



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
QUÍMICA – CORROSIÓN

**CARACTERIZACIÓN DE CAMPANAS DECIMONÓNICAS: APORTACIONES
PARA SU CONSERVACIÓN**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
FAUSTO ULISES RODRÍGUEZ ACUÑA

TUTOR PRINCIPAL
JUAN GENESCA LLONGUERAS, FACULTAD DE QUÍMICA UNAM
COMITÉ TUTORIAL
JORGE URUCHURTU CHAVARÍN, CIICAp UAEM
FRANCISCO RODRÍGUEZ GÓMEZ, FACULTAD DE QUÍMICA UNAM

MÉXICO, D. F. MAYO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



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: Dr. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN
Secretario: Dr. MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ GALLEGOS
Vocal: Dr. JOSÉ MARÍA MALO TAMAYO
1er. Suplente: Dr. TEZOZOMOC PÉREZ LÓPEZ
2do. Suplente: Dr. JUAN GENESCA LLONGUERAS

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA, EDIFICIO D, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

TUTOR DE TESIS:

JUAN GENESCA LLONGUERAS

FIRMA

ÍNDICE

RESUMEN.....	iii
Abstract.....	iv
Résumé.....	v
1. INTRODUCCIÓN	
1.1 Problemática general.....	1
1.2 Problemática específica.....	3
1.3 Objeto de estudio.....	6
1.4 Justificación.....	7
1.4.1. Contribuciones e innovaciones del proyecto.....	8
1.5 Objetivos de la investigación.....	10
1.5.1. Objetivos específicos.....	11
1.6 Hipótesis.....	12
2. MARCO DE REFERENCIA TEÓRICO	
2.1. Patrimonio Cultural y su Importancia.....	14
2.2. Patrimonio Industrial.....	16
2.3. Restauración y Conservación.....	17
2.4. Aplicación Arqueométrica de las Técnicas de Ingeniería en la Restauración de Metales.....	22
2.4.1. Soldadura.....	24
2.4.2. Técnicas de Caracterización Metalúrgica.....	28
2.4.3. Técnicas de Caracterización Electroquímica.....	36
2.5. Contexto Histórico de las Campanas bajo estudio.....	48
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
3.1. Caracterización de bronce	
3.1.1. Análisis metalográfico y de composición.....	52
3.1.2. Caracterización del comportamiento electroquímico.....	53
3.2. Producción y Caracterización de Pátinas Artificiales en Bronces.....	56
3.3. Elaboración y Caracterización de Soldaduras de Bronce.....	59

3.4. Producción y Caracterización de Pátinas sobre Soldaduras de Bronce.....	60
3.5. Producción de Pátinas sobre Bronce Histórico.....	61
3.6. Obtención de Parámetros Electroquímicos.....	61
4. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	
4.1. Caracterización de Bronces.....	64
4.2. Caracterización de Pátinas Inducidas Artificialmente sobre Bronces.....	78
4.3. Caracterización de Soldaduras de Bronce.....	97
4.4. Caracterización de Pátinas sobre Soldaduras de Bronce.....	108
4.5. Comparación de Parámetros Electroquímicos.....	97
4.6. Análisis de Bronce Histórico y Pátinas Artificiales.....	97
4.6.1. Caracterización de Bronce de Campana Decimonónica.....	97
4.6.2. Caracterización de Pátinas Artificiales sobre Bronce de Campana Decimonónica.....	97
5. CONCLUSIONES.....	97
6. REFERENCIAS.....	97
ANEXO I	
Análisis de Bronce con Tratamiento Térmico.....	97
ANEXO II	
Registro de las Campanas Decimónicas Estudiadas.....	97
ANEXO III	
Sistema Colorimétrico de Munsell.....	97

RESUMEN

El estudio y conservación de monumentos metálicos resulta un campo novedoso de investigación, susceptible de impactar favorablemente a la sociedad. La conservación de campanas históricas y por consiguiente de la información sociocultural contenida en ellas, depende directamente de la intervención de la metalurgia a través de sus propios métodos de estudio. El presente trabajo constituye la continuación de un proyecto de caracterización y estudio electroquímico del bronce de tres campanas decimonónicas correspondientes a la catedral de Cuernavaca. Además, se estudiaron dos aleaciones de bronce basadas en tales resultados, cada una con distintas composiciones de estaño como aleante principal. En esta segunda fase se evaluó electroquímicamente un posible proceso de restauración consistente en la soldadura de piezas históricas fracturadas y la manipulación cromática de las superficies mediante la producción de pátinas artificiales. Para ello, se elaboraron uniones por soldadura entre los diferentes bronce con distintos materiales de aporte. También se produjeron diferentes pátinas sobre cada uno de los elementos de estudio para determinar las relaciones entre color, composición química y capacidad protectora de la aleación base. A dichos materiales les fueron aplicados distintas técnicas de caracterización con la finalidad de describir y controlar el comportamiento del metal ante los procesos de corrosión. El comportamiento electroquímico se estableció a través de Polarización Potenciodinámica, Ruido e Impedancia Electroquímica y la caracterización de los bronce y sus productos de corrosión se realizó por medio de Difracción de Rayos X, Microscopia Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido.

ABSTRACT

The study and conservation of monuments manufactured in metals constitutes a novel research field, susceptible to make a positive impact in the society. Conservation of historical bells and the inherent socio-cultural information contained in them depends directly on the intervention of metallurgy through its study methods. This work constitutes the continuation of a project regarding electrochemical characterization and study of bronze from three nineteenth century bells which belong to the cathedral of Cuernavaca. Additionally, two bronze alloys created based on the results and with different tin concentrations were studied. In this second phase, a possible restoration process was evaluated, consistent of welding fractured historical pieces and the chromatic manipulation of surfaces through artificial patina creation. In order to achieve such goal, the bronzes were welded using different materials. Distinct patinas were produced for each case to determine the relationships between color, chemical composition and protection to the base alloys. The materials were studied recurring to different characterization techniques in order to describe and control the corrosion process. The electrochemical behavior was established using Potentiodynamic Polarization, Electrochemical Noise and Electrochemical Spectroscopy Impedance while the characterization of bronzes and their corrosion products was done using X-Ray diffraction and both, optical and electronic Microscopy.

RÉSUMÉ

L'étude et la conservation des monuments métalliques est une recherche innovatrice, susceptible d'avoir un impact positif sur la société. La conservation des cloches historiques et donc de l'information socioculturelle qu'elles contiennent, dépend directement de l'intervention de la métallurgie à travers ses propres méthodes d'étude. Ce travail est la continuation d'un projet de caractérisation et étude électrochimique de trois cloches du bronze du XIXe siècle trouvées dans la cathédrale de Cuernavaca. En outre, deux alliages de bronze, chacun avec différentes compositions d'étain comme alliage principal ont été étudiés. Dans cette deuxième phase on a fait une évaluation électrochimique d'un possible processus de restauration comprenant les soudures des pièces historiques fracturées et la manipulation de couleur des surfaces en produisant des patines artificielles. À cette fin, des soudures ont été développées entre les divers bronzes avec différents matériaux de finition. Patines différentes sur chacun des éléments étudiés ont été faites afin de déterminer les relations entre la couleur, la composition chimique et la capacité de protection de l'alliage de base. Dans ces matériaux ont été appliquées des différentes techniques de caractérisation afin de décrire et de contrôler le comportement du métal dans les processus de corrosion. Le comportement électrochimique a été déterminé par polarisation potentiodynamique, bruit et d'impédance électrochimique et la caractérisation des bronzes et de leurs produits de corrosion a été effectuée par diffraction des rayons X, microscopie optique et microscopie électronique à balayage.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Problemática general

La conservación del patrimonio cultural, mueble e inmueble, así como del patrimonio intangible, es una meta prioritaria para el adecuado desarrollo de un país. En el caso de México, el patrimonio cultural posee una gran importancia en términos de la identidad cultural de los habitantes, así como en términos económicos a través del turismo. Adicionalmente, los bienes culturales constituyen una importante fuente de información histórica, estética y arqueológica.

En nuestro país, la vastedad del patrimonio cultural ha ocasionado que algunas categorías patrimoniales se atiendan con mayor eficacia que otras. Dentro del patrimonio cultural mexicano, el correspondiente al siglo XIX es uno de los menos atendidos. A su vez, los edificios y objetos construidos o fabricados en metal constituyen un campo poco explorado, existiendo notorias excepciones. (Maldonado y Rehren, 2009; Hosler, 2009; Maldonado, 2006) No obstante, los monumentos metálicos, muebles o inmuebles, constituyen un acervo de gran importancia para la nación mexicana.

Históricamente ha existido una fuerte cooperación entre los campos de la química, la conservación y la arqueología. Como se mencionó previamente, el estudio y conservación de los monumentos de metal resulta un campo poco explorado en México. Por lo tanto, cualquier estrategia conducente a resolver dicho estado de cosas se transforma en un esfuerzo válido y necesario, tanto en el campo académico como en la vida práctica. Concretamente, las técnicas desarrolladas dentro del campo de la ingeniería metalúrgica y de la electroquímica son susceptibles de aportar soluciones para la conservación y estudio de las piezas metálicas. De esta manera, tal cooperación interdisciplinaria se inscribe dentro del campo de la arqueometría. Aunque existen múltiples definiciones, de manera amplia la arqueometría se puede entender como la aplicación de técnicas procedentes de las ciencias naturales, en este caso la química, a la resolución de problemas de conservación y arqueología. (Bowman, 1991; Kempe y Harvey, 1983; Brill, 1971).

De acuerdo a lo anterior, este trabajo consistió en estudiar arqueométricamente tres campanas históricas pertenecientes a la Catedral de Cuernavaca. La intención fue que este estudio de caso y el conocimiento generado puedan ser aplicados a la investigación y conservación de otros monumentos contruidos o fabricados con materiales similares. En el caso de las campanas de la Catedral de Cuernavaca el material utilizado fue el bronce. La temporalidad de estos monumentos históricos corresponde al siglo XIX. Cabe

mencionar que en la Catedral de Cuernavaca existen campanas más antiguas que no fueron contempladas en este estudio.

1.2. Problemática específica

Esta investigación constituye la continuación de un trabajo previo, en el cual se caracterizaron los bronce y las pátinas de tres campanas decimonónicas de la Catedral de Cuernavaca. (Rodríguez-Acuña, 2005) En esta ocasión se sobrepasa la descripción con la finalidad de evaluar técnicas arqueométricas en términos de conservación de dichas campanas. Las técnicas arqueométricas utilizadas proceden de la ingeniería metalúrgica y de la electroquímica.

Las campanas bajo estudio presentan superficies patinadas así como fracturas. Para las áreas patinadas uniformemente resultó necesario evaluar los procesos de formación de pátinas de distintos colores y su protectividad. En caso de requerirse una restauración que implique la soldadura de las fracturas, se procedió a estudiar los mecanismos electroquímicos desprendidos del par galvánico presente. El problema mecánico y acústico de devolver funcionalidad y sonoridad a las campanas no se aborda en este estudio, ya que la atención se centra en los procesos de corrosión.

Con respecto a las distintas recomendaciones de la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO por sus

siglas en inglés para United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization) para la restauración del patrimonio cultural, resulta imperante que las modificaciones realizadas a un monumento, se registren y que exista alguna manera de diferenciar entre el material original y el material integrado. Generalmente se recurre a lo visual (diferencia de color, textura, etc.), pero cabe la posibilidad de que la diferencia sea química y lo visual sea homogéneo. Estas decisiones corresponden al restaurador y el papel de la ingeniería metalúrgica se concentra en aportar las diferentes opciones.

