayos X. Usualmente esta técnica no da mucha información pues los productos de corrosión atmosféricos son amorfos para el acero y hierro, pero no ocurre igual con el cobre. En un estudio de caracterización de productos de corrosión en placas calcográficas de cobre después de 200 años expuestas en un atmósfera cerrada, realizado por E. Otero, J.M. Bastidas, W. López y J.L. Fierro[70], en donde la técnica experimental que se utilizó fue El análisis de difracción por Rayos X (XRDA), los principales compuestos que se encontraron fueron la malaquita, atacamita, nantokita, tenorita y cuprita. Esta última es el principal componente encontrado en la áreas lisas de las placas formando películas de manchas. El espesor de estas películas son de aproximadamente de 10 a 15 Å.

Los resultados que se obtuvieron por (XRDA) se presentan a continuación en la tabla 4.1

\* El número de catálogo de las muestras con los productos de corrosión en las placas fue asignado por la Colección Nacional de Calcografía .

**Tabla 4.1** Compuestos identificados en placas [70]

MUESTRA *	Compuestos identificados (XRDA)
2429	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
2659	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$
2723	$\text{CuCl}$ , $\text{Cu}_2\text{O}$
3171	-----
3880	-----
D -157	-----

En la figura 4.1 se muestra el difractograma XRDA que corresponde a la muestra 2723 la cual permite identificar a la N= Nantokita, C= Cuprita y a la A= Atacamita.

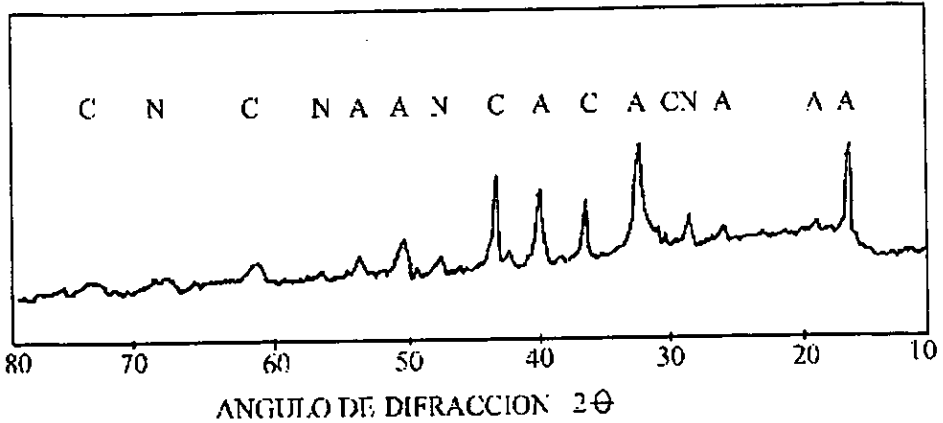


Fig. 4.1 Difractograma de la muestra 2723 [70]

Por lo tanto se llega a la conclusión de que con la técnica de XRDA, es posible caracterizar a los productos de corrosión formados en las placas de calcografía expuestas por 200 años en un ambiente cerrado.

Los productos de corrosión encontrados en algunas de las placas calcográficas en forma pulverulenta se puede atribuir a salpicaduras accidentales de agua a las placas durante estos 200 años de existencia.

En otro estudio de caracterización de pátina realizado por K. Nassua, P.K. Gallagher, A.E. Miller y T.E. Graedel [68], también se aplica la técnica de XRDA a más de una docena de muestras de pátinas de cobre expuestas por un periodo entre 1 a 100 años. En esta investigación se confirma la presencia de distintos minerales identificados en trabajos anteriores y además se encontraron otros que no se habían identificado antes por no haber tenido una caracterización adecuada.

Las 14 muestras que se utilizaron en este estudio se resumen en la tabla 4.2 Cabe hacer mención que siete muestras se tomaron de la estatua de la libertad en Nueva York y las otras siete en los laboratorios de AT&T.

Tabla 4.2 [71]

DESIGNACION*	PERIODO	ORIENTACION*	EXPOSICION	COLOR ♦♦	ESPEJOR (µm)
M1	1984-85	30 U	N W	61 grisáceo café	4-6
M2	1983-85	30 U	N W	61 grisáceo café	4-6
M12A	1973-85	30 U	SS W	150 grisáceo café	8-12
M12B	1973-85	90	SS W	64 gris pardusco	3-5
M12C	1973-85	90	SS W	61grisáceo café	
M12D	1973-85	90	SS W	64 gris pardusco	
M44	1940-85	30 U	-----	149 verde pálido	10-12
S1	1984-85	30 U	N	155 gris verdoso	
S15	1970-85	90	-----	149 verde pálido	
S19	1886-1905	90	-----	266 gris oscuro	
S100A	1886-1985	0 L	N E	149 verde pálidoç	6-8
S100B	1886-1985	30 L	E N E	144 verde claro ç	
S100C	1886-1985	90	S E	143 verde claro	
S100D	1886-1985	0 L	N W	Verde claro ç	

\* El número de años expuesto

♦ Grados de inclinación horizontal : U indica la superficie superior expuesta. L inferior

♦♦ ISCC-NBS centro en donde se designo el color ref. 71

ç jaspeado

Los resultados que se obtuvieron son los siguientes:

Los compuestos de cobre identificados por XRDA de las 14 muestras de pátina se resumen en la tabla 4.3 y los resultados del difractograma se muestran en la fig.4.2 y 4.3. Las cantidades relativas de antlerita, atacamita y posnjakita se basan en la energía de las líneas de XRDA a 2.76 Å, 3.60 Å y 6.94 Å, respectivamente comparándolas con la línea de la brocantita que tiene 3.90 Å como lo indica en la fig. 4.2 y 4.3 con asterisco, estas líneas fueron seleccionadas ya que no son afectadas significativamente para la transposición con otras líneas de otras fases conocidas y así poder calibrar estas líneas y a su vez poder proporcionar las cantidades que se listan en la tabla 4.3



Tabla 4.3

MUESTRA *	CUPRITA †	BROCAN. †	ANTLERITA ‡ (x bronca.)	ATACAMITA ‡ (x bronca.)	POSNJAKITA ‡ (x bronca.)
M1§	VS	M	----	----	3.2
M2	VS	M	----	----	0.6
M12A	VS	S	----	0.06	0.3
M12B	VS	S	----	----	0.6
M12C	VS	S	----	----	----
M12D	VS	S	----	----	0.1
M44	M	S	----	----	----
S1	M	M	0.2	----	5.2
S15	S	S	0.2	----	----
S19	4S	S	0.5	0.5	----
S100A	M	S	0.2	0.3	----
S100B	S	S	0.3	1.6	----
S100C	M	VS	----	----	----
S100D	M	S	0.7	0.3	----

\* Los patrones de difracción JCPDS se dan placas como sigue: antlerita 7-407; atacamita 25-269; brocantita 13-398; cuprita 5-0667; posnjakita 20-364.

† cualitativo, se asignada para el área de la muestra expuesta a los rayos X: VS muy fuerte, S fuerte, M medio.

‡ la fracción en peso de la brocantita presente, se fundamenta en una mezcla de referencias

§ contiene dos líneas extras no identificadas a 1.58 Å con relativa intensidad a 8 y 2.96 Å

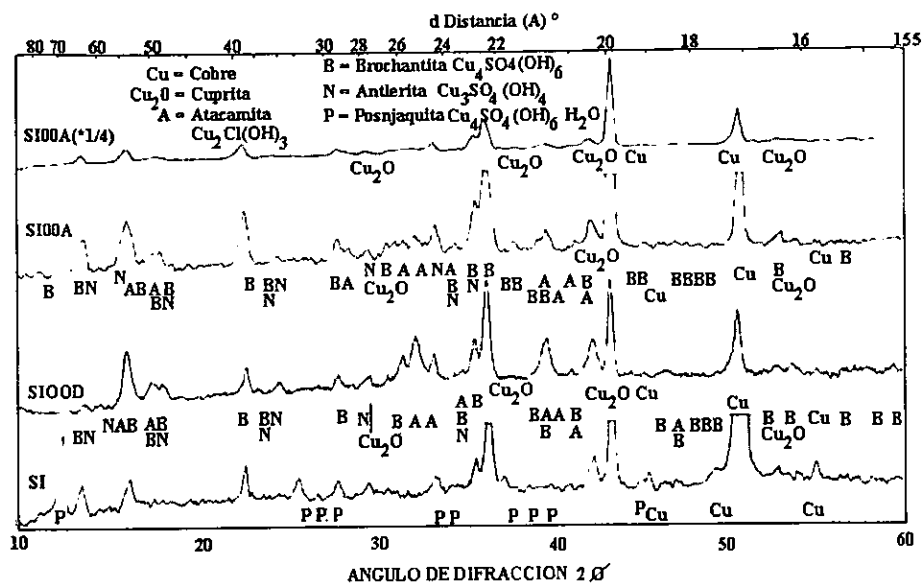


Fig. 4.2 Análisis por difracción de rayos X de algunas especies de la estatua de la libertad