De acuerdo a lo anterior, el color de las pátinas se constituye en una variable de gran importancia. Pues en el proceso de restauración, se podrá optar por utilizar pátinas del mismo color que las originales o de colores distintos. Además, en el caso de las campanas, se presentan coloraciones diferenciales en distintos puntos de las superficies de los monumentos.

Consecuentemente, se intentó la reproducción de pátinas de colores específicos conforme a lo establecido científicamente en la literatura. (Cicileo, Gabriela et al, 2004) Tras intentar sin éxito la formación de pátinas siguiendo los datos reportados, se recurrió a la alternativa de recurrir a procedimientos empíricos, obtenidos a través de una entrevista de un taller de campanas. El compromiso científico de este trabajo no se satisfizo con este procedimiento, por lo cual parte de la investigación se concentró en la caracterización de estas pátinas utilizando técnicas científicas tales como Difracción de Rayos X,

Microscopía Electrónica de Barrido, Ruido Electroquímico, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Curvas de Polarización. Por lo tanto, se estableció cierta información acerca de los mecanismos de formación de estas pátinas con la finalidad de obtener mecanismos reproducibles para su formación.

Si bien el color de las pátinas es una variable importante, puesto que el tema se relaciona con la restauración de monumentos, no bastó explorar únicamente este parámetro para resolver la problemática en cuestión. Un segundo aspecto que se exploró acerca de las pátinas es el que se refiere a su protectividad. Para ello se recurrió a las técnicas electroquímicas ya mencionadas. Cabe mencionar, que la capacidad protectora de las pátinas se estudió tanto en superficies homogéneas como en superficies donde puedan existir pares galvánicos. El caso de la superficie homogénea podrá aplicarse a partes de los monumentos que hayan perdido sus pátinas mecánicamente, por ejemplo, un golpe o por una abrasión para obtener una metalografía. Mientras que, el caso del par galvánico se refiere a sitios donde de origen o por motivos de restauración, exista tal condición, por ejemplo la presencia de una soldadura.

1.3. Objeto de estudio

Como ya se mencionó, el estudio de caso de esta investigación lo forman tres campanas decimonónicas presentes en la Catedral de Cuernavaca. Este contexto histórico, espacial, atmosférico y cultural sirvió para la creación de un modelo análogo en laboratorio. Es decir, que condiciones existentes en el mundo real se reprodujeron con la finalidad de evaluar el comportamiento electroquímico del sistema antes de intervenir los monumentos históricos verdaderos. Esta precaución se justificó en dos ámbitos. En primer lugar, se optó por esta manera de abordar el problema en términos de protección a los monumentos verdaderos. Adicionalmente, existen limitaciones legales. En la medida de lo posible se efectuaron experimentos no destructivos directamente sobre las superficies de las campanas. El estudio de caso se consideró un referente para proponer medidas de conservación generales y aplicables a estos y otros monumentos similares. La eventual culminación de esta investigación sería la aplicación directamente sobre los monumentos históricos, acción no incluida en este ejercicio académico. La utilización de un modelo abstracto en el laboratorio sin tomar en cuenta las características de un contexto real no permite garantizar la utilidad de los resultados en un objeto patrimonial.

1.4. Justificación

La importancia de este proyecto reside en la información que se obtuvo desde diferentes puntos de vista. En primer lugar fue posible estudiar electroquímicamente las pátinas artificiales producidas sobre elementos de bronce.

Un beneficio adicional fue la exploración y adecuación de las técnicas electroquímicas y metalúrgicas propias de la ingeniería para la consecución de las metas necesarias para la restauración de monumentos históricos. Es posible suponer que las técnicas podrán ser aplicadas no sólo a las campanas bajo estudio sino en general a los monumentos escultóricos y arquitectónicos de bronce. Para el caso específico de las campanas fue posible sugerir acciones de restauración que potencialmente contribuirán a la devolución de su aspecto formal a estos monumentos relevantes para el estado de Morelos y el país en general. Resulta imperante enunciar que la novedad de este tipo de proyectos reside en la aplicación de técnicas plenamente establecidas en otros campos y cuya aparición en el campo de la conservación brinda soluciones ampliamente útiles y solicitadas. De hecho, el resultado en términos de conservación resulta innovador y conveniente. Finalmente, es posible señalar que la restauración formal de estas campanas es un paso previo hacia las exploraciones acústicas, mismas que eventualmente podrían devolver no sólo la forma sino también la función a los monumentos bajo estudio.

1.4.1. Contribuciones e innovaciones del proyecto

A través de la Ley Federal de monumentos y zonas arqueológicas, artísticas e históricos de 1972 (INAH: 1972) y los reglamentos emanados de la misma, se establecen los campos de acción de las profesiones relacionadas con el estudio y conservación del patrimonio cultural. Por ley, en el caso de México únicamente los profesionales de la antropología en sus diversas ramas y de la restauración se encuentran facultados para realizar proyectos concernientes a la interpretación y restauración de los monumentos arqueológicos e históricos. Los profesionales de otras áreas, únicamente podrán participar en estos proyectos bajo la supervisión directa de un director de proyecto autorizado por el Instituto Nacional de Antropología e Historia. Alternativamente se puede solicitar un permiso al Centro INAH estatal correspondiente.

De acuerdo a la legislación referida, el presente proyecto parte del ejemplo real de las campanas de Cuernavaca. Las variables y condiciones específicas de los experimentos se basan en estos monumentos con la finalidad de aportar a su conservación, pero sin la opción de intervenir en este momento a los monumentos reales. Sin embargo, la información generada por estos experimentos será aplicable en un futuro a la restauración de las campanas verdaderas. De hecho, parte de la importancia del proyecto reside en esta posibilidad al no existir en nuestro país suficiente experiencia en términos de restauración de objetos metálicos.

Cabe mencionar que si bien existen estudios similares en otros países, el contexto específico de cada monumento requiere de un estudio particular que tome en cuenta las peculiaridades de cada caso. En este estudio, algunas de estas variables específicas se relacionan con las condiciones atmosféricas de la ciudad de Cuernavaca y las características de los bronce artesanales presentes en las campanas de la catedral de la ciudad. En este sentido, el estudio resulta novedoso y sobre todo útil a los intereses de la nación mexicana al fomentar la conservación del patrimonio del país. Esta visión resulta congruente con las metas e ideales de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Complementariamente a los argumentos anteriores, y enfocando la visión al campo específico de la Ingeniería Metalúrgica, este proyecto posee una **contribución original** en los términos de estudiar el comportamiento de las pátinas artificiales formadas sobre soldaduras de bronce. En este caso, se determinó la capacidad protectora de las pátinas sobre elementos de microestructura y composición química diferente que forman un par galvánico.

1.5. Objetivos de la investigación

De acuerdo a todo el planteamiento antes mencionado, el objetivo general de esta investigación es generar conocimiento científico que contribuya a la comprensión de la formación de pátinas y su papel protector, aplicable a procedimientos de restauración por medio de soldadura de objetos de bronce de importancia cultural. Se hace especial énfasis en la relación entre pátina protectora, probable formación de un par galvánico y velocidad de corrosión. En la medida de lo posible, también se explora la posibilidad de controlar la coloración de las pátinas protectoras. De esta manera se presentan aportaciones desde la ingeniería metalúrgica a soluciones en las problemáticas en el campo de la conservación. Para ello se recurre a un ejemplo: las campanas de la catedral de Cuernavaca. Los puntos específicos son el estudio del comportamiento electroquímico de soldaduras de bronce, así como la formación de diferentes pátinas sobre ellas.

1.5.1. Objetivos específicos

- Desarrollar diferentes coloraciones de pátinas sobre superficies de bronce con composición química similar al de las campanas históricas ($\approx 25\%$ Sn).
- Estudiar las respuestas electroquímicas de los bronce patinados por medio de las técnicas de Ruido Electroquímico, Impedancia Electroquímica y Curvas de Polarización. Con ello se obtienen parámetros electroquímicos, en este caso valores de velocidad de corrosión, para compararlos con los reportados para las pátinas naturales encontrados sobre las campanas.
- Utilizando el mismo procedimiento de elaboración de pátinas, se desarrollan distintas coloraciones sobre bronce comercial ($\approx 10\%$ Sn), el cual sirve como material de aporte en el proceso de soldadura.
- Aplicando las técnicas de Ruido Electroquímico, Impedancia Electroquímica y Curvas de Polarización, se obtienen valores de velocidad de corrosión para compararlos con los valores encontrados para las pátinas naturales.
- Realizar procesos de unión de piezas de bronce a través de soldadura por arco.
- Analizar metalográfica y electroquímicamente la unión realizada. Se estudia la microestructura de la zona de fusión, la zona afectada por el calor y del material base. Se miden los potenciales, y se aplican las técnicas de Ruido Electroquímico y Curvas de Polarización para estudiar el par galvánico formado.
- Elaborar las diferentes pátinas sobre las superficies de bronce soldadas.
- Estudiar las respuestas electroquímicas de las pátinas elaboradas sobre las soldaduras de bronce (zona de fusión, zona afectada por el calor, y material base) y con ello determinar la capacidad protectora de las pátinas artificiales formadas sobre los elementos soldados.

1.6. Hipótesis

Este proyecto se basa en la hipótesis general de que el empleo de técnicas electroquímicas en elementos metálicos de bronce restaurados por soldadura deberá contribuir en la obtención de información básica sobre mecanismos de protección de pátinas artificiales formadas sobre ellos. Específicamente, se estudia la capacidad protectora de las pátinas sobre el posible par galvánico creado al realizar la soldadura.

Desde la perspectiva del ámbito metalúrgico, se recurre a distintas hipótesis de trabajo.

Formación de pátinas en materiales de bronce

En lo referente a las pátinas, se parte de la hipótesis de que modificando las variables del proceso químico, básicamente la temperatura y la composición de las soluciones de ataque sobre el material, es posible controlar el color y la composición de las mismas de tal forma que se puedan utilizar en la restauración formal de las piezas de bronce. En términos electroquímicos, las diferentes estructuras químicas de las pátinas proporcionarán distintos grados de capacidad protectora.

Unión de material de bronce por medio de soldadura

Con respecto a la unión por soldadura se considera posible controlar el par galvánico formado entre los distintos materiales al desarrollar sobre sus superficies pátinas artificiales protectoras.

2. MARCO DE REFERENCIA TEÓRICO

2.1. Patrimonio Cultural y su Importancia.

El patrimonio cultural se divide en dos grandes ramas: patrimonio intangible y patrimonio tangible. La primera categoría se refiere a entidades tales como tradiciones, festividades, técnicas gastronómicas, entre otras. Por su parte, el patrimonio tangible se encuentra definido para el caso de México, en la Ley Federal sobre Monumentos y Zonas Arqueológicas, Artísticas e Históricas de 1972. En tal ley, se define como patrimonio arqueológico “... *los bienes muebles e inmuebles como producto de culturas anteriores al establecimiento de la hispánica en el territorio nacional, así como los restos humanos, de la flora y la fauna relacionados con esas culturas.*” (Art. 28). También se define el patrimonio histórico como el correspondiente a los siglos XVI a XIX (Arts. 35 y 36). El patrimonio del siglo XX se considera patrimonio artístico cuando posee un “valor estético relevante” (Art. 33) y a diferencia de los anteriores tipos de patrimonio se necesita la declaratoria correspondiente.

La importancia del patrimonio reside en su valor simbólico al representar distintas épocas del pasado de una nación. Sin embargo, es necesario enfatizar su importancia como fuente de datos científicos para diversas disciplinas, incluyendo la antropología, arqueología, historia, historia del arte, entre muchas

otras. Es a partir de tal importancia que emana la necesidad de conservar y restaurar el patrimonio cultural. Además, la legislación establece tal protección de oficio.

En México, una gran proporción de esfuerzos se ha dirigido al estudio y conservación del patrimonio arqueológico. El patrimonio histórico también ha recibido amplia atención, principalmente el correspondiente a los siglos XVI a XVIII. No obstante, el patrimonio del siglo XIX resulta más vulnerable y en especial los artefactos metálicos. Debido a ello, este trabajo toma como caso de estudio un conjunto de campanas del siglo XIX localizadas en la Catedral de Cuernavaca. La finalidad es aportar elementos desde la ingeniería química susceptibles de ser aplicados en la conservación y restauración de estas piezas y otras similares.

El contenido de este apartado se presta a incluir comentarios sobre la importancia histórica de las campanas, las técnicas de fundición y otros temas relacionados, todos ellos incidentes en la importancia del patrimonio en general y de los artefactos bajo estudio. Siendo que tales temas han sido desarrollados previamente por ser esta investigación una continuación de un trabajo anterior (Rodríguez-Acuña, 2005), dichos tópicos no se incluyen en este texto. Lo mismo sucede con los fundamentos de las técnicas electroquímicas aplicadas.

2.2. Patrimonio industrial.

Se define como patrimonio industrial todo aquel producido por las sociedades industrializadas o en proceso de industrialización, desde el siglo XVIII hasta el presente (Palmer y Neaverson, 1998; Stratton y Trinder, 2000). De manera arquetípica el patrimonio del siglo XIX se considera patrimonio industrial, ya que durante dicho periodo se dieron los cambios más importantes en sitios como Inglaterra, Francia y Alemania (Hobsbawm, 1998). No obstante, la industrialización en México corresponde a un periodo más tardío (Haber, 1992). La importancia del patrimonio industrial consiste en contener información que explica los cambios recientes y el mundo actual.

Cuernavaca durante la primera mitad del siglo XIX aún se encontraba relativamente ajena al proceso de industrialización. Por lo tanto las campanas de la catedral probablemente fueron manufacturadas con las técnicas tradicionales. No obstante, este periodo en México es muy complejo y no debería descartarse la posibilidad de que algunos detalles de dicho proceso pudiesen ser distintos debido a la reciente introducción de algún elemento industrial. Formalmente, debido a su temporalidad, estas campanas no pueden ser consideradas como campanas coloniales y en cambio se situarían dentro del ámbito del patrimonio industrial, así fuese en una fase muy inicial.

En todo caso, estas campanas constituyen elementos que poseen un sitio dentro de la historia de la metalurgia de México, justamente representando un momento de cambios tecnológicos repentinos. Por ello, a pesar de que dos de ellas no son funcionales, se justifica su conservación. El proceso usual para las campanas no funcionales es fundirlas de nuevo para crear una nueva campana, con la consecuente pérdida de información estética, histórica y social.

2.3. Restauración y Conservación.

La preocupación por la preservación del patrimonio cultural se remonta a épocas antiguas. Ya desde el antiguo Egipto, la elección de materiales duraderos en la construcción de artefactos y monumentos implicaba un deseo de trascender, coherente con la idea de eternidad propia de dicha cultura. Durante la época grecolatina se escribieron textos describiendo distintos procedimientos de restauración. Por ejemplo, se conocen algunos procedimientos de formación de pátinas inducidas y la aplicación de ceras sobre bronce griegos. Los romanos instituyeron figuras oficiales encargadas de la conservación de los monumentos. (Macarrón Miguel: 1995)

Durante la Edad media, las distintas invasiones bárbaras motivaron la destrucción de muchos monumentos y obras de arte. Sin embargo, en el propio

proceso de destrucción va implícita la reutilización, lo cual es una forma de mantener lo antiguo aunque bajo otro aspecto. El concepto de restauración durante el Renacimiento se rigió por aspectos meramente estéticos debido a que los restauradores solían ser los propios artistas. (Macarrón Miguel: 1995)

El concepto actual de restauración comienza a gestarse desde la época barroca y durante el siglo XIX. La restauración comienza a verse como una disciplina autónoma y los procedimientos técnicos procedentes de las ciencias se incorporan a la práctica de la restauración. (Macarrón Miguel y González Mozo: 2004) Este es el origen de lo que posteriormente constituiría a la arqueometría, que en su definición más amplia es la aplicación de técnicas procedentes de las ciencias naturales a la resolución de problemas de restauración y arqueología. (Renfrew y Bahn, 1991; Hrouda, 1978; Brill, 1971)

Durante el siglo XIX, el debate teórico sobre la restauración se intensificó. Si bien existieron múltiples autores, es posible afirmar que dos de ellos representan las dos posturas extremas en las argumentaciones. Por un lado, el inglés Ruskin considera desde una visión muy romántica, que el monumento tiene un proceso de evolución que culmina con la muerte del mismo. Los monumentos deben morir en paz y el papel del restaurador es simplemente la conservación, evitando todo tipo de adición, anastilosis o intervención mayor. (Ruskin, 1944) Como contraste, el francés Viollet-le-Duc considera que el papel del restaurador puede ir más allá de la intención original de los creadores y por

lo tanto es posible reconstruir e incluso mejorar las obras del pasado. (Viollet-le-Duc, 1866) La postura de Ruskin nos lleva al concepto de mínima intervención, mientras que el planteamiento de Viollet-le-Duc conduce al concepto de “falso histórico”.

No fue sino en Italia donde se comenzó a dar una síntesis de los opuestos planteados por Ruskin y Leduc. Autores como Brandi (Brandi, 1989) o Baldini (Baldini, 1997) reflejan esta visión más centrada, la cual además impera en el ámbito de las recomendaciones de carácter internacional emitidas durante el siglo XX, como la Carta de Atenas de 1931, la Carta de Venecia de 1964, la Carta de Nairobi de 1976, etc. (Le Corbusier, 1993; Carta de Venecia, 1964; UNESCO, 1976)

En términos generales, actualmente se privilegia la conservación, es decir mantener el patrimonio en el estado en que se encuentra, sobre la restauración (devolver a estados anteriores o incluso al estado original). En caso de adiciones, se prefiere que los materiales sean de aplicación reversible y que además se distingan de los materiales originales, lo cual puede ser visual o químicamente. Todas las intervenciones deben ser registradas con la finalidad de que ulteriores restauradores conozcan el historial de la obra en cuestión. En la medida de lo posible, las pátinas que se forman con el tiempo deben respetarse, como parte de la historicidad del monumento.

No obstante, en la práctica, algunas de las antiguas polémicas prevalecen. Por ejemplo, para que una obra arquitectónica mantenga su carácter esencialmente arquitectónico debe implicar el valor de la utilidad (Villagrán, 1988). De otra manera, no es arquitectura. Por lo tanto, la restauración es más frecuente en los bienes inmuebles. Otro ejemplo de relevancia es la concepción de “pátina”. Mientras para los teóricos de la restauración y restauradores en general la pátina es cualquier capa que incide en la coloración, desde el punto de vista de la corrosión metálica, una pátina es una capa de productos de corrosión adherente y protectora. (Cicileo et al, 2004; Krätschmer, 2002; Fitzgerald, 1998; Franey, 1987; Graedel, 1987)

En específico, la restauración de metales se enfrenta al problema de la corrosión. La formación de productos de corrosión sobre las superficies metálicas corresponde al concepto de “pátina” de los restauradores. No obstante, en una gran cantidad de casos, la presencia de las capas de productos de corrosión únicamente deteriora más el núcleo metálico. En tales casos, es preferible retirar dichas capas y su historicidad en beneficio de la conservación. Desde luego, en el caso de los metales con base cobre, tales como el propio cobre, el latón y sobre todo el bronce, se da la formación de pátinas verdaderas desde la definición de la corrosión (Santana Rodríguez et al, 2003; Zhang et al 2002).

En la práctica, cada caso de restauración implica un equilibrio entre la normatividad nacional, la teoría de la restauración y la naturaleza de los materiales. Tan complejas decisiones deben recaer sobre los restauradores a cargo de los proyectos específicos. El papel de la ingeniería química es aportar un abanico de opciones aplicables. En ese sentido, el presente trabajo se limita a explorar la formación de pátinas sobre bronce y sus propiedades electroquímicas, tomando como caso las campanas decimonónicas de la catedral de Cuernavaca. De esta manera, se pone a la disposición de los restauradores la opción de generar pátinas con distintos colores y grados de protección sobre superficies de bronce. Se estudia además el caso específico de una posible soldadura y los fenómenos galvánicos implicados.

2.4. Antecedentes de la aplicación Arqueométrica de las Técnicas de Ingeniería en la restauración de metales.

Como se ha mencionado, la aplicación de técnicas procedentes de otras ciencias al interior de la problemática de la restauración y la arqueología se denomina arqueometría. En el caso de la arqueología, la arqueometría debe cumplir el requisito de aportar al conocimiento social, mientras que en la restauración, se concreta a resolver problemas técnicos específicos. La ingeniería ha aportado a la arqueometría a través de la metalurgia, la química y la electroquímica (Patscheider y Veprek, 1986; Organ, 1977).

En el mundo, la aplicación de técnicas electroquímicas para el estudio arqueológico y restauración del patrimonio es ampliamente extendida. En especial, la arqueología subacuática es prolifera en este tipo de estudios (MacLeod, 2006; Carlin et al, 2002; MacLeod, 2002; Gregory, 2000; Carlin et al, 2001; MacLeod, 1998; Carlin y Keith, 1997; Keith et al, 1997; MacLeod, 1997; Carlin y Keith, 1996; MacLeod, 1995; Murray y Hack, 1991; MacLeod, 1989; Bertholon y Pain, 1988; MacLeod et al, 1986). De esta manera, existen trabajos que prácticamente abarcan todos los materiales metálicos antiguos tales como hierros, aceros y bronce. También existen estudios específicos sobre monumentos arquitectónicos y bienes muebles diversos de contexto no marítimo (Doménech-Carbó et al, 2012; Costa et al, 2010; Trojanowicz, 2010; Chunchun y Julin, 2003; Zhu y Zhou, 2002). Cabe mencionar que si bien los

comportamientos generales de los materiales son aparentemente iguales en distintos lugares del mundo, los contextos específicos provocan variaciones menores que justifican los estudios de caso. Los materiales históricos y arqueológicos son irremplazables y tal condición implica una mayor minuciosidad en los detalles.

Sin embargo, pese a los esfuerzos realizados dentro del medio de la restauración en México, en nuestro país este tipo de estudios es limitado. No obstante, existen excepciones notables como son los casos de estudios de estructuras ferroviarias (Hernández, 2006), patrimonio marítimo (Arano-Recio, 2008) y bienes culturales arqueológicos diversos (Maldonado, 2008; Maldonado et al, 2005). Durante el Tercer Congreso Latinoamericano de Restauración de Metales, se presentaron diversos trabajos recientes, destacando algunos donde la electroquímica tiene un papel preponderante (Hernández, 2009; Arano-Recio y González-Sánchez, 2009).

Dos de las campanas bajo estudio se encuentran fracturadas, siendo funcional la tercera que es más antigua. Una proyección a futuro sería explorar la posibilidad de devolver la función a las campanas fracturadas, lo que constituiría una oportunidad de aporte a la restauración para disciplinas como la acústica y otras ramas de la física y de la ingeniería. Cabe mencionar que si bien la soldadura no necesariamente es la solución al problema de las campanas, tal posibilidad se expande en este trabajo para explorar el comportamiento de dos

piezas antiguas de bronce soldadas, procedimiento que potencialmente es aplicable a piezas antiguas de diversa naturaleza.

En los siguientes apartados se presenta una descripción general de las características y usos de cada una de las técnicas de caracterización utilizadas en el presente desarrollo experimental así como de ciertos procesos de intervención metalúrgicos.

2.4.1. Soldadura

La **soldadura** es un proceso de unión entre metales por la acción del calor, con o sin aportación de material metálico nuevo, dando continuidad a los elementos unidos.