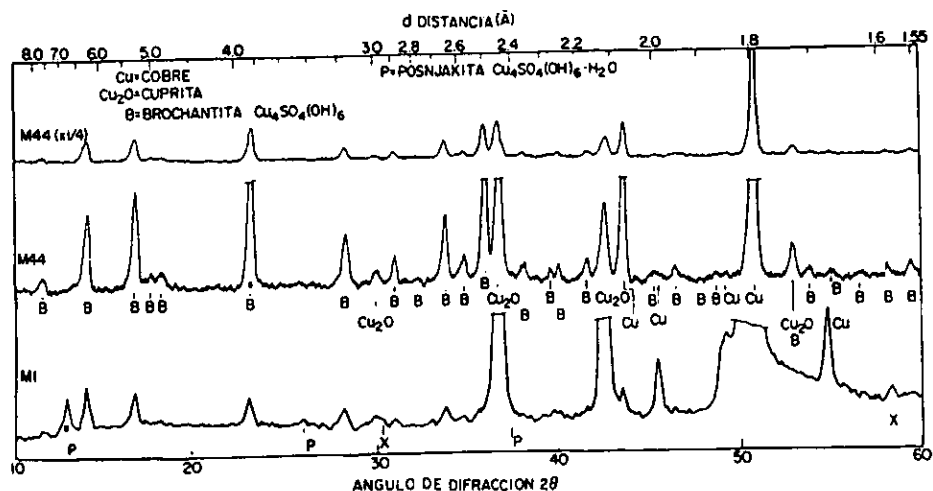


Fig. 4.3 Análisis por difracción de rayos X de muestras de cobre expuestas en el techo de los laboratorios de AT&T.

En resumen la difracción por rayos X en el estudio de las pátinas será por muchos años la mejor técnica para la identificación de los constituyentes minerales. Por lo tanto el estudio realizado por K. Nassau y coautores confirmó mucho de los resultados de estudios anteriores. La disponibilidad de muestras de diferente tiempo de exposición ha permitido la detección de la posnjakita que es un sulfato básico hidratado. Además, los resultados indican una clara diferencia entre la atacamita abundante en las muestras de lugares que son cerrados geográficamente pero que no tienen carácter marino. La atacamita no se encontró en las muestras con un tiempo corto de exposición, pero a su vez se encuentra presente en las muestras expuestas en Nueva York por más de 15 años. Por consiguiente los resultados cuantitativos en la investigación, nos dice que los constituyentes que aparecieron con mayor abundancia en las 14 muestras fueron los sulfatos y cloruros.

## 4.2 Análisis Químico

Como un ejemplo de este tipo de análisis hay un estudio realizado por K. Fitzgerald, J. Nairn y A. Atrens[72], y reporta que la química de las pátinas de cobre fue investigada en dos series de experimentos. La química en solución acuosa cobre- sulfato se estudió a concentraciones y valores de pH cercanos a una atmósfera expuesta. Las reacciones electroquímicas en un electrolito en contacto con la cuprita se investigaron en una reacción en el seno de la solución en la cual se utilizó polvo de cuprita y agua de lluvia artificial, para estudiar la electroquímica de la corrosión atmosférica y la patinación del cobre.

Las concentraciones de sulfato en agua de lluvia son suficientes para precipitar a la posnjakita que es la posible precursora de la brocantita. Comúnmente ésta es la más encontrada en las pátinas naturales de cobre y es la responsable de que tenga una apariencia de color verde. La precipitación de la brocantita desde el electrolito resulta de un incremento en el pH, debido a la reducción catódica de

oxígeno y un aumento en la concentración de los iones cúpricos por la oxidación de la cuprita.

En la primera parte experimental, la formación de compuestos detectados en las pátinas, es decir la posnjakita, brocantita y tenorita fueron investigadas por titulación de soluciones de sulfato de sodio. Se tomaron cinco soluciones de 400 ml. de sulfato de cobre de 500, 200,7,2.8 y1.4 ppm. de  $\text{Cu}^{2+}$  a 25 °C y se titularon con NaOH suministrado a una velocidad constante por una bomba peristáltica.

La segunda parte experimental comprende la investigación de las reacciones electroquímicas en la capa acuosa en contacto con la cuprita. Estos experimentos fueron llevados fuera de la reacción en el seno de la solución en la cual se utilizó agua de lluvia artificial y polvo de la cuprita para simular la electroquímica de la corrosión atmosférica y la patinación del cobre, y se utilizaron tres diferentes composiciones de agua de lluvia que se muestran en la tabla 4.4

**Tabla 4.4**

Comparación de agua de lluvia natural y artificial tipo A, B y C

Especie	Agua de lluvia Natural ( $\mu\text{M}$ )*	Tipo A ( $\mu\text{M}$ )	Tipo B ( $\mu\text{M}$ )	Tipo C ( $\mu\text{M}$ )
PH	3.5-5.5	4	4	4
$\text{SO}_4^{2-}$	1-150	5192	5242	50**
$\text{Cl}^-$	0.5-1800	220	220	220
$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	1-10	556	—	—
$\text{NO}_3^-$	0.3-50	45	45	45
$\text{NH}_4^+$	0.1-39	111	111	111
$\text{Na}^+$	4-2200	10370	10370	—
$\text{Ca}^{2+}$	2-500	23	23	23
$\text{Mg}^{2+}$	2-160	39	39	39

\* ( Graedel, 1987 [25] ).

\*\* concentración inicial de  $H_2SO_4$  ;se proporcionó continuamente a lo largo de la reacción.

Los resultados que se obtuvieron en la solución de sulfato de cobre titulada con NaOH son:

El pH graficado contra el número de moles de NaOH adicionado a 500, 200 y 7 ppm.  $Cu^{2+}$  en la solución de sulfato de cobre se presentan en la figura 4.4

pH

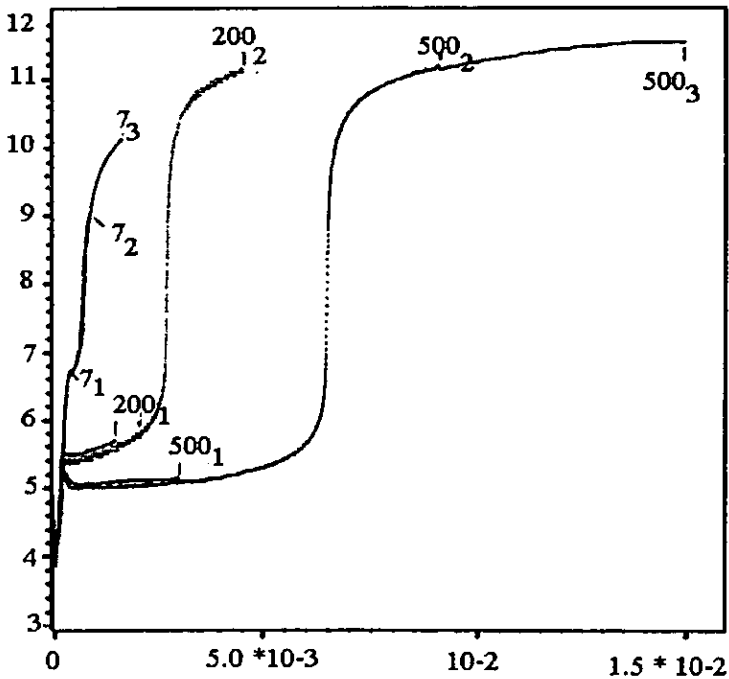


Fig. 4.4

Adición de moles de NaOH

En donde al adicionar NaOH a 500 ppm. de  $\text{Cu}^{2+}$  resulta que el pH se eleva de 4 a 5.2 y por lo tanto éste se establece a 5.

El pH permanece constante con la adición de  $4.7 \times 10^{-3}$  moles de NaOH, donde la cantidades de  $\text{OH}^-$  fueron estequiométricas para precipitar toda la brocantita con el  $\text{Cu}^{2+}$  presente.

En el análisis por difracción de Rayos X en la muestra 500<sub>1</sub> se revela una combinación de brocantita y posnjakita; estas precipitaciones son de color verde claro y verde con un espesor de 100nm. En la muestra 500<sub>2</sub> se presenta la brocantita completamente consistente, lo cual podría indicar que esta es más estable que la posnjakita en soluciones básicas, y tiene una coloración amarillenta y gris. En la muestra 500<sub>3</sub> se tiene un color gris y consiste en tener brocantita y tenorita, las dos fases pueden ser distinguidas una de la otra por su diferente morfología los espectogramas de estas muestras se presentan en la fig. 4.5