Se pueden distinguir diversos tipos de soldadura:

- Soldadura heterogénea. Se efectúa entre materiales de distinta naturaleza, con o sin metal de aportación, o entre metales iguales, pero con distinto metal de aporte. Puede ser blanda (soldering) o fuerte (brazing).

- Soldadura homogénea. Los materiales que se sueldan y el metal de aporte, si lo hay, son de la misma naturaleza. Puede ser oxiacetilénica, eléctrica (por arco voltaico o por resistencia). Si no hay metal de aportación, las soldaduras homogéneas se denominan autógenas.

Las fuentes de energía utilizadas para la soldadura pueden ser una llama de gas, un arco eléctrico, un láser, un rayo de electrones y procesos de fricción o ultrasonido.

Soldadura por arco eléctrico

El procedimiento de soldadura por arco consiste en provocar una fusión de los bordes que se desea soldar mediante el calor intenso desarrollado por un arco eléctrico. Los bordes en fusión de las piezas y el material fundido que se separa del electrodo se mezclan íntimamente, formando, al enfriarse, una pieza única, resistente y homogénea. Este proceso usa una fuente de alimentación para soldadura para crear y mantener un arco eléctrico entre un electrodo y el material base para derretir los metales en el punto de la soldadura. Puede usarse tanto corriente continua (DC) como alterna (AC), y electrodos consumibles o no consumibles los cuales se encuentran cubiertos por un material llamado revestimiento. En ocasiones, la región de la soldadura es protegida por un cierto tipo de gas inerte o semi inerte, conocido como gas de protección, y el material de relleno a veces es usado también.

Después de efectuada la soldadura, un número de distintas regiones pueden ser identificadas en el área. La soldadura en sí misma es llamada la **zona de fusión** que es donde el metal de relleno fue puesto durante el proceso de la soldadura. Las propiedades de la zona de fusión dependen primariamente del metal de relleno usado, y su compatibilidad con los materiales base. Esta zona se encuentra rodeada por la **zona afectada por el calor** que tiene una microestructura y propiedades alteradas por el proceso. Estas propiedades dependen del comportamiento del material base cuando está sujeto al calor. El metal en esta área es con frecuencia más débil que el material base y la zona de fusión, y es también donde son encontradas las tensiones residuales.

Fundamentos

El sistema de soldadura eléctrica con electrodo se caracteriza, por la creación y mantenimiento de un arco eléctrico entre una varilla metálica llamada electrodo, y la pieza a soldar. Dicho electrodo está constituido por una varilla metálica a la que se le da el nombre de alma o núcleo que en ocasiones puede estar recubierta de un revestimiento de sustancias no metálicas. Este recubrimiento puede presentar una composición química puede muy variada que depende de las características que se requieran en el uso. El revestimiento puede ser básico, rutílico y celulósico. Para realizar una soldadura por arco eléctrico se induce una diferencia de potencial entre el electrodo y la pieza a soldar, con lo cual se ioniza el aire entre ellos convirtiéndose éste en conductor, de modo que se cierra el circuito. El calor del arco funde parcialmente el material de base y funde el material de aporte, el cual se deposita y crea el cordón de soldadura.

La soldadura por arco eléctrico es utilizada comúnmente debido a la facilidad de transporte y a la economía de dicho proceso.

Elementos

- Plasma: compuesto por electrones que transportan la corriente y que van del polo negativo al positivo; de iones metálicos que van del polo positivo al negativo; de átomos gaseosos que se van ionizando y estabilizándose conforme pierden o ganan electrones, y de productos de la fusión tales como vapores que ayudan a la formación de una atmósfera protectora.
- Llama: es la zona que envuelve al plasma y presenta menor temperatura que éste, formada por átomos que se disocian y recombinan desprendiendo calor por

la combustión del revestimiento del electrodo. Otorga al arco eléctrico una forma cónica.

- Baño de fusión: la acción calorífica del arco provoca la fusión del material, donde parte de éste se mezcla con el material de aportación del electrodo, provocando la soldadura de las piezas una vez solidificado.

- Cráter: surco producido por el calentamiento del metal. Su forma y profundidad vendrán dadas por el poder de penetración del electrodo.

- Cordón de soldadura: está constituido por el metal base y el material de aportación del electrodo. Presenta dos partes: la escoria, compuesta por impurezas que son segregadas durante la solidificación y que posteriormente son eliminadas, y la soldadura en sí formada por la parte útil del material de aportación y del metal base,.

- Electrodo: son varillas metálicas preparadas para servir como polo del circuito; en su extremo se genera el arco eléctrico. También pueden servir como material fundente. La varilla metálica a menudo puede ir recubierta por una combinación de materiales que varían de un electrodo a otro.

2.4.2. Técnicas de Caracterización Metalúrgica

Espectrometría de Absorción Atómica

La Espectroscopía de Absorción Atómica o AAS (Atomic Absorption Spectroscopy) es una técnica analítica de determinación de composición química basada en el principio de que los átomos libres en estado fundamental pueden absorber la luz a una cierta longitud de onda. La absorción es específica, por lo que cada elemento absorbe a longitudes de onda únicas. Esta técnica es una poderosa herramienta analítica que ofrece resultados cuantitativos y cualitativos de elementos químicos y en la actualidad ha sido de gran utilidad en el campo de la conservación y la arqueología.

La cantidad de material necesaria para el análisis varía en peso de 10 mg. a 1g. dependiendo de las concentraciones de los elementos a analizar. Normalmente se utiliza agua regia para disolver a los metales, mientras que en el caso de materiales no metálicos las muestras en polvo pueden ser disueltas en una mezcla de ácido fluorhídrico y ácido perclórico. (Hernández y González, 2002) La solución a analizar es aspirada para formar un fino spray que se lleva hasta una flama (aire/acetileno, óxido nitroso/acetileno, etc), donde la solución es eficazmente atomizada. Para el análisis cuantitativo, primeramente se realiza una calibración con determinadas soluciones de cantidades conocidas de los elementos a analizar. Para realizar la curva de calibración es necesario que

entre exista una relación lineal entre la concentración y la absorbancia. (Mann et al, 1974)

La fuente más común que proporciona la luz que absorben los átomos para las mediciones, es la lámpara de cátodo hueco. Consiste en un cilindro de vidrio cerrado, relleno con un gas inerte (Ar, Ne). En su interior se ubica el cátodo fabricado del elemento que se analizará y un ánodo de tungsteno, el área por donde sale la luz que emite el cátodo es de cuarzo. (Skoog et al, 1997)

Se necesita calor para gasificar la muestra. El calor se genera desde una llama u horno de grafito. AAS por llama puede solamente analizar soluciones, mientras que AAS con horno puede analizar soluciones, hidrogeles y muestras sólidas. Un atomizador de llama consiste en un nebulizador el cual transforma la muestra en un aerosol que alimenta el quemador. Un atomizador electrotérmico brinda alta sensibilidad porque atomiza el 100% de la muestra. La atomización ocurre en un horno cilíndrico de grafito abierto de ambos lados y con un hueco central para la introducción de muestras. Se utilizan dos corrientes de gas inerte con presión positiva que evitan que el aire entre en el horno y permiten extraer los vapores generados por la combustión de la muestra. El gas mayormente usado es el argón. (Robinson y Robinson, 2000)

Un fotomultiplicador convierte la luz en señales eléctricas y el monocromador cumple la función de aislar las líneas espectrales no deseadas, de la longitud de onda seleccionada para el análisis.

El rango de concentración óptimo para un elemento determinado en la solución usando espectroscopia de absorción atómica es típicamente 1-10 ppm

(1 g/ml de sol.). La concentración límite para el análisis dependerá principalmente de la cantidad de muestra disponible.

El análisis por medio de esta técnica tiende a ser más preciso y exacto que usando espectroscopia de emisión óptica. Sin embargo, tiene la desventaja de que debe analizarse cada elemento por separado aumentando el tiempo del análisis, por otra parte en el análisis de muestras no metálicas debe hacerse una disolución de las mismas en ácido fluorhídrico y perclórico lo cual no siempre es fácil de realizar.

Microscopía

La **Microscopía Óptica** o *microscopía de luz clásica*, consiste en hacer pasar luz visible de una fuente (difractada, reflejada o refractada *en el elemento de estudio*) a través de lentes ópticos simples o múltiples. De esta manera se logra obtener una vista ampliada de la muestra. Actualmente las imágenes resultantes pueden ser detectadas directamente por el ojo humano, impresas en una placa fotográfica o registradas digitalmente.

La **Microscopía Electrónica de Barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy)**, es aquella que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Esta técnica tiene una gran profundidad de campo, con lo que se puede enfocar a la vez una gran parte de la muestra. Se pueden

producir imágenes de alta resolución donde características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación.

Generalmente, los microscopios electrónicos de barrido disponen de tres detectores, que son el de electrones secundarios, el de retrodispersados y el de rayos X. La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de retrodispersados una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio, y la señal de rayos X espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos en la muestra.

Los requisitos indispensables para utilizar esta técnica son la ausencia de líquidos y que la muestra debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales pero no así en otro tipo de materiales, por lo que para hacer a la muestra conductora se le recubre de una capa de algún material conductor como el carbón o el oro. Este recubrimiento que se deposita en la muestra debe ser suficientemente grueso como para que pueda circular la corriente eléctrica y suficientemente delgado para que no enmascare o tape las características superficiales de interés.

Microanálisis de Rayos X por Dispersión de Energías

La espectroscopía de Energía Dispersiva por Rayos X o **EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)** Cuando sobre una muestra inciden electrones de energía apropiada se producen rayos X (RX), cuya energía y abundancia relativa dependen de su composición. Esta técnica es prácticamente no destructiva, en la mayoría de los casos, y la preparación de muestras es mínima. Existen dos tipos de microanálisis de RX:

Por ***dispersión de longitudes de onda***, en el que la emisión de RX se discrimina por la difracción de una serie de cristales analizadores. Tiene la ventaja de conseguirse unos límites de detección más bajos, pero la desventaja de tener que buscar elemento por elemento.

Por ***dispersión de energías***, en el que la emisión de RX se discrimina electrónicamente. Tiene la ventaja de obtenerse de manera simultánea todo el espectro de elementos, pero la desventaja de unos límites de detección más altos.

La adquisición de un espectro de RX consiste en recoger durante un determinado tiempo, normalmente del orden de minutos, los fotones de RX que proceden de la muestra, clasificándolos según su energía. El espectro de dispersión de energías se presenta usualmente como un histograma en donde el eje horizontal son unidades de energía, en Kiloelectronvoltios (KeV), y el eje vertical número de cuentas o intensidad, que se va autoajustando a medida que crece el número de cuentas de la energía del pico más alto. Una vez adquirido el

espectro, con la ayuda de patrones o sin ellos y mediante un software adecuado se puede realizar un análisis cualitativo, es decir, la identificación de picos y el análisis cuantitativo o cálculo de la concentración de los diferentes elementos.

Además de la obtención de un espectro en un punto concreto de la muestra o en una zona determinada, existen dos formas gráficas de obtener información de la señal de RX: los perfiles de concentración o perfiles de línea y los mapas de RX.

Perfiles de concentración. La técnica consiste en obtener una gráfica de la intensidad de la señal de RX de uno o varios elementos a lo largo de una línea de barrido entre dos puntos de la muestra. Sirve para ver gráficamente como varia la concentración de uno o varios elementos entre dos puntos.

Mapas de RX. La técnica consiste en obtener un mapa de intensidad de la señal de RX de uno o varios elementos de la zona de la muestra que se esté visualizando. Sirve para ver gráficamente como están distribuidos los elementos en la zona seleccionada asignando un color diferente a cada uno. Los mapas de RX también ofrecen una imagen semicuantitativa de la concentración de los elementos mediante la densidad de puntos de un determinado color en la zona.

Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica que se emplea en la identificación y análisis de sustancias cristalinas. Con ella se pueden resolver estructuras de productos orgánicos e inorgánicos, ya sea minerales y productos de corrosión así como compuestos naturales complejos como esteroides, antibióticos o proteínas (Swing, 1985). Los métodos de difracción de rayos X también pueden aplicarse a sustancias cristalinas pulverizadas (Método de Polvos). En este caso, la difracción de rayos X resulta ser una técnica sumamente práctica para la identificación cualitativa y cuantitativa de compuestos cristalinos dado que cada fase cristalina posee un conjunto de d_{hkl} que la caracteriza. (Sands, 1978)

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas emitidas por el átomo y se originan cuando un electrón orbital pasa de un orbital a otro reduciendo su energía. Éstos se sitúan en el espectro electromagnético alrededor de una longitud de onda de 1 Å (Angstrom) en el vacío mientras que la luz visible se sitúa en el rango que va desde 4000 a 7000 Å. (Warren, 1969)

Los rayos X interaccionan con la materia a través de los electrones que la forman y que a su vez se mueven a velocidades mucho menores que la de la luz. Cuando la radiación electromagnética X alcanza un electrón cargado, éste último se convierte en fuente de radiación electromagnética secundaria dispersada. Los intercambios de energía y momento que se producen pueden dar lugar a la expulsión de un electrón fuera del átomo, seguido de la ocupación del nivel de este electrón por electrones de niveles superiores. Los distintos tipos

de interacciones dan lugar a diferentes procesos en el material como pueden ser: *refracción, absorción, fluorescencia, dispersión Rayleigh, dispersión Compton, polarización, difracción y reflexión.*

Dispersión por una Red Monoatómica: Difracción

Los rayos X generalmente se producen al bombardear un metal con electrones de alta energía. Cuando los electrones penetran en el metal se aceleran y emiten radiación en un intervalo de longitudes de onda. Esta radiación es continua y sobre este continuo aparecen sobrepuestos unos cuantos agudos de alta intensidad. Estos picos tienen origen en la interacción de los electrones incidentes con los electrones de las capas internas de los átomos: una colisión expulsa un electrón y un electrón de mayor energía desciende a la vacante, emitiendo el exceso de energía como un fotón de rayos X. Estos rayos se llaman “característicos”, por su energía y longitud de onda, y dependen del elemento que los origina. En resumen, a los cristales se le hace incidir un haz de rayos X a regularidad de espacios entre los átomos del cristal y éstos difractan (reflectan) los rayos X en un arreglo ordenado. (Braun, 1987)

Ley de Bragg

En 1912 W. L. Bragg dio la primera interpretación matemática de las posiciones de los puntos en un patrón de difracción de rayos X de un cristal. Para obtener la ley de difracción, al cristal se le puede representar por una familia de planos perpendiculares a su distancia interplanar d paralelos entre sí. En este modelo, un haz de rayos X (con longitud de onda λ) incide sobre los planos de reflexión en un ángulo θ . El haz es dispersado por reflexión de los

planos con el mismo ángulo θ . Se asume que la distancia del punto de observación a la muestra es muy grande en comparación a d , así el camino de haz dispersado es esencialmente paralelo y como se tiene un gran número de planos, únicamente se observa interferencia constructiva cuando las ondas reflejadas están perfectamente en fase (picos alineados con picos, nodos con nodos y valles con valles). (Van Holde et al, 1998)

2.4.3. Técnicas de Caracterización Electroquímica

Ruido Electroquímico

El Ruido Electroquímico o EN (Electrochemical Noise) es un término general para las fluctuaciones que se presentan en el potencial o en la corriente cuando se presenta un proceso electroquímico. Su uso es muy útil en estudios científicos y en aplicaciones prácticas de ingeniería, especialmente las dirigidas al seguimiento de la corrosión. En particular se utiliza al estudiar fenómenos de tipo localizado, los cuales en ocasiones pueden ser difíciles de monitorear con otras técnicas. (Uruchurtu y Malo en Genescá, 2002)

Las oscilaciones del potencial y/o de la corriente que se generan espontáneamente en las reacciones de corrosión pueden ser medidas con instrumentación digital y en condiciones de corrosión libre o polarizada. La

primera opción es adecuada para el seguimiento del fenómeno y la segunda para el estudio del proceso mismo de corrosión. Al medir el ruido electroquímico en un circuito abierto, el sistema no es afectado por ninguna perturbación externa de voltaje, por lo que no se inducen otros efectos corrosivos y se pueden observar los cambios naturales de potencial y corriente originados por el propio proceso de corrosión. (Uruchurtu y Malo en Genescá, 2002)

Dentro de terminología utilizada en esta técnica se considera al *Ruido en Potencial* como la fluctuación en el potencial de un electrodo con respecto a un electrodo de referencia a través del tiempo y al *Ruido de Corriente* como la fluctuación en la corriente de un electrodo o entre dos electrodos nominalmente idénticos a través del tiempo. La *Resistencia de Ruido* puede ser comparable al valor de R_p estimada por otros métodos convencionales. Este valor se obtiene al dividir la desviación estándar del potencial entre la desviación estándar de la corriente. Las lecturas de corriente o potencial contra tiempo se conocen como Series de Tiempo.

Esencialmente existen dos maneras de medir el ruido electroquímico:

1. Medir el potencial de un electrodo de trabajo con un electrodo de referencia de bajo ruido.
2. Medir el potencial entre dos electrodos de trabajo idénticos

El ruido de corriente entre dos electrodos idénticos se puede medir al mismo tiempo que se registra el ruido de potencial entre el par de electrodos con respecto a un electrodo de referencia bajo en ruido o a un tercer electrodo idéntico. Se considera que esta técnica es el mejor procedimiento para

monitorear el fenómeno de la corrosión. Los registros simultáneos de potencial y corriente proporcionan información de los cambios espontáneos existentes entre el electrodo y la cinética de corrosión del sistema. (Uruchurtu y Malo en Genescá, 2002)

La técnica de Ruido Electroquímico proporciona información útil acerca de los procesos electroquímicos pero no existe consenso alguno acerca de la mejor manera de extraer dicha información. Esto se debe hasta cierto punto porque el mejor método varía de acuerdo con el tipo de proceso que está siendo estudiado. Dependiendo del análisis que se lleve a cabo con la información obtenida se puede conocer desde la velocidad de corrosión hasta la dinámica involucrada. (Uruchurtu y Malo en Genescá, 2002)

Los valores obtenidos pueden ser tratados con métodos estadísticos de análisis, desde los más simples hasta los más complicados, que incluyen análisis no lineales que contemplan la Teoría del Caos; así como mediante análisis espectrales en los cuales se realizan diversas modificaciones mediante la Transformada Rápida de Fourier (Fast Fourier Transform FFT) y el Método de Máxima Entropía (Maximum Entropy Method), para obtener así una serie de gráficas que transformen la señal de ruido electroquímico del dominio del tiempo al de la frecuencia.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica o EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) se basa en el análisis de una respuesta (corriente alterna de baja amplitud) en función de la frecuencia de una señal alterna de excitación de tipo alterno (sinusoidal) y de baja amplitud en potencial. Cuando se aplica un potencial sinusoidal, la respuesta es una corriente alterna que contiene la frecuencia de excitación y sus armónicos. Debido a que la perturbación impuesta en potencial es pequeña, la respuesta del sistema es de tipo pseudo-lineal dando respuestas en corriente también sinusoidales a la misma frecuencia, pero con diferente fase.

El objetivo de esta técnica es medir la impedancia Z (Z' y Z'') como una función de la frecuencia para derivar la velocidad de corrosión o la información de un mecanismo a partir de los valores obtenidos (Bockris and Khan, 1993). Una metodología para alcanzar este objetivo es el uso de circuitos análogos simples para modelar la respuesta. La amplitud de la señal de excitación debe ser bastante pequeña para que la respuesta lineal esté relacionada con la entrada, con lo que dicha respuesta es independiente de la magnitud de la excitación. Generalmente se usa un voltaje de excitación con una amplitud de 10 mV de pico a pico.

Los tres circuitos básicos se describen con ecuaciones que muestran a los resistores con contribución real. La respuesta de un resistor puede ser un punto en el eje real, independiente de la frecuencia. El capacitor e inductor,

tienen contribuciones puramente imaginarias y aparecen únicamente sobre el eje imaginario. (ASTM G106-89)

Elemento	Ecuación
Resistor	$Z = R$
Capacitor	$Z = - 1/(j\omega/C) = 2\pi fC$
Inductor	$Z = j\omega L = 2\pi f$

Respuesta de Frecuencia (Diagramas de Impedancia)

Cuando se energiza un circuito eléctrico mediante una corriente alterna en un barrido de frecuencia, se obtiene la variación de la impedancia correspondiente a ese intervalo de frecuencias cuyas representaciones más usuales de un sistema físico lineal son:

Diagrama de Nyquist

Este diagrama se obtiene al graficar la parte real en el eje de las abscisas y la parte imaginaria en el eje de las ordenadas cuando se expresa a la impedancia como un número complejo. La parte imaginaria es negativa en el diagrama y cada punto representa la impedancia a una frecuencia determinada. Sobre el diagrama, la impedancia se puede representar como un vector de magnitud $|Z|$, y el ángulo entre éste y el eje de las abscisas es ϕ . Los datos de baja frecuencia se localizan en el lado derecho del diagrama y los de altas frecuencias a la izquierda. Normalmente está compuesto por curvas semicirculares o fusiones de varios semicírculos. En los casos más sencillos se puede observa un solo semicírculo o una tendencia de éste, donde se puede determinar el valor de la

resistencia del electrolito al leer el valor de la intersección del diagrama con el eje real en altas frecuencias. Por otro lado, a bajas frecuencias, la intersección del diagrama con el eje real es la suma de las resistencias de la solución y la resistencia a la polarización del electrodo. De esta manera, la resistencia a la transferencia de carga sería el valor del diámetro del semicírculo. En ciertas ocasiones, los diagramas de Nyquist a bajas frecuencias presentan “loops” inductivos en el cuarto cuadrante y que al parecer son comportamientos con elevado número de causas. El origen de una impedancia capacitiva o inductiva puede ser la relación de una superficie cubierta por una especie adsorbida. (Fontana et al, 1984)

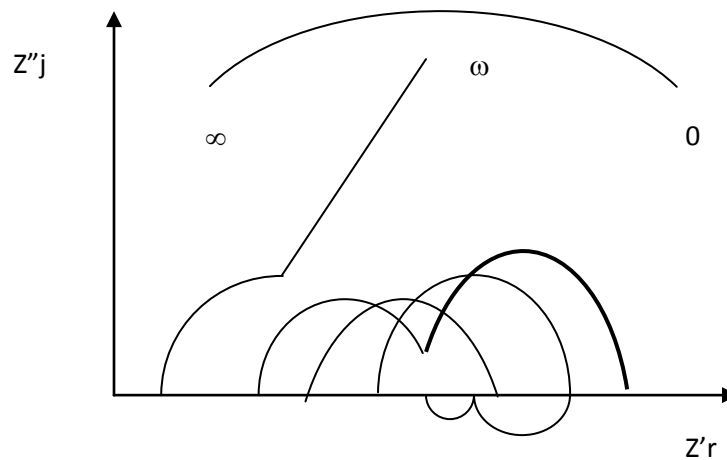


Figura 2.1. Diferentes diagramas de Nyquist.

Diagrama de Bode

Este diagrama es una representación del logaritmo de $|Z|$ o del valor del ángulo de fase con respecto al logaritmo de la frecuencia.