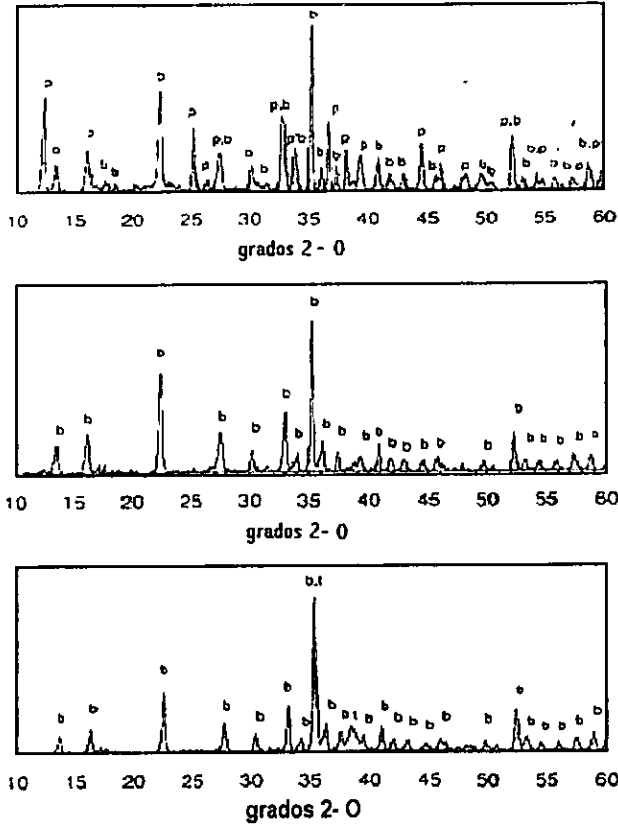


Fig. 4.5 (a) escáneo de la muestra 500<sub>1</sub> por XRD, i.e.,  $3 \times 10^{-3}$  moles de NaOH adicionados a 400 ml. de 500 ppm  $\text{Cu}^{2+}$  de sulfato de cobre, donde p = posnjakita, b = brocantita, t = tenorita. (b) escáneo de la muestra 500<sub>2</sub> por XRD i.e.,  $9.08 \times 10^{-3}$  moles de NaOH adicionados a 400 ml. de 500 ppm  $\text{Cu}^{2+}$  de sulfato de cobre. (c) escáneo de la muestra 500<sub>3</sub> por XRD, i.e.,  $1.5 \times 10^{-2}$  moles de NaOH adicionados a 400 ml. de 500 ppm  $\text{Cu}^{2+}$  de sulfato de cobre.

y los resultados de los análisis de las muestras precipitadas de las titulaciones de 500, 200 y 7 ppm. de sulfato de cobre a 25°C se resumen en la tabla 4.5

**Tabla 4.5**

Análisis de las fases precipitadas de las muestras desde el experimento titulado a 25°C

Muestra	Fase(s) (XRD)	Morfología	Color
500 <sub>1</sub>	p, b	como lámina en forma ovalada	azul claro-verde
500 <sub>2</sub>	b	como lámina en forma ovalada	amarillo claro-gris
500 <sub>3</sub>	b, t	como lámina alargado y con una fase secundaria correosa	gris
200 <sub>1</sub>	p	como lámina hexagonal	azul claro-verde
200 <sub>2</sub>	T, Prastro	como lámina larga y estrecha <100nm	café oscuro
7 <sub>1</sub>	p	como lámina en forma ovalada	azul claro-verde
7 <sub>2</sub>	amorfo	amorfo	azul
7 <sub>3</sub>	tenorita	en forma de diamante alargada, <100nm	café oscuro

p= posnjakita, b= brocantita, t= tenorita.

Por lo tanto se llega a la conclusión que:

La oxidación de la cuprita incrementa el pH en la capa acuosa, por lo que se va formando la brocantita y la presencia de un ácido débil atmosférico, por ejemplo fórmico, acético oxálico y carboxílico, que actúan como amortiguador y mientras el pH permanece en el equilibrio para la formación de la brocantita y la posnjakita.

Además las concentraciones críticas de Cu<sup>2+</sup> requeridas para precipitar brocantita y posnjakita en soluciones de sulfato de cobre a 25°C fueron de 200-500 ppm.

Por otra parte la brocantita requiere concentraciones más altas de Cu<sup>2+</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> que la posnjakita para precipitar en soluciones homogéneas, sin embargo, la brocantita fue la única fase Cu- SO<sub>4</sub> detectada en reacciones heterogéneas de cuprita en agua de lluvia artificial, excepto en una ocasión donde fueron



observados rastros de posnjakita después de 24 hrs. después, cuando se agregaron  $15 \text{ mg}/(\text{m}^2 \text{ día}) \text{ SO}_4^{2-}$  al agua de lluvia artificial de tipo C a  $25^\circ\text{C}$ .

También existe una deposición crítica de  $\text{SO}_2$  en proporción, sobre la cual la brocantita no se forma ni existe en superficies patinadas ya que son disueltas. La disolución de la pátina se ha notado en diferentes regiones y es atribuido a la lluvia ácida la cual es causada por las altas concentraciones de  $\text{SO}_2$ .

Y por último la brocantita y la posnjakita precipitan en forma de cristales en el sulfato de cobre diluido. Las soluciones tituladas con NaOH en unos minutos alcanzan su pH estable. Esto indica que la oxidación de la cuprita es controlada por la brocantita o la posnjakita dentro de la capa acuosa.

### 4.3 Análisis Electroquímico

En un estudio para la evaluación de las propiedades protectoras de las pátinas naturales y artificiales de cobre realizado por B. Rosales, R. Vera y G. Moriena[73], analiza en su primera parte pátinas formadas por inmersión. El carácter inconsistente de los parámetros del ambiente determina las propiedades de pasivación de los diferentes productos de corrosión formados durante la exposición al aire libre. Se necesitan tres años de pruebas por lo menos para la formación de las pátinas naturales, para tener un largo período de información sobre la protección que pueden llegar a desarrollar estando una vez establecidas y la morfología en el ataque que sufre el metal.

Las pátinas formadas en el laboratorio, contrariamente, pueden tener bien definida la composición química y su morfología, permitiendo acelerar la formación a través de un ataque uniforme, con velocidad de corrosión controlable en el metal.

Los productos de corrosión formados tanto artificial como naturalmente tomaron una coloración verde, azul claro, morado y café y fueron evaluadas a través de diferentes técnicas de caracterización, por ejemplo polarización potencioestática,

EDX y para la composición de los productos de corrosión se determinaron mediante difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja.

La experimentación consistió en utilizar cobre con una pureza del 99.5%; para promover las pátinas artificiales se decaparon con ácido sulfúrico al 10 % y se obtuvieron las siguientes tonalidades en las pátinas mediante los siguientes procedimientos:

- 1) Pátina verde, por inmersión durante una semana en una solución que contiene NaCl 4.5mM, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6.0mM, NaNO<sub>3</sub> 4.0 mM, pH=2 a 30°C.
- 2) Pátina azul claro, por inmersión en solución 1) además de HgCl<sub>2</sub> 1.0 mM y acetato de sodio 1.0mM.
- 3) Pátina morado, por inmersión en solución 1), con la adición de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0mM.
- 4) Pátina café, por inmersión en solución 1), durante el 25% del tiempo

Las curvas de polarización se obtuvieron en una solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 0.1 M a una velocidad de 100mV min<sup>-1</sup>.

En los resultados obtenidos en la fig. 4.6 se describe cómo se comporta la corriente en la polarización anódica de tres pátinas artificiales y una natural.

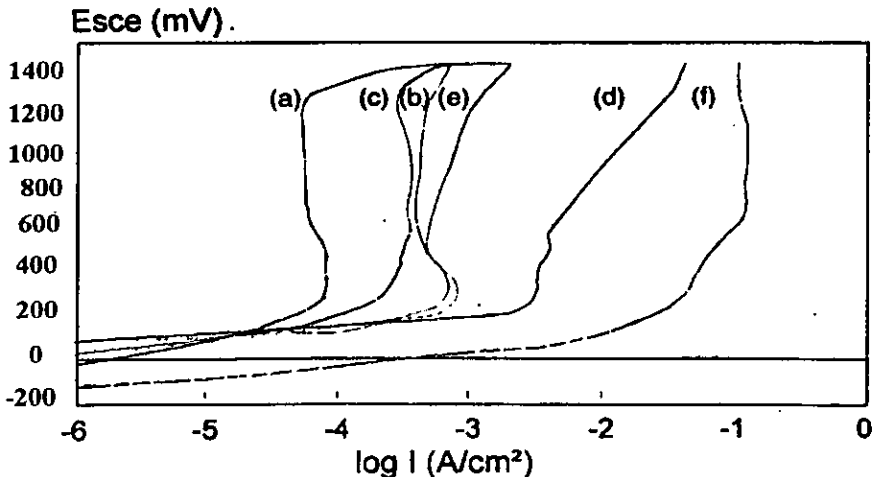


Fig. 4.6 polarización de cobre con y sin pátinas diferentes: (a) azul claro; (b) verde; (c) morado; (d) café; (e) pátina natural formada en Valparaíso, Chile; (f) cobre .

En la pátina verde el potencial a circuito abierto varía con el tiempo de inmersión en diferentes soluciones acuosas, que simulan agua de lluvia en distintos ambientes, y fueron los siguientes:

- (1) agua destilada en atmósfera rural
- (2) atmósfera marina con  $10^{-3}$  M NaCl
- (3) atmósfera urbana- industrial con  $10^{-4}$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- (4) atmósfera industrial específicamente con  $10^{-3}$  M  $\text{Na}_2\text{S}$

y se representa en la fig.4.7

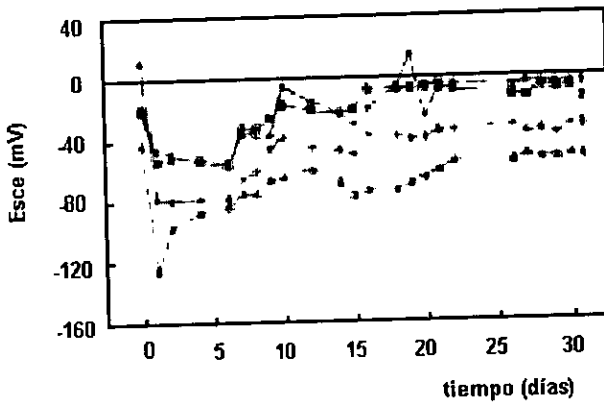


Fig. 4.7 [73]

La polarización anódica se aplicó también después de 10 días y 10 meses inmersa en a) agua de lluvia de la ciudad de Valparaíso, b) 0.1 M de NaCl y c) 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , como se muestra en la figura 4.8

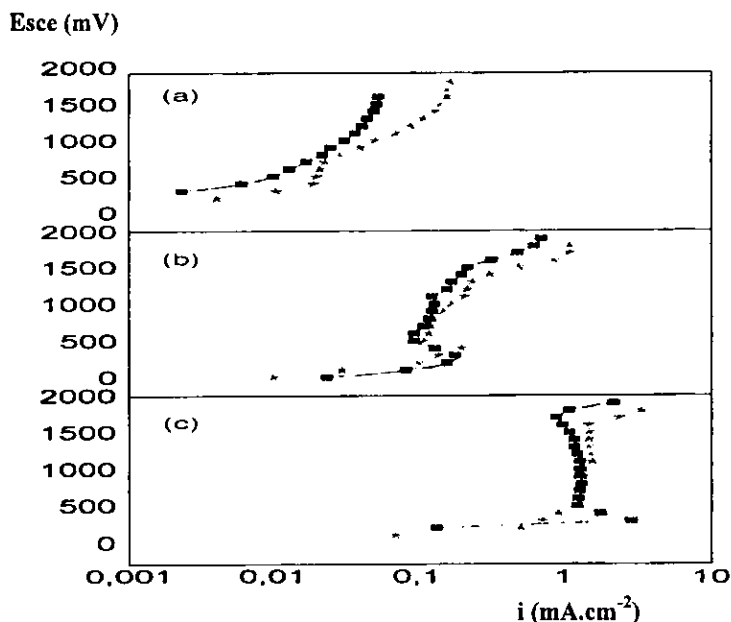


Fig. 4.8 polarización anódica de pátina verde de cobre después de (□) 10 días y (\*) 10 meses tiempo inmerso En : (a) agua de lluvia de la ciudad de Valparaíso; (b) 0.1 M NaCl; (c) 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solución.

De los resultados de polarización mostrados en la fig 4.6 , en la curva (a) se atribuye una gran protección de la pátina de color azul claro, debido a su corriente de pasividad baja ( $i_p$ ) y a su amplio rango de pasividad a pesar de su mínimo espesor (s). En la tabla 4.7 y 4.8 se tienen las composiciones químicas, características electroquímicas y morfológicas de las 4 diferentes pátinas que se obtuvieron en este estudio.

Para la pátina verde en la curva (b) de la fig. 4.6 , se encontró un rango de pasividad similar, pero la ( $i_p$ ) fue de un orden de magnitud mayor al de la pátina anterior. Esto es consistente con el tamaño de las laminillas (s), un orden más alto promueve un efecto barrera a pesar del espesor de la película, esto se debe a un mal empaquetamiento de las unidades de las estructuras.

De la curva (c) de la fig.4.6 , se tiene que presenta un  $i_p$  muy alto, esto es para la pátina de color morado, para tener partículas de diferentes formas, se debe tener

un empaquetamiento menos compacto al de la pátina anterior, además disminuirá el efecto barrera para el agua y contaminantes durante la corrosión atmosférica.

La curva (d) corresponde a la pátina de color café, ésta nos muestra un orden de evidencia de un comportamiento pasivo, y a su vez muestra un orden superior de pseudo ( $i_p$ ) que en las dos curvas anteriores.

El comportamiento electroquímico de una pátina natural formada durante dos años en Valparaíso en una estación de pruebas ( tabla 4.6), corresponde a la curva (e) y es semejante a la mostrada en la curva (b) y (c) de la fig. 4.6. Esta capa protectora es medida a través del  $i_p$ .

**Tabla 4.6**

Características ambientales de la estación de pruebas de Valparaíso.

Ambiente	TOW/ tiempo de Exposición total	[Cl] ( $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )	[SO <sub>2</sub> ] ( $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )
Marino	0.76	8.5	18.8

La protección de éstas pátinas parece ser menos afectada por su composición química que por su morfología. Esto también puede ser notado ya que una diferente composición, pH, temperatura y baños de inmersión a diferentes tiempos, únicamente afecta a la morfología y al color.

Tabla 4.7

Pátina	Componentes		Solubilidad
	Principal	Secundario	
Azul claro	covelita	óxido cuproso	insoluble
Verde	brocantita	óxido cuproso	insoluble
Morado	óxido cuproso	_____	insoluble
Café	óxido cuproso	_____	insoluble
Valparaíso 2 años	óxido cuproso	brocantita	insoluble

Composición química de las pátinas.

Tabla 4.8

Pátina	$I_p$ (Acm <sup>-2</sup> )	$E_0$ sce (mV)	Estructura	S (µm)	$\epsilon$ (µm)	Porosidad Relativa
Azul claro	$6 \times 10^{-5}$	1	aguja	5 x 0.7	15	mínima
Verde	$5 \times 10^{-4}$	90	laminar	5x5x0.2	50	máxima
Morado	$3 \times 10^{-4}$	40	cúbica	7x7x7	60	baja
Café	$>3.5 \times 10^{-3}$	88	irregular	20x20x10	30	baja
Valparaíso (2 años)	$>5 \times 10^{-4}$	20	irregular	3 x 2 x 2	100	muy baja

Características electroquímicas y morfológicas de las pátinas

$E_0$ : potencial de circuito abierto, en 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solución

$I_p$ : corriente de pasividad inferior, en 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solución

s: tamaño inferior de las unidades estructurales, de SEM en vistas del plan

e: espesor mínimo de la pátina, de SEM en secciones transversales

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Por lo tanto se concluye que la protección del comportamiento de las pátinas de cobre depende de su composición química, tanto como en un equilibrio entre las propiedades físicas siguientes de la composición de los productos de corrosión:

- a) Baja solubilidad en agua de lluvia
- b) Estructuras morfológicas Pequeñas y bien condensadas
- c) Capas de espesor bajas y uniformes
- d) Metal altamente adherente
- e) Ausencia de exfoliación del metal y cualquier otro ataque localizado
- f) Textura lisa que produce color uniforme
- g) La pátina artificial fue reconstruida en un área raspada, mostrando un aspecto similar y características similares a la formada originalmente.

Una pátina formada en el cobre podría definirse cuantitativamente a través de su eficacia de efecto de barrera, es decir que aisle al metal del medio ambiente, las características electroquímicas siguientes para el metal / película de productos de corrosión, en agua de lluvia de el sitio donde debe exponerse (como electrolito) debe cumplir simultáneamente un comportamiento satisfactorio con el tiempo: corriente de pasividad baja, rango de pasividad amplio y alto potencial del circuito abierto.

La misma metodología podría aplicarse como un criterio de selección para los procedimientos de la elaboración, o para comparar un desempeño relativo de la pátina artificialmente formada en diferentes ambientes naturales.

La forma, tamaño y arreglo espacial de partículas constitutivas afectan la porosidad de una pátina, por lo que también disminuirá su espesor total, limitando las condiciones para agua, oxígeno y difusión de los contaminantes para que las reacciones de corrosión más lentas se igualen y por lo que ninguno de estos factores determinará su capa protectora.

#### 4.4 Otros análisis

Existen otros tipos de análisis además de los que ya se han visto, por ejemplo se tienen :

- 1) La espectroscopia infrarroja (IRS)
- 2) La espectroscopia por electrón Auger (AES)
- 3) La espectroscopia foto- electrón rayos X (XPS)
- 4) El análisis Cromatográfico (IC)
- 5) Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

### Espectroscopia infrarroja (IRS)

Para este análisis se tomó en cuenta el estudio realizado por E. Otero, J.M. Bastidas[70] en donde se caracterizaron placas de calcografía con 200 años de exposición a una atmósfera interna.

En la figura 4.9 se muestra el espectrograma infrarrojo de los polvos de los productos de corrosión. A pesar de la complejidad de estos espectros, cuando varios tipos químicos coexisten, las frecuencias que corresponden al grupo =C=O se pueden apreciar claramente, también se ve en número de onda mayor a 3000  $\text{cm}^{-1}$  el grupo  $\text{OH}^-$ . En la tabla 4.9 se muestran los radicales identificados bajo esta técnica.