Cuando se tiene la presencia de un solo semicírculo, la gráfica con respecto a la impedancia proporciona los valores correspondientes a la resistencia de la solución y de la resistencia a la transferencia de carga (R_p). La presencia de resistencias en el circuito se expresa en forma de mesetas horizontales, mientras que los capacitores arrojan trazos de pendientes negativas y los inductores de pendientes positivas. En general, estos diagramas tienen forma de “S” invertida cuando el circuito no tiene inductancias.

La gráfica de la variación de ángulo de fase con respecto al logaritmo de la frecuencia aplicada es conocida como Diagrama de Fase y es la representación menos habitual. Los capacitores producen mínimos y las inductancias máximos en las curvas obtenidas.

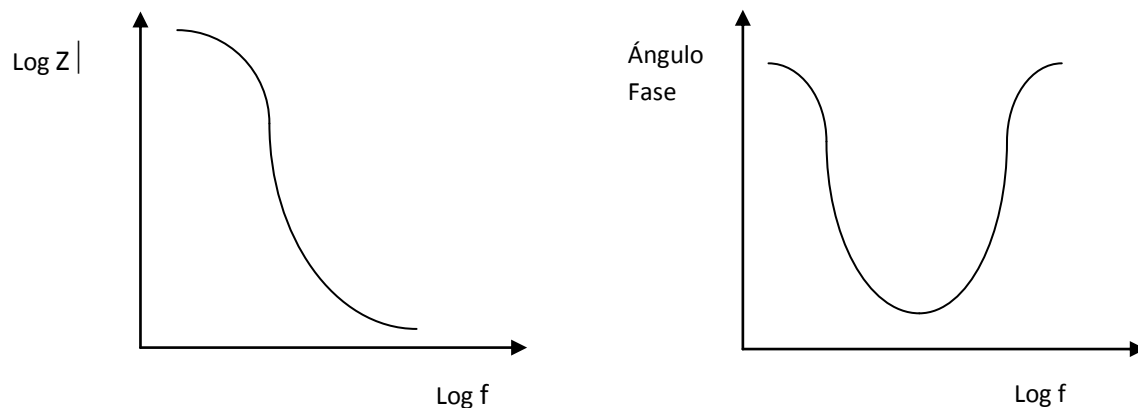


Figura 2.2. Diagramas de Bode. Impedancia (izquierda), Ángulo de Fase (derecha).

Curvas de Polarización

Las curvas de Polarización son las representaciones gráficas del potencial en función del logaritmo de la densidad de corriente. Estas descripciones gráficas se obtienen a partir de la polarización de un electrodo bajo estudio a partir de sus inherentes condiciones de equilibrio.

La *Electrónica* es la ciencia que estudia la cinética y los mecanismos de las reacciones electroquímicas que ocurren cuando dos fases se ponen en contacto. En esta situación, las propiedades de las fronteras de cada fase se ven modificadas con cambios en la distribución de cargas, originándose una diferencia de potencial. La *Cinética Electroquímica* estudia la velocidad con la que ocurre una reacción electroquímica, considerando a ésta como una transformación química que experimenta una sustancia en la interfase en presencia de un electrolito al generarse o aplicarse una diferencia de potencial. En el primer caso (generación del potencial) se tiene un *par galvánico* fuera del equilibrio y en el segundo caso (potencial aplicado externamente) una *electrólisis*. La *velocidad de una reacción electroquímica*, v , se define como el número de moles de sustancia electroreducida o electrooxidada por unidad de tiempo y por unidad de área de electrodo.

Todas las transformaciones químicas implican ganancia o pérdida de electrones y por lo tanto un distanciamiento de las condiciones de equilibrio, originándose con ello un flujo de corriente distinta de cero. El resultado son dos

reacciones, una de *electrooxidación* y una de *electroreducción*, las cuales mantienen la neutralidad eléctrica en el circuito global:



Reacción de Reducción, la cual tiene lugar sobre el electrodo denominado **cátodo** y



Reacción de Oxidación la cual tiene lugar sobre el electrodo denominado **ánodo**

Partiendo de una celda inicialmente en equilibrio, situación en la que no existen reacciones netas de oxidación o reducción, se puede aumentar poco a poco la diferencia de potencial entre ambos electrodos utilizando un generador de potencial. A partir de una diferencia de potencial dada **E** se empiezan a producir corrientes eléctricas netas que circulan por ambos electrodos. De esta manera se obtiene un valor de corriente **I** que aumenta con el potencial, cuyo signo depende del proceso si es anódico o catódico. La representación de **I** vs. **E** permite obtener una recta cuya pendiente es tanto mayor cuanto más pequeña sea la resistencia de la solución. De esta forma la diferencia de potencial aplicada va a ser mayor que la de equilibrio. Sin embargo esta situación respondería solamente a una conducción iónica o transporte de materia sin ninguna reacción electroquímica en los electrodos.

Al considerar lo que sucede cuando ocurren reacciones electroquímicas en los electrodos, es importante recalcar que cuando éstos se encuentran en equilibrio la diferencia de potencial entre sus extremos puede ser determinada

por medio de una serie de propiedades termodinámicas. Sin embargo, cuando existe una transferencia neta de carga, el sistema se aparta del equilibrio y comienzan a ocurrir fenómenos irreversibles. Entonces, la diferencia de potencial adquiere un valor diferente del reversible y los electrodos se dice que se **polarizan**.

Se denomina **sobrepotencial** a la diferencia entre el potencial de un electrodo cuando por él circula corriente de densidad j , y el potencial en el electrodo cuando no circula corriente. Se dice que un *sobrepotencial es anódico* (η_a) cuando E_a , es mayor que el de equilibrio (o sea corresponder a un proceso desplazado hacia una zona anódica). En el caso del proceso catódico, el potencial, E_c , se desplaza a la zona catódica conociéndose como *sobrepotencial catódico* (η_c).

Por otro lado el potencial aplicado tiene que superar la caída óhmica por resistencia del conductor iónico, la presencia de diafragmas separadores en la celda, generación de burbujas, película de óxidos sobre los electrodos, etc. Todos estos fenómenos poseen una resistencia propia al pasaje de corriente eléctrica las cuales se pueden englobar en la consideración de **caída óhmica**. A la diferencia de potencial E_{ap} se le adiciona $R I$ que expresa una ley simple para intensidad de trabajo constante y una resistencia de electrolito y electrodos enfrentados constantes.

Sobrepotencial de transferencia de carga

Cuando el sobrepotencial η se refiere exclusivamente a un fenómeno de transferencia de carga el proceso se encuentra controlado por la transferencia

de carga y el sobrepotencial se conoce como *sobrepotencial de transferencia de carga*. Si el mismo es mayor que 0.12 V es posible ajustar la dependencia de la corriente con el potencial de acuerdo con la **Ecuación de Tafel**. La densidad de corriente se toma positiva por convención para una reacción anódica y negativa para una reacción catódica. En consecuencia, los sobrepotenciales tendrán signo positivo para las reacciones anódicas y signo negativo para las reacciones catódicas.

Sobrepotencial de transferencia de masa

Para que ocurra una reacción electroquímica las especies que intervienen en el proceso deben alcanzar el electrodo. Cuando la reacción va transcurriendo se consumen los reactivos por lo que es necesario un exceso de energía para lograr el transporte de materia hacia la superficie del electrodo.

Los iones se pueden transportar hacia o desde los electrodos por **migración** y **difusión** y las moléculas neutras solamente por **difusión**. La difusión es el transporte de materia debido a un gradiente de concentración y la migración es el transporte de materia (iones o coloides) debido a la existencia de un campo eléctrico.

Si el transporte de materia es suficientemente rápido comparado con la velocidad de reacción, la concentración en la superficie se mantendrá igual a la inicial, y lo mismo sucederá con la diferencia de potencial en la interfase. Si la difusión del reactivo no es suficiente para reponer el que consume la reacción electroquímica, la diferencia de potencial se apartará de su valor de equilibrio en una cantidad, η_{conc} que se denomina **sobrepotencial de concentración**, si la

difusión es el único mecanismo de transporte que gobierna el proceso. Particularmente se establecen *sobrepotenciales de difusión y de migración* para cada fenómeno de transporte por separado.

La ***densidad de corriente límite***, j_{lim} es la máxima densidad de corriente que se puede lograr por transferencia de masa para una reacción electroquímica dada en un electrodo.

2.5. Contexto histórico de las campanas bajo estudio.

La catedral de Cuernavaca fue fundada a principios del siglo XVI como un convento franciscano. Desde entonces, el conjunto se ha transformado hasta adquirir el aspecto actual. A lo largo del tiempo, el conjunto se ha enriquecido con obras patrimoniales de distintas épocas. Junto con otros conventos del siglo XVI, forma parte del patrimonio de la Humanidad de acuerdo a la UNESCO desde 1994. (UNESCO, 1994)

Los conventos de los estados de Morelos y Puebla declarados como Patrimonio de la Humanidad por la UNESCO son: Atlatlauhcan, Cuernavaca, Tetela del Volcán, Yautepec, Ocuituco, Tepoztlán, Tlayacapan, Totolapan, Yecapixtla, Zacualpan de Amilpas, Calpan, Huejotzingo y Tochimilco. La

declaratoria que los unifica se denomina: Primeros monasterios del siglo XVI en las laderas del Popocatepetl. La breve descripción es la siguiente:

“Situado al sudeste de la ciudad de México, en las laderas del Popocatepetl, este sitio comprende catorce monasterios en perfecto estado de conservación. Estos edificios son representativos del modelo arquitectónico adoptado por los primeros misioneros –franciscanos, dominicos y agustinos- que evangelizaron a las poblaciones indígenas en el siglo XVI. Son también un ejemplo de una nueva visión de la arquitectura, en la que los espacios abiertos cobran una nueva importancia. Ese modelo ejerció una gran influencia en todo el territorio de México y más allá de sus fronteras.” (<http://whc.unesco.org/en/list/702>)

Los criterios de inscripción en la lista de Patrimonio de la Humanidad para estos conventos son los siguientes:

- “iii. ser portador de un testimonio único o al menos excepcional para una tradición cultural o para una civilización viviente o que ha desaparecido;
- iv. ser un ejemplo sobresaliente de una edificación, conjunto arquitectónico o tecnológico o de un paisaje que ilustra uno o mas estadios de la historia humana”

de su traducción del inglés:

- “iii. to bear a unique or at least exceptional testimony to a cultural tradition or to a civilization which is living or which has disappeared;
- iv. to be an outstanding example of a type of building, architectural or technological ensemble or landscape which illustrates (a) significant stage(s) in human history;” ([http:// whc.unesco.org/en/criteria/](http://whc.unesco.org/en/criteria/))

Como ya se mencionó, el actual conjunto catedralicio de la ciudad de Cuernavaca comenzó como un monasterio franciscano. Actualmente sobresale por su excepcional capilla abierta y por su iglesia de una sola nave cubierta con una bóveda de cañón corrido. Si bien las capillas posas originales ya no se conservan, estas fueron sustituidas por capillas de mayor tamaño de estilo barroco y neogótico. Los murales que alberga en su interior (nave y claustro) son notables, al igual que la integración plástica del moderno altar con los elementos del pasado. Debido a su belleza y gran altura, sobresale la única torre campanario del conjunto. (Toussaint, 1990; McAndrew, 1969)

Los primeros dos cuerpos de la torre de la catedral de Cuernavaca fueron construidos probablemente en 1713 como lo indica una placa situada en un ángulo. El tercer cuerpo fue añadido durante el siglo XIX según una inscripción localizada en una cornisa. Por lo tanto, el contexto inmediato de las campanas es una torre que conjuga elementos típicamente barrocos con otros posteriores. (Kubler, 1982; Cárdenas-Argudón, 1978)

En total existen 8 campanas en la torre. Tres de ellas pertenecen al siglo XIX y son el objeto del presente estudio. Las demás corresponden a épocas más tempranas. Como se deduce, las campanas más antiguas son contemporáneas a grandes rasgos con los dos primeros cuerpos de la torre (estilo barroco). Las campanas del siglo XIX pueden considerarse reposiciones de campanas anteriores o bien como adiciones posteriores más o menos contemporáneas con

el tercer cuerpo. No obstante, independientemente de la temporalidad, todas ellas son ejemplos del desarrollo de la metalurgia a lo largo del tiempo y por lo tanto deben ser preservadas con igual énfasis. Todas ellas presentan relieves que añaden una calidad iconográfica y estética.