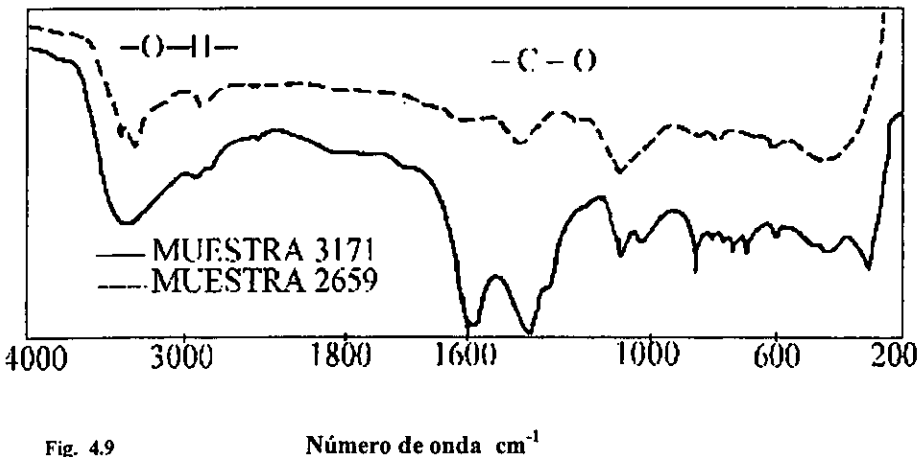


Fig. 4.9

Número de onda  $\text{cm}^{-1}$

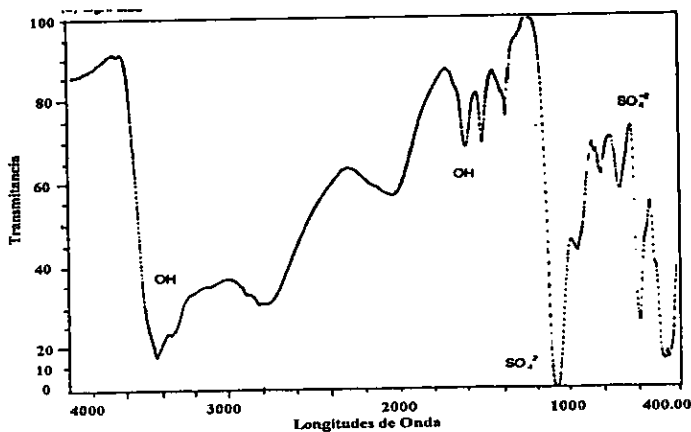


**Tabla 4.9**

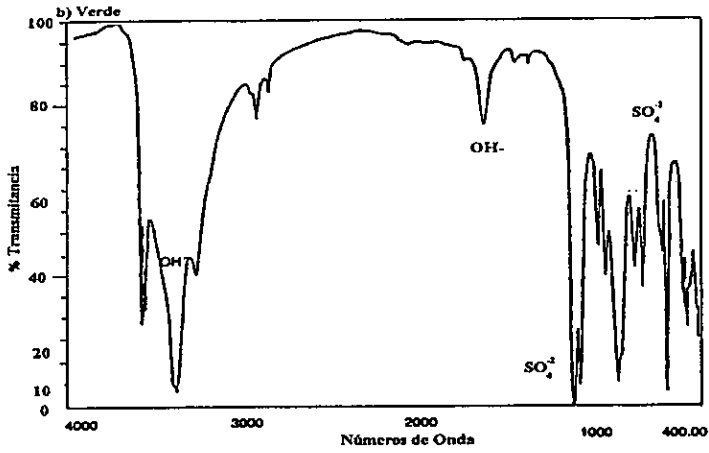
MUESTRA	RADICALES IDENTIFICADOS (IRS)
2429	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>
2659	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>
2723	OH <sup>-</sup>
3171	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>
3880	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>
D-157	-----

La conclusión para este estudio es que esta técnica pudo identificar los productos de corrosión que se presentaban en forma de polvo, y se encontraron en algunas placas calcográficas los siguientes compuestos: Cu<sub>2</sub>O, CuCO<sub>3</sub>, Cu(OH)<sub>2</sub>, CuCl y CuCl<sub>2</sub> · 3Cu(OH)<sub>2</sub>.

En el mismo estudio realizado por R. Vera y B. Rosales[73] que ya había sido analizado en incisos anteriores, se volverá a retomar para presentar los resultados que se obtuvieron en espectroscopia infrarroja de dicha investigación.

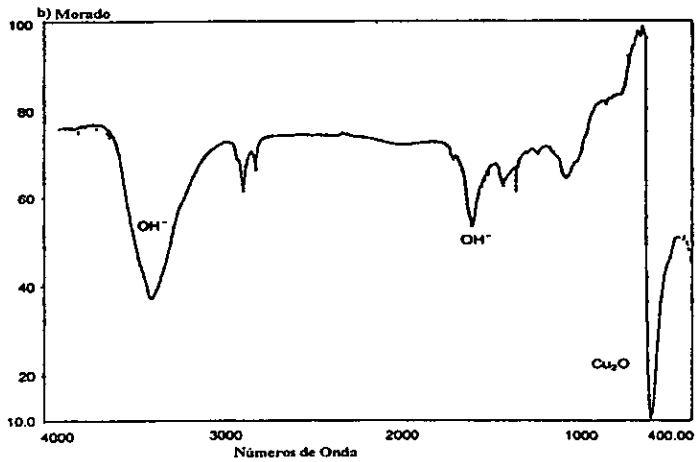


**Fig. 4.10** Espectroscopia infrarroja de la pátina de color b) azul claro



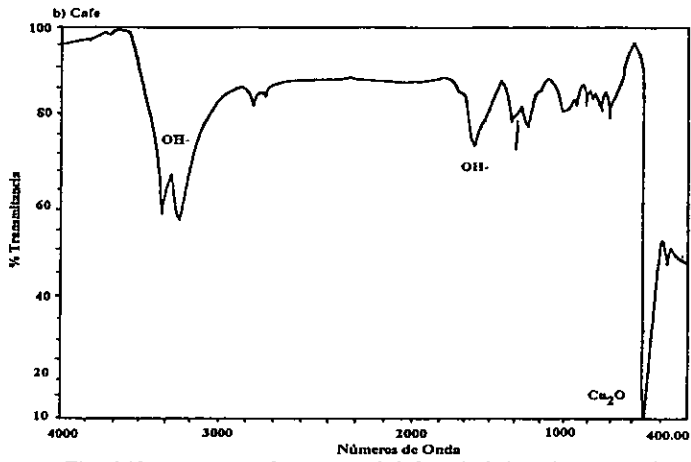
Cont. Fig. 4.10

Espectroscopia infrarroja de la pátina de color verde



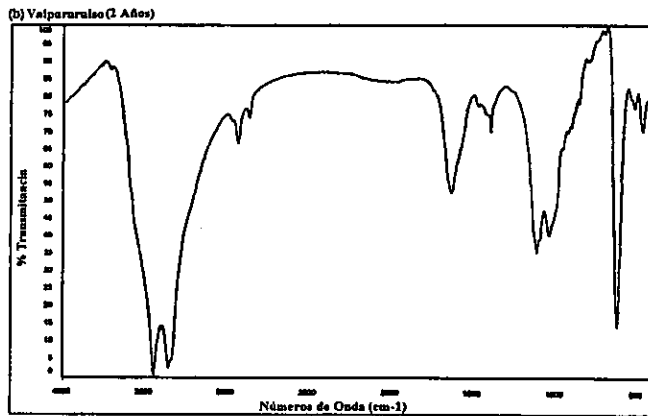
cont. Fig. 4.10

Espectroscopia de la pátina de color morado



cont. Fig. 4.10

Espectroscopia infrarroja de la pátina color café



cont. Fig. 4.10 Espectroscopia infrarroja de la pátina expuesta al ambiente de Valparaiso (2 años)

En la figura 4.10 se muestran los espectros de la espectroscopia infrarroja de las pátinas formadas artificialmente.

Nota: Los resultados y las conclusiones a los que se llegó en este estudio son los mismos que se reportaron en el inciso 4.3

### Espectroscopia por electrón Auger (AES)

En el mismo estudio realizado por Bastidas[70] se aplicó la técnica de espectroscopia por electrón Auger; esta técnica fue aplicada en dos diferentes áreas de las placas de calcografía: (a) en un área lisa sin grabar y (b) en un área grabada con restos de tinta seca y vieja en el corte del grabado.

En la fig. 4.11 se muestra el espectro del AES de una mancha de película delgada en el área lisa se obtienen entre 20.2 y 980 eV. La presencia de Cu, Cl, C y O son confirmadas bajo esta técnica.

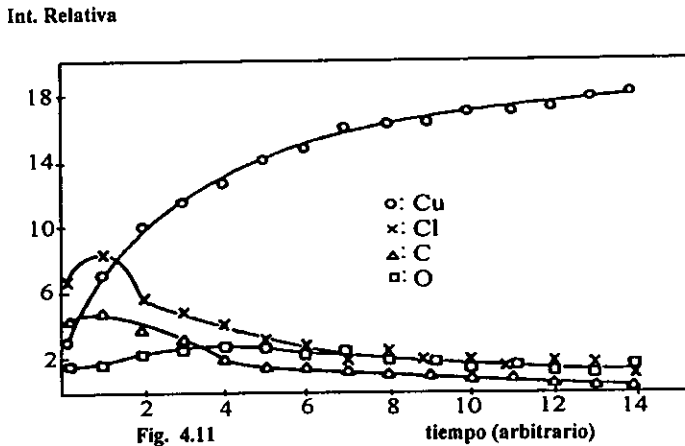


Fig. 4.11

En la fig. 4.11 se muestran los valores de las intensidades relativas en los picos de Auger por cada uno de los análisis se puede observar que las capas extremas se enriquecen en Cl, C y O. El método no indica el estado de oxidación y la concentración de estos elementos disminuye con el continuo bombardeo de  $Ar^+$ . En contraste, la concentración de Cu aumenta rápidamente con el número de barridos.

Los resultados indican que la mancha de la película es extremadamente delgada.

Por lo tanto concluyeron que la mancha de película de las placas es delgada, se confirmó la presencia de cobre, cloruros, carbón y oxígeno, y el espesor de la película ha quedado claro con la espectroscopia por electrón Auger que en unión con  $Ar^+$ , es extremadamente delgada.

### Espectroscopia foto- electrón rayos X (XPS)

Se utilizó esta técnica en el mismo estudio del inciso anterior con referencia número [70] para ser aplicada en la mancha de película delgada en: (a) áreas lisas y (b) en áreas grabadas. Los niveles C 1s, O 1s, Cu 2p y el pico Auger en Cu  $L_3$  VV fueron registradas, y la medición de las correspondientes bandas de energía se pueden observar en la tabla 4.10

**Tabla 4.10**

Energías de enlace y modificaciones al parámetro Auger

AREA	O 1s	Cu 2p	Cu $L_3$ VV	Modificación Auger
Lisa	530.3	933.1	913.6	1848.9
Grabada	530.5	932.9	915.5	1849.3

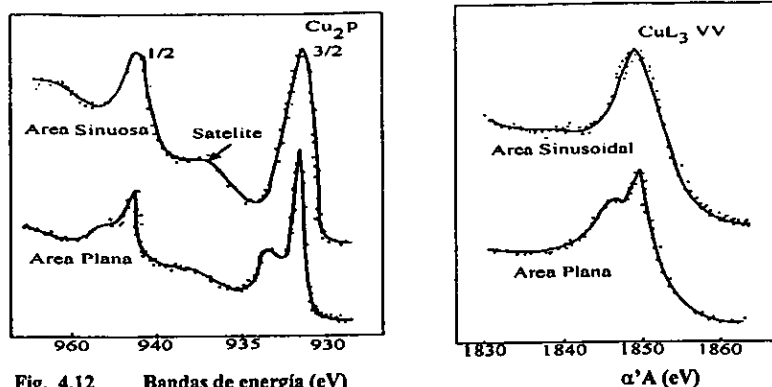


Fig. 4.12 Bandas de energía (eV)

En la figura 4.12 se muestra los picos del Cu 2p y la respectiva Augers. Se observa que hay diferencias bastante claras entre los niveles de Cu 2p y los picos de Auger en el área lisa y en la grabada. En contraste, la contribución de la reorganización satélite en el lado más alto de la energía ligada en cada pico principal de Cu 2p en ambas áreas es de menor importancia, indicando que el cobre es encontrado en su estado por debajo de +2. Sin embargo, pueden ser apreciadas diferencias en la forma de línea. El área lisa presenta rupturas en los picos, fenómenos muy típicos se presentan en las muestras de Cu, mientras en el área grabada presenta picos bien definidos.

A pesar de estas diferencias, la modificación Auger en los parámetros es esencialmente el mismo en ambas áreas y está de acuerdo con el valor dado en la bibliografía para el ion  $\text{Cu}^+$ . Además un pequeño hombro se observa hacia altas energías cinéticas en el pico de cobre Auger del área grabada, indicando una certera participación del ion  $\text{Cu}^{2+}$  y esto en concordancia con la presencia de una más intensa reorganización satélite en el nivel de Cu 2p.

El radio atómico O/Cu encontrado en el área lisa de la placa ha sido de 0.62, el cual se aproxima al radio estequiométrico del  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Por otro lado, en el área grabada con restos de tinta vieja, el radio es de aproximadamente 4 revelando un

notable enriquecimiento de O. El espesor de la mancha de la película en el área lisa se estima de 10 a 15 Å.

La técnica (XPS) hizo posible conocer que el cobre existía en la película y en toda la región se encontraba en forma de  $\text{Cu}^+$ , con pequeñas participaciones de  $\text{Cu}^{2+}$ .

Por lo tanto se concluye la mancha de la película está compuesta principalmente de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

### **Análisis Cromatográfico**

El análisis por Cromatografía en el estudio realizado por A.J. Muller y C. M<sup>c</sup>Crory-joy [74]. Se utilizó esta técnica para estimar la abundancia relativa de los inorgánicos, así como la poca solubilidad de los aniones orgánicos en el agua en las pátinas.

por lo tanto se enfatizará en los iones orgánicos formato y acetato. Se prepararon tres muestras diferentes para ser analizadas, la primera se obtuvo de una región tranquila de la estatua de la libertad, enseguida se limpio la muestra con acetona, la segunda se tomó de un raspado del escurrimiento de la estatua de la libertad y la tercera también se hizo un raspado a la pátina de las muestras del laboratorio de AT&T ( muestra 44).[68]

Los resultados que se obtienen son los siguientes:

Los aniones inorgánicos se detectaron en las tres muestras y la estimación y concentración de éstos se muestran en la tabla 4.11

**Tabla 4.11**

Concentración en la superficie de iones inorgánicos en la pátina de cobre

MUESTRA	Concentración de aniones ( moles cm <sup>-2</sup> )		
	Cloruros	Nitratos	Sulfatos
1	$5.0 \times 10^{-9}$	$4.7 \times 10^{-10}$	$1.8 \times 10^{-8}$
2	$3.9 \times 10^{-8}$	$2.4 \times 10^{-9}$	$6.6 \times 10^{-8}$
3	$4.4 \times 10^{-8}$	$3.5 \times 10^{-9}$	$4.8 \times 10^{-7}$

Muestra 1: muestra limpiada, 100 años de exposición.

Muestra 2: raspado del escurrimiento, 100 años de exposición.

Muestra 3: raspado en la pátina. 40 años de exposición (muestra M44).

En el análisis de los aniones orgánicos en agua soluble se detectaron al formato y acetato en las tres muestras y los resultados se presentan en la tabla 4.12

**Tabla 4.12**

MUESTRA	Concentración de aniones ( moles cm <sup>-2</sup> )	
	Formato	Acetato
1	$> 1 \times 10^{-11}$	$> 3 \times 10^{-11}$
2	$6 \times 10^{-11}$	$5 \times 10^{-10}$
3	$9 \times 10^{-11}$	$3 \times 10^{-9}$

Muestra 1: muestra lavada, 100 años de exposición.

Muestra 2: raspado del escurrimiento, 100 años de exposición.

Muestra 3: raspado de la pátina, 40 años de exposición ( muestra M44 [68] ).

El oxalato también fue detectado pero en concentraciones muy bajas. La relativa abundancia del formato y acetato en los extractos de la pátina fue bastante baja: no pasaba del 1%. En todas las muestras, la concentración de acetato es significativamente más alta que la del formato, la posible causa podría ser la baja



presión de vapor del ácido acético, esta sería la explicación de la abundancia del acetato en la pátina.

Por lo tanto la conclusión de este estudio es que el análisis por cromatografía puede ser usado para caracterizar a la pátina formada en la atmósfera en componentes solubles como agua y acetona. Sulfatos, nitratos, cloruros, acetatos, formatos y oxalatos fueron detectados en el extracto de agua.

En el análisis en extracto con acetona se reveló la presencia de compuestos orgánicos comúnmente encontrados en precipitaciones. Estos compuestos abarcan varios ácidos monocarboxílicos, alcanos y compuestos polinucleares aromáticos. Los resultados de los análisis descritos en este estudio mantienen que la participación de los aniones orgánicos ayudan al crecimiento y durabilidad de la pátina.

#### **Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)**

En esta investigación se retomó el artículo publicado por B. Rosales, R. Vera y G. Moriena [73], con la ayuda de este análisis se observará de que manera puede cambiar la estructura, morfología, porosidad, etc. de las pátinas obtenidas mediante diferentes compuestos y condiciones por ejemplo:

- 1) Pátina Verde (\*4.5mM NaCl, 6.0mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4.0mM NaNO<sub>3</sub> pH=2 y 30°C 1semana de inmersión).
- 2) .Pátina azul claro (\* , 1.0mM HgCl<sub>2</sub>, 1.0mM As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.0mM acetato de sodio ).
- 3) Pátina color púrpura (\* , 1.0mM As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ).
- 4) Pátina café ( solución 1 al 25% del tiempo).

Los resultados son los siguientes:

En la figura 4.13- 4.14 y 4.15, se muestran los aspectos de los productos de corrosión formados en el cobre en diferentes condiciones de inmersión en el laboratorio.