Desde el punto de vista de la corrosión es importante tomar en cuenta que incluso las campanas del siglo XIX han estado sometidas primero a una atmósfera de tipo rural. Actualmente, el conjunto catedralicio de Cuernavaca está inmerso en una atmósfera de tipo urbano. Cabe mencionar que en algunas fuentes se menciona la cercanía de establos en el pasado lo cual pudo haber aportado compuestos nitrogenados a la atmósfera que rodeaba a las campanas. Como se ha establecido en un trabajo anterior, además cada campana presenta superficies diferenciadas de acuerdo a los microclimas que se generan por sus posiciones en el campanario (Rodríguez-Acuña, 2005).

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Objetivos del Diseño Experimental

En concordancia con el planteamiento del proyecto de investigación, el objetivo general del diseño experimental fue generar conocimiento científico que contribuya a la caracterización de bronce históricos y a la comprensión de la formación de pátinas sobre estos materiales de bronce. Asimismo, determinar el papel protector de dichas pátinas para que pueda ser utilizado en procedimientos de restauración donde se utilicen soldaduras en objetos de bronce de importancia cultural.

3.1. Caracterización de Bronces

3.1.1. Análisis Metalográfico y de Composición

Los materiales utilizados en esta investigación fueron dos bronce con diferente composición química. El primer material fue producido en laboratorio y contiene aproximadamente 25% de estaño y es el que sirve como referente al material histórico de las campanas estudiadas el cual fue denominado como (Br25). El segundo material (Br10) es un bronce comercial de aproximadamente 10% de estaño que se utiliza normalmente como cordón de soldadura cuando se realizan estos procesos de unión metálica para dichas aleaciones. De ambos materiales se obtuvieron cubos de 1 cm de lado.

Con el fin de conocer la microestructura de las aleaciones, una muestra de cada aleación fue embebida en resina epóxica. Cada probeta fue pulida a espejo siguiendo el método metalográfico. El procedimiento de desbaste fino se llevó a cabo utilizando las lijas comerciales grado 240, 320, 400 y 600, mientras que la serie de pulido se realizó con paños y alúmina de 1, 0.5 y 0.3 micras en cada uno de los pasos. Las superficies a espejo fueron desengrasadas con acetona y sobreatacadas con cloruro férrico al 10% durante 10 segundos. Posteriormente las piezas metálicas fueron observadas tanto en el microscopio óptico como en el microscopio electrónico de barrido JEOL Mod. 5900 LV. Ambas muestras se analizaron por EDX para conocer su composición semi-cuantitativa y con ello tener más elementos comparativos.

Una segunda muestra de cada aleación bronce fue analizado por vía húmeda. El método de espectrometría de absorción atómica fue el utilizado para conocer la composición química del material. Estos resultados también se compararon con los obtenidos por EDX.

3.1.2. Caracterización del Comportamiento Electroquímico

Con la finalidad de conocer el comportamiento electroquímico de los bronce se realizó un conjunto de pruebas electroquímicas. Se utilizaron las técnicas de ruido electroquímico, espectroscopia de impedancia electroquímica y curvas de polarización. Se analizaron tanto una muestra del material Br10 como una muestra del material Br25.

El primer paso en esta serie experimental fue el planteamiento de la celda de trabajo, la cual consistió en un prisma rectangular de acrílico de 15 x 10 x 10 cm. El electrolito utilizado en todas las técnicas fue una solución de Borato de

Sodio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 0.1 M preparada con 38.2 g de borato en un litro de agua destilada. El montaje de electrodos se describe en el apartado correspondiente a cada una de las técnicas.

Cada una de las pruebas en las tres técnicas fue realizada después de haber puesto en contacto al electrodo de trabajo con la solución por un periodo de 24 horas. Este fue el lapso estimado en la medición de las variaciones del potencial con respecto al tiempo como el límite para no presentar variaciones importantes.

Curvas de Polarización

Para las curvas de polarización se realizó un barrido potenciodinámico a partir del potencial de reposo para cada material estudiado. El barrido se efectuó de -300 mV a 1000 mV con una velocidad de 60 mV/min. A partir de las mediciones realizadas se obtuvieron los parámetros de E_{corr} , i_{corr} , así como las pendientes anódicas y catódicas de Tafel. El montaje utilizado para tales mediciones consistió en:

Electrodo de trabajo (Probetas de cada uno de los bronce)

Electrodo de referencia (Electrodo saturado de calomel)

Contraelectrodo (Barra de grafito)

La adquisición de los datos y la manipulación de los mismos, se realizó con la ayuda de un ACM Gill # 844 acoplado a una computadora personal con los paquetes de computación ACM Gill Sequencer y ACM Gill Core Running Versión 4.2.9.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La técnica de impedancia electroquímica consistió en un barrido de altas frecuencias (10000 Hz) a bajas frecuencias (0.01 Hz) con una amplitud de onda de 10 mV para cada material estudiado. El montaje y el equipo utilizados para tales mediciones fueron los mismos que los empleados en la técnica anterior.

Ruido Electroquímico

La técnica de ruido electroquímico consistió en la evaluación del ruido en corriente y en potencial para cada material estudiado. Las mediciones realizadas consistieron en 2048 puntos. El montaje utilizado para tales mediciones fue distinto al de las técnicas anteriores consistiendo en una celda compuesta por:

Electrodo de trabajo (Probetas de cada uno de los bronce)

Contraelectrodo (Una punta de platino)

Electrodo de referencia (Electrodo saturado de calomel)

La adquisición de los datos y la manipulación de los mismos, se realizó con la ayuda de un instrumento ACM Gill # 844 acoplado a una computadora personal con los paquetes de computación ACM Gill Sequencer y ACM Gill Core Running Versión 4.2.9.

3.2. Producción y Caracterización de Pátinas Artificiales en Bronces.

Con la finalidad de ofrecer una variedad cromática para posibles trabajos de restauración se produjeron cuatro tipos de pátinas artificiales basadas en sus diferentes coloraciones. Además de explorar las posibilidades cromáticas, cada una de las pátinas fue estudiada en términos de su capacidad protectora. Para ello se llevaron a cabo distintos procesos de patinación en los dos materiales de bronce con diferente concentración de estaño: Br210 y Br25. Las soluciones y procesos para la obtención de cada una de las pátinas se detallan a continuación.

Pátina Negra

Ingredientes

Sulfuro de Potasio	- K_2S	35 g
Agua destilada		1 L

Procedimiento

Inmersión en solución caliente $80^{\circ}C$ durante 20 minutos que es el tiempo en que se desarrolla el color negro. Lavar con agua y secar al aire.

Pátina Café

Ingredientes

Tiosulfato de Sodio	- $(Na_2S_2O_3)$	50.0 g
Nitrato Férrico	- $Fe(NO_3)_3$	12.5 g
Agua destilada		1 L

Procedimiento

Inmersión en solución caliente a $50^{\circ}C$ durante 3 minutos, tiempo en que se desarrolla por completo el color café. Lavar con agua y secar al aire.

Pátina Azul

Ingredientes

Acetato Cúprico	- $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	20 g
Sulfato Cúprico	- CuSO_4	20 g
Cloruro de Amonio	- NH_4Cl	10 g
Ácido Acético	- CH_3COOH	50 mL de solución al 6%
Agua destilada		1 L

Procedimiento

Se realiza una pasta con los ingredientes y se aplican una capa que se deja secar por 24 horas. Se lava con agua y se deja secar al aire. Se vuelve a aplicar la pasta de patinación y se deja secar por otras 24 horas. Este mismo proceso se realiza durante 7 días.

Pátina Verde

Ingredientes

Sulfato Cúprico	- CuSO_4	30 g
Cloruro de Amonio	- NH_4Cl	15 g
Cloruro de Sodio	- NaCl	15 g
Hidróxido de Amonio	- NH_4OH	15 g
Agua destilada		1 L

Procedimiento

Calentar la pieza de bronce a 150°C y aplicar solución con una brocha constantemente hasta que el líquido deje de evaporarse. Este procedimiento se repitió 10 veces en intervalos de 12 horas.

Con el fin de identificar los compuestos presentes en las pátinas, se tomaron muestras de dichos productos de corrosión realizando un raspado de la superficie con la ayuda de un escalpelo. El área analizada consistió en un pequeño cuadrado de 1 cm X 1 cm. La técnica más conveniente para el análisis de estos productos es la Difracción de Rayos X (Rojas Ramírez, 2000), la cual se realizó con un instrumento SIEMENS D5000 α de Cu ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) y filtro de Ni.

Así mismo, para conocer la morfología de las pátinas producidas se realizaron observaciones con la ayuda del microscopio óptico como del microscopio electrónico de barrido JEOL Mod. 5900 LV.

Para conocer la capacidad protectora de cada una de las pátinas se utilizaron las técnicas de ruido electroquímico, espectroscopia de impedancia electroquímica y las ramas anódicas de las curvas de polarización.

3.3. Elaboración y Caracterización de Soldaduras en Bronces.

Las fracturas presentes en las campanas plantean la posibilidad de restaurarlas en lo geométrico e incluso en lo sonoro. Una opción para devolver la continuidad de las partes separadas de las campanas es la soldadura. Independientemente de la posibilidad o no de realizar soldaduras en las campanas, lo cual implica dificultades técnicas considerables, se planteó el estudio del comportamiento electroquímico de bronce soldados. Lo anterior, desde la óptica de su utilidad en la restauración, ya que existen otros casos como el de las esculturas, en los cuales este estudio podría tener aplicación.

En esta sección del procedimiento experimental, se llevó a cabo la unión de dos elementos de bronce por medio de soldadura eléctrica. Se unieron dos secciones de varilla de 10 cm de longitud del material Br25 con dos diferentes materiales de aporte para tener dos pares:

Par 25-25: Las varillas fueron unidas con un cordón de soldadura proveniente del mismo material realizado en laboratorio de 25% de estaño

Par 25-10: Las varilla fueron unidas con un cordón de soldadura comercial con composición de 10% de estaño.

Posteriormente se obtuvieron metalografías de cada una de las zonas de las soldaduras obtenidas donde se observarán las Zonas de fusión, las Zonas afectada por el calor y el Material base.

De igual manera, se realizó un Análisis Electroquímico en las áreas de unión entre ambos pares de materiales. Las técnicas aplicadas fueron Curvas de polarización, Impedancia electroquímica y Ruido electroquímico.

3.4. Producción y Caracterización de Pátinas sobre Soldaduras de Bronce.

Una vez obtenidas y caracterizadas las soldaduras de bronce se planteó la problemática del color. Permanece como decisión de los restauradores específicos el mimetizar o evidenciar las partes restauradas en un bien patrimonial. En este apartado se ofrece la opción de manipular la coloración en partes soldadas. Para cada una de las superficies soldadas se determinó realizar el patinado artificial de las cuatro coloraciones anteriormente hechas sobre los materiales de bronce. Para ello se efectuaron los mismos procesos de patinación descritos en la sección 3.2.