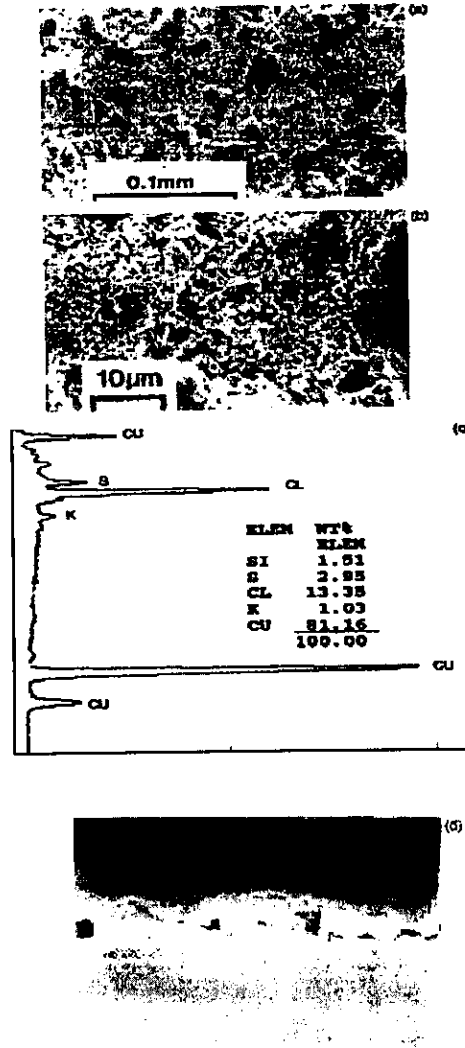


Fig. 4.13 SEM aspectos de la pátina azul claro (a ), (b ) sección aumentada, (c ) EDX en (b); (d) corte transversal

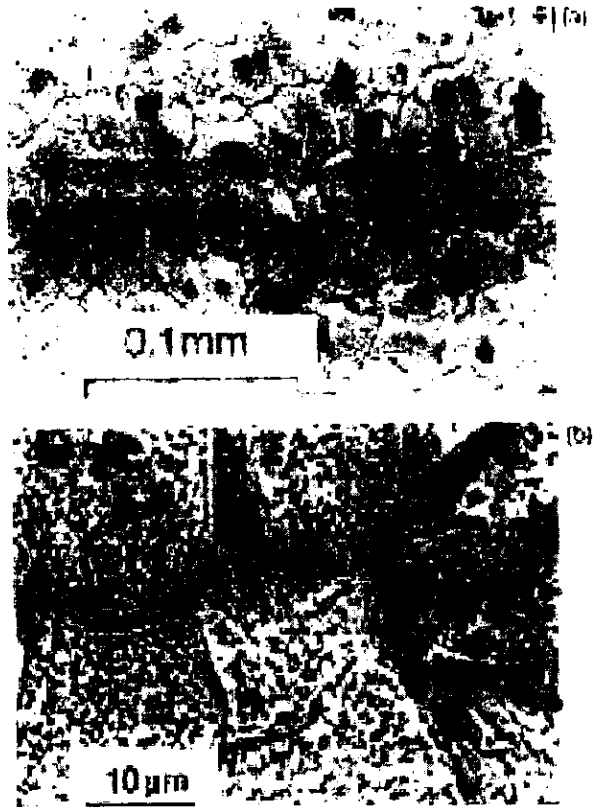


Fig. 4.14 SEM aspectos de la pátina café: (a), (b) sección aumentada

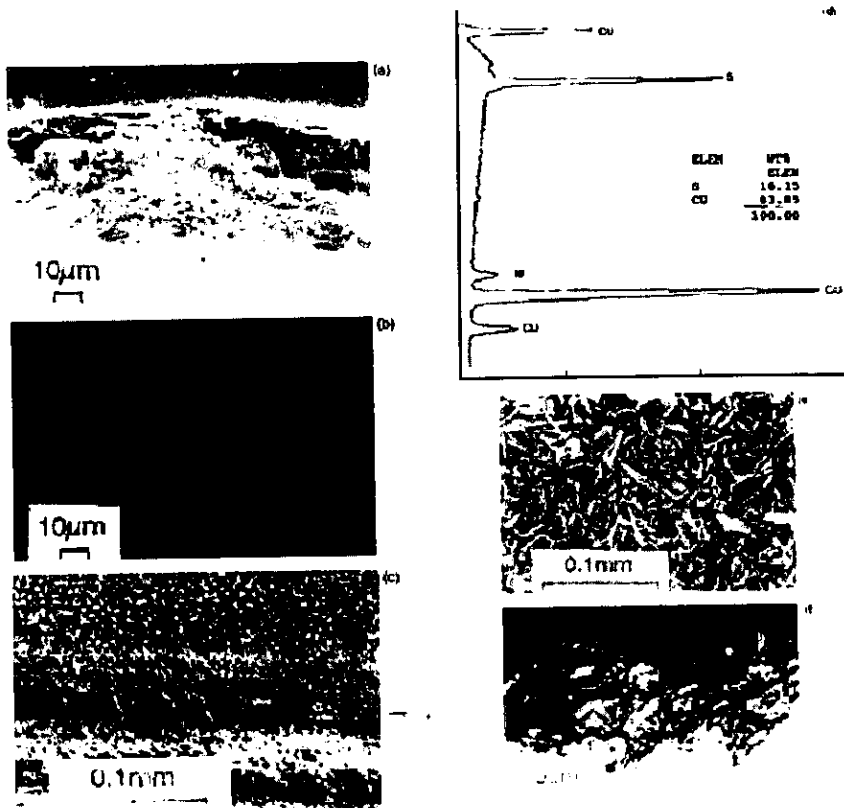


Fig. 4.15 SEM aspectos de la pátina verde parcialmente eliminada y reconstruida por inmersión en la solución de la muestra donde se formaron. (a) corte transversal; (b) S mapeo en (a); parcialmente eliminado : (c) sección aumentada, (d) EDX en (c); reformación por inmersión en la solución de la muestra (e) sección aumentada (f) corte transversal

La exfoliación que se observa debajo de la placa de cobre en la microsonda SEM en las pátinas de color azul claro y café se muestran en las figuras 4.13, 4.16 y 4.17. Estas presentan un efecto en el metal llamado detrimetal.

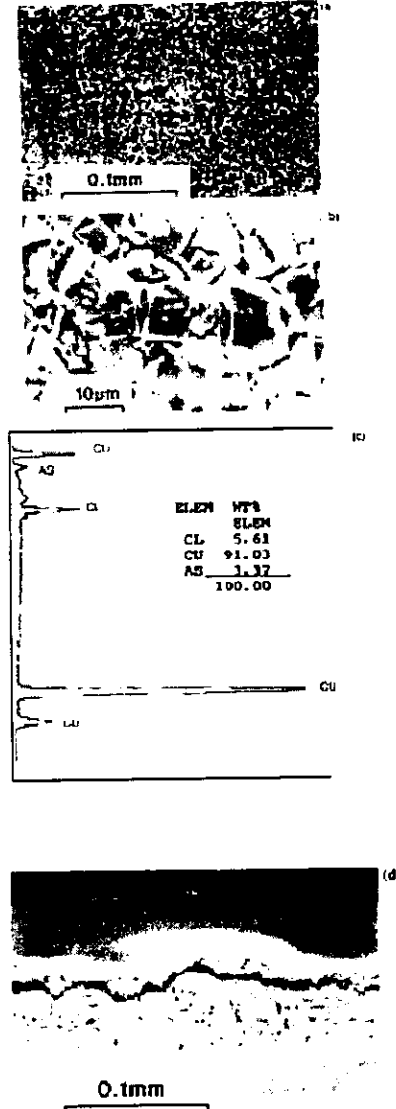


Fig. 4.16 SEM aspectos de la pátina de color morado: (a), (b) sección aumentada, (c) EDX en (b); (d) corte transversal

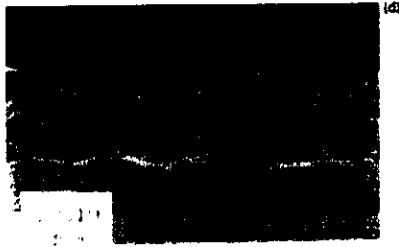


Fig. 4.17

La eliminación parcial y reformación de la pátina verde en tiempos cortos de inmersión en la solución utilizada, produce películas regenerativas con enormes unidades y una menor estructura compacta fig. 4.15

Con unas condiciones apropiadas se podría reparar una pátina dañada en donde se produce una película más homogénea y por consiguiente no afectara a la estructura.

Las conclusiones de esta investigación son las mismas a las del inciso 4.3

# capitulo 5

# "Conclusiones"

## CONCLUSIONES.

- \* La formación y grosor de una pátina en el cobre dependerá en gran medida del tipo de atmósfera al cual sea expuesto.
- \* En años recientes la formación de la pátina se ha visto más acelerada por la acción de agentes contaminantes atmosféricos.
- \* El componente de la pátina identificado como cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) es el primero en formarse.
- \* La brocantita [ $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ] es el componente más común en la pátina verde en el proceso de patinación atmosférica, debido a que el  $\text{SO}_2$  es el contaminante más agresivo en el medio ambiente.
- \* La malaquita [ $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ] es el componente de menor rastro que se encuentran en las pátinas formadas atmosféricamente, lo cual resulta extraño dada la contaminación por  $\text{CO}_2$ . Una explicación sería que el  $\text{CO}_2$  es un ácido débil.
- \* Al principio de la exposición la velocidad de corrosión es muy alta y después baja hasta un punto que es despreciable, debido al efecto pasivante de las pátinas.



- \* Las pátinas formadas en la atmósfera tienen una alta porosidad, para una mejor patinación en la pieza de cobre o bronce se tendrá que exponer en una posición horizontal.
  
- \* La patinación artificial es un buen método para la restauración en objetos y edificaciones.
  
- \* El método en cámara es el más conveniente para realizar la patinación en objetos.
  
- \* La técnica de difracción por Rayos X es la más conveniente para la identificación de los compuestos en las pátinas.

**Capitulo 3**  
**"Bibliografía"**

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Metals Handbook, Eighth Edition American Society for Metals Vol. 1 (1961)
- [2] Johnson Weeks "Metalurgia" Editorial Reverte S.A. Chicago (1961)
- [3] Terkel Rosenquist "Fundamentos de Metalurgia" Editorial Limusa (1987)
- [4] Jhon L. Bray "Metalurgia Extractiva de los Metales no Ferrosos" Editorial Interciencia, Madrid 1968.
- [5] A. K. Biswas y W.G. Davenport "El Cobre Metalurgia Extractiva" (1993)
- [6] B.A. Willis "Tecnología de procesamiento de Minerales" editorial limusa (1987)
- [7] Rolando Bastida Ferra "Propiedades de los Materiales II" (1986) Publicación del IPN
- [8] A. Malishev, G. Nicolalev y Y. Schvalov "Tecnología de los Metales" Editorial Mir. Moscú (1975).
- [9= 23] Mendoza García Hector Rene, "Corrosión Atmosférica de un bronce Cu-9Sn" tesis de licenciatura, UNAM, FQ. (1992).
- [10] D. Thomphonson and A. Tracy "Trans. Am. Inst. Min. Metall Eng." 185,100 (1949)
- [11] P. Daniel and R. Rapp "Advances in Corrosion Science and Tecnology, edited by Fontana and R.Staehle vol. 5 (1976)
- [12] E. García, J. Uruchurtu y J. Genescá "Efecto de los componentes del agua de mar durante el fenómeno de corrosión por picadura de cobre" Rev. metal Madrid vol.31, N.5 (1995)
- [13] Liboria Mariaca, J. Genescá, J. Uruchurtu y L.Salvador "Corrosividad Atmosférica" (1999)
- [14] Charles G. Mayer "Corrosion Prevention by protective Coatings" (1985)
- [15] K.L. Tseitlin, Zh Prikl Khim 29, 229 (1965)
- [16] K.L. Tseitlin and V.A. Strunkin, Zh Prilk Khim 29, 1664 (1956)
- [17=35] Henry Leidheisier Jr. "The corrosion of copper tin, and their alloys (1971)

- [19] Felknecht, "The corrosion and conservation of metallic antiquities and works of art" Amsterdam, central research laboratory for objects of art and science, s/f
- [20] Donald A. Dolske and Jhon D. Meakin "Acid Deposition Impacts on Historic Bronze and Marble Statuary and Monuments" M.P. November (1991)
- [21] A. López Delgado, E. Cano y J.M. Bastidas "A laboratory study of the effect of acetic acid vapor on atmospheric copper corrosion" Journal Electrochem. Soc. vol.145 N.12 (1998)
- [22=48] W.H.J. Vernon and L. Whitby J. Inst. Metals **44**, 389 (1930)
- [24=34] Herbert H. Uhling "Corrosion and Corrosion Control" (1988)
- [25] T.E. Graedel, K. Nassau y P. Franey "Copper patinas formed in the Atmosphere-I2" Corrosion Science vol. **27** N.7 (1987).
- [26] A.N. Cathcart, J. Inst. Metals **49**, 161 (1932).
- [27] J.R. Freeman Jr. y P.H. Kirby, Metals and alloys **3**, 190 (1932).
- [28] T.L. Barry, J. Vac. Sci. Technol. **14**,660 (1977).
- [29=36] E. Mattsson y R. Holm, Atmospheric corrosion (W.H. Ailor ed.),pp365-381. Jhon Wiley. New York (1982).
- [30] O. Werner, Prakt. Metallog. **4**, 3 (1967).
- [31] S.P. Sharma, J. Electrochem. Soc. **127**, 21 (1980).
- [32] T.L. Barr y J.J. Hackenberg, J. Am. Chem. Soc. **104**, 5390 (1982).
- [33] S.M. Wilhelm, Y. Tanizawa, C.Y. Lin y N. Hackerman, Corros. Sci. **21**, 791 (1982).
- [37] D. Knotkova, J. Gullmann, P. Holler y V. Kucera, Proc. 9<sup>th</sup> Inst. Congr. Met. Corr. **3**, (1984).
- [38] Richard Hughes, Patinación Artificial
- [39=61] W.H. J. Vernon y L. Whitby, J. Inst. Metals **42**, 181 (1929)
- [40] N.A. Nielsen, Examination of copper and corrosion product patina from statue of Liberty Report from E.I. duPont de Nemours and Co. To US National park Service Feb, **28** (1981).
- [41] M. Schmidt, in Copper and Its alloys, p. 353 Monograph and Report Ser . **34**, Inst. of Metals (1970).

- [42] E. Mattsson, Br. Corros. J. **15**, 6 (1980).
- [43] T.E. Graedel, J.P. Franey y G.W. Kammlott, Science **224**, 599 (1984).
- [45=66] E. Mattsson y R. Holm, ASTM STP **435**, pp.187-210. Am Soc. for testing and Materials Philadelphia (1968).
- [46] I.R. Scholes y W.R. Jacob, in Copper and alloys, pp. 330-338. Monograph and Report **34**, Inst. of Metals London (1970).
- [47] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, 2<sup>nd</sup> edn., Vol.1 Interscience, New York (1963).
- [49] V. Alunno-Rossetti y M.Marabelli, Stud. Conserv. **21**, 161 (1976).
- [50] G. Schikorr, Werkst. Korros.**15**, 457 (1964).
- [51] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, 2<sup>nd</sup> edn., Vol.3 Interscience, New York (1965).
- [52] J.J. Finney y T. Araki, Nature **197**, 70 (1963).
- [53] R.J. Gettens, tech. Stud. In the field of the fine arts II, 31 (1933).
- [54] P.D. Weil, P.Gaspar, L. Gulbransen, R.Lindberg y D. Zimmerman, in Science and Technology in the service of conservation, pp. 130-134. Inst. for Conserv. of Historic and Artistic London (1982).
- [55] T.Biestek y M. Drys, Powlocki Ochr. **2,3** (1974).
- [56] T.E.Graedel, C. McCrory-joy y J.P.Franey, J. Electrochem. Soc. **133**,44 (1986).
- [57] D.W. Rice, R.J. Cappel, W.Kinsolving, J. Electrochem.Soc. **127**, 891 (1985).
- [58] J.P. Baron, J.Y. Letraon, M.T. Riou, Electrical Contacts/1976, pp.27-32
- [59] W.H.J. Vernon, J. Chem Soc. London 1853 (1934).
- [60] D.H. Osborn, Mat design Engng. **57**(6), 80 (1963).
- [62] W.Winderholt, Werkst. Korros. **15**, 633 (1964).
- [63] A.Neuhaus y M.Gebhardt, Werkst. Korros. **17**, 567 (1966).
- [64] E.E. Staffeldt, O.H. Calderon y O.F.Kohler, Assessment of corrosion products Congress, Rome (1972).
- [65] G.Brunoro, G.Gill y Nagliati, Surf. Technol. **21**, 125 (1984).
- [67] N.Hjelm-Hansen, Stud. Conserv. **29**, 17 (1984).

- [68] K.Nassua U.P.K. Gallagher, A.E. Miller y T.E. Graedel . Corros. Sci. **27** 669 (1987).
- [69] K. Nassua, A.E. Miller y T.E. Graedel Corros. Sci. **27,7** pp.704,705 (1987).
- [70] E. Otero, J.M. Bastidas, W. López y J.L.G. Fierro Werkstoffe und korrosion **45** pp 387-391 (1994).
- [71] K.L. Kelly and D.B. Judd. The ISCC-NBS method of designating colors and a dictionary of color names. Natl. Bur. Stand (US) Circ. N. **553** (1968).
- [72] K.P. Fitzgerald, J. Nairn y A. Atrens Corros. Sci. **40**, 12 pp 2029-2050 (1998).
- [73] B. Rosales, R. Vera y G. Moriena Corros. Sci. **41** pp 625-651 (1999).
- [74] Amy J. Muller y Carolyn Mc Crory-joy Corros. Sci. **27**, 7 pp 695-701 (1987)
- [75] National Association of Corrosion Engineers " Corrosion Basics and Introduction " (1984)
- [76] T.E. Graedel, J.P. Franey y G.W. Kammlott " The Corrosion of copper by Atmospheric sulphurous gases" Corrosion Science vol. 23 N.11 (1983)
- [77] I. Odnevall Wallinder y C. Leygraf " A study of copper run off in an urban atmospheric " Corrosion Science vol.39 N.12 (1997)
- [78] S.Oesch and M. Faller"Environmental Effects on materials: The effect the air Pollutants SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> on the corrosion of copper ,zinc and aluminium a shorth Literatura survey and results of laboratory Exposures" Corrosion Science vol.39 N.9 (1997)
- [79] J.M. Bastidas, A. López Delgado y F.A. López "Characterization of artificially patinated layers on artistic bronze exposed to laboratory SO<sub>2</sub> contamination" J. of Materials Science, **32**, pp. 129-133 (1997).
- [80] T.E. Graedel "Copper patinas Formed in the atmosphere-II" Corros. Sci., **27**, 7 pp. 722-727 (1987).
- [81] T..E. Graedel "Copper patinas formed in the atmosphere-III" Corros. Sci., **27**, 7 pp. 742,743 (1987).
- [82] L. Robbiola, J.M. Blengino y C. Fiaud " Morphology and mechanism of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys " Corros. Sci. **40**,12 (1998).