También se realizó la caracterización electroquímica basada en las técnicas electroquímicas ya descritas para determinar si existe una diferencia en la capacidad protectora de cada una de las capas de productos de corrosión hacia el núcleo metálico.

3.5. Análisis sobre Material Histórico

Todo el procedimiento descrito anteriormente se realizó en materiales modernos como ensayo preliminar antes de poner en riesgo el material histórico obtenido de las campanas. Una vez establecidos los alcances del procedimiento, se aplicó el estudio sobre material histórico verdadero. Para ello, se eligieron las coloraciones café y verde de las pátinas para producirlas sobre una probeta de bronce de la Campana B. Cada una de las pátinas conseguidas fue analizada electroquímicamente con las técnicas anteriormente establecidas.

3.6. Obtención de Parámetros Electroquímicos

Con finalidades interpretativas, se realizaron comparaciones de los distintos parámetros electroquímicos obtenidos. Estas comparaciones se efectuaron a dos niveles. En primer lugar, se utilizaron los valores correspondientes al interior de los siguientes rubros:

- Bronces
- Pátinas artificiales sobre Bronces
- Soldaduras de Bronces
- Pátinas artificiales sobre Soldaduras de Bronces
- Pátinas sobre Bronces Históricos

El segundo nivel corresponde a una interrelación entre los valores obtenidos para cada uno de los subtemas.

Se estimaron valores de resistencia a la polarización (R_p), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y velocidades de corrosión (v_{corr}).

La Velocidad de Corrosión (V_{corr}) se estimó a partir del valor de i_{corr} por medio de la siguiente ecuación:

$$V_{corr} (mpa) = \frac{0.13i_{corr} (PE)}{\rho} \quad \dots (3.a.)$$

donde:

i_{corr} = densidad de corriente de corrosión ($\mu A/cm^2$)

PE = peso equivalente de las especies (g)

ρ = densidad de las especies (g/cm^3)

A partir de las curvas de polarización, experimentalmente se obtuvieron los valores de Potencial de Corrosión (E_{corr}), Densidad de Corriente de Corrosión (i_{corr}), Potencial de Pasivación (E_{pas}), Densidad de Corriente de Pasivación (i_{pas}), Potencial de Picado (E_{pit}), Densidad de Corriente de Picado (i_{pit}), Pendiente Anódica (β_a) y Pendiente Catódica (β_c).

De manera convencional, en las curvas de polarización no se calcula la resistencia a la polarización, sin embargo, se realizó una estimación de este parámetro a partir de la ecuación de Stern y Geary para poder efectuar una comparación de los resultados obtenidos por medio de las distintas técnicas electroquímicas.

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3i_{corr}(\beta_a + \beta_c)} \quad \dots(3.b.)$$

donde:

β_a = pendiente anódica

β_c = pendiente catódica

i_{corr} = densidad de corriente de corrosión ($\mu A/cm^2$)

En los estudios de Impedancia Electroquímica se consideraron los valores de impedancia total menos la resistencia de la solución como valores de R_p . Para el análisis de Ruido Electroquímico se estimó la resistencia de ruido (R_n) a partir de las desviaciones estándar de ruido en potencial y de ruido en corriente a través de la ecuación:

$$R_n = \frac{\sqrt{E_n^2}}{\sqrt{I_n^2}}$$

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de Bronces.

En las figuras 4.1 y 4.2 se presentan las microestructuras de cada uno de los materiales de bronce analizados: Bronce comercial para cordón de soldadura con 10% de estaño (Br10) y Bronce diseñado especialmente en laboratorio con composición química similar a la presentada en las campanas históricas y que en promedio es de 25% de estaño (Br25).

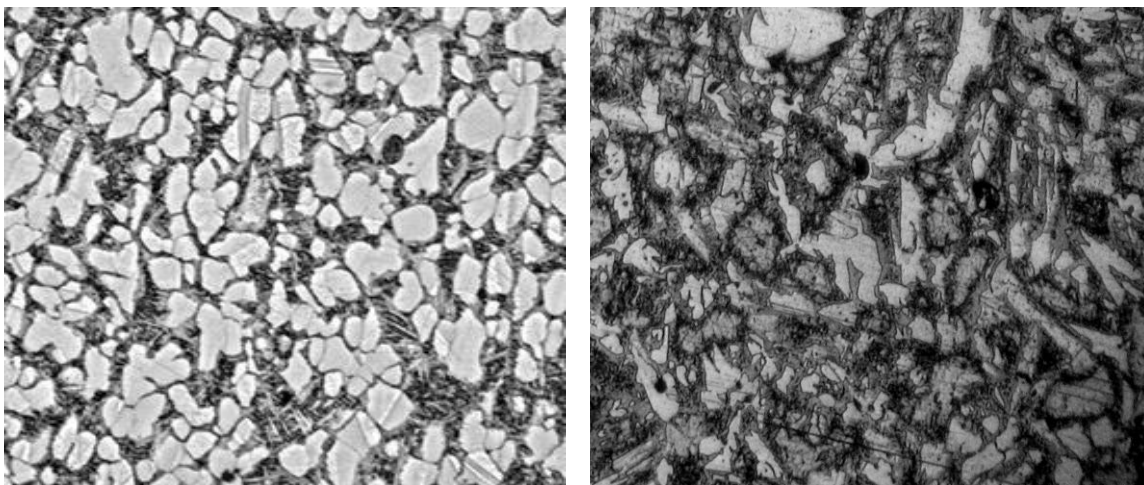


Figura 4.1. Metalografía de los bronce Br10 (izquierda) y Br25 (derecha). Microscopio Óptico. 100X.

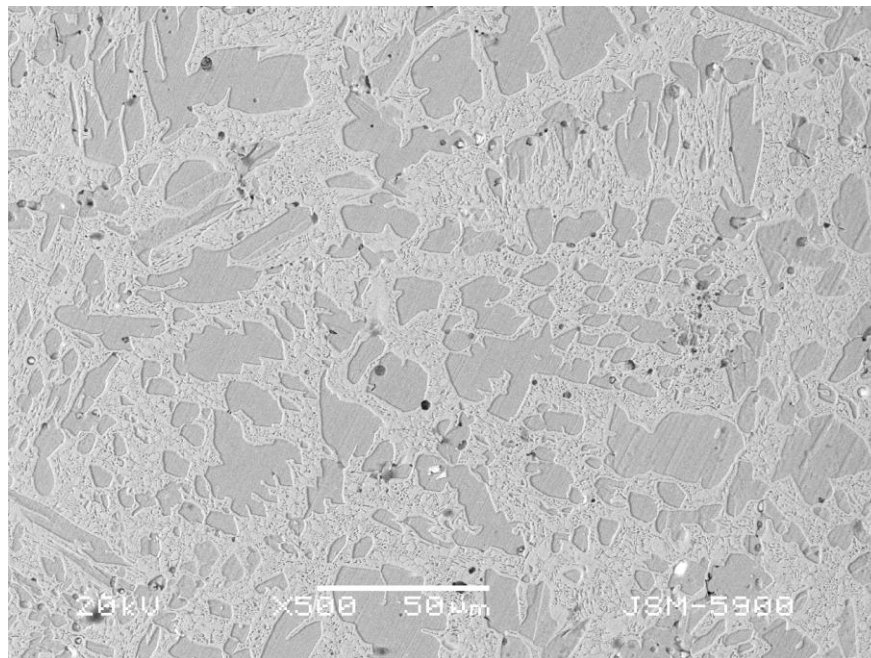
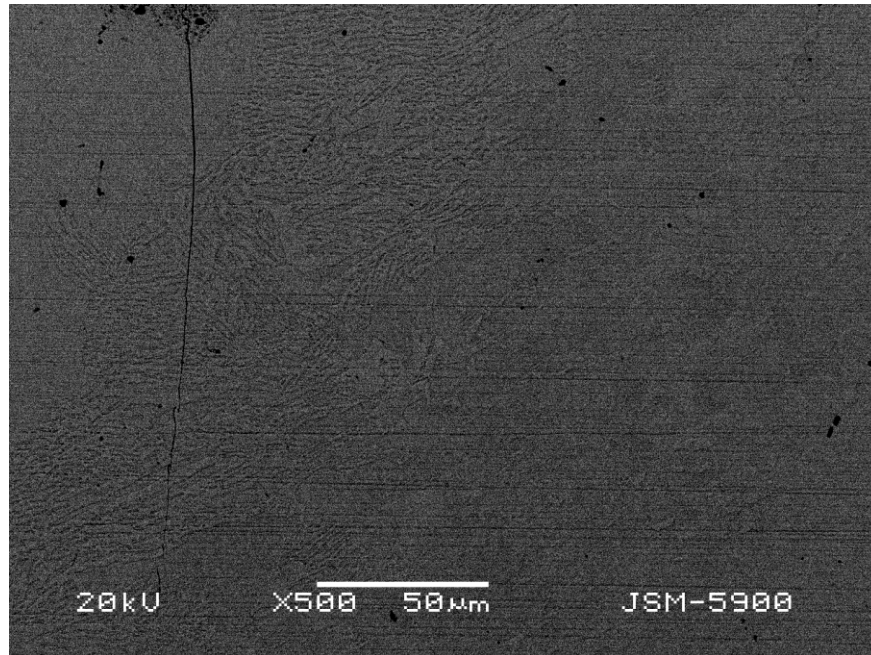


Figura 4.2. Micrográficas de los bronce Br10 (arriba) y Br25 (abajo) obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido. 500X

En las figuras anteriores se puede observar que las microestructuras de ambos bronce, tanto con 10% como con 25% de estaño está dada por una estructura de solución sólida (α) rodeada de eutectoide ($\alpha + \epsilon$). Esta última información se obtiene al observar en la imagen una zona laminar de color claro sobre un fondo de color uniforme más oscuro.

El Microanálisis de Rayos X por dispersión de energías mostró que la zona laminar de los materiales Br10 y Br25 tiene una composición de « 64%Cu/36%Sn » mientras que la solución sólida de la matriz tiene « 99%Cu/1%Sn ». Estos resultados concuerdan perfectamente con el diagrama de fases Cu –Sn donde se indica que a temperatura ambiente la solución sólida α tiene menos de 1% de Sn mientras que el compuesto intermetálico ϵ tiene una composición promedio de 37% Sn. Por otro lado, los resultados globales de ambos materiales indican composiciones de « 90%Cu/9%Sn » para Br10 y « 73%Cu/25%Sn » mayoritariamente homogénea.

En la tabla 4.1 se presenta una comparación entre los dos análisis de composición química realizados en los materiales de Bronce. El primero es una evaluación semicuantitativa realizada con el EDX del MEB de forma generalizada mientras que la segunda es una determinación cuantitativa obtenida por medio de la técnica de absorción atómica (AA).

Tabla 4.1. Composición elemental de cada uno de los bronce estudiados.

	EDX %	EDX %	AA % peso	AA % peso
Elemento	Br10	Br25	Br10	Br25
Cobre	90	73	89.13	73.26
Estaño	9	25	9.34	24.57
Plomo	1	2	0.92	1.45
Hierro	-	-	0.37	0.46

Utilizando el valor de la composición anterior de estaño y aplicando la regla de la palanca a través del uso del diagrama de fases Cu-Sn, se puede determinar que bajo estas condiciones se tiene alrededor para el material Br25 76.75% de compuesto eutectoide ($\alpha + \epsilon$) y 23.35% de solución sólida (α). Para el material Br10 se tiene 31.25% de compuesto eutectoide ($\alpha + \epsilon$) y 68.75% de solución sólida (α).

En la Figura 4.3 se presentan las Curvas de Polarización Potenciodinámicas realizadas para los dos materiales de bronce analizados. El material Br25 presenta un potencial de corrosión más activo (-61 mV) con respecto al Br10 (29 mV). Dicho potencial de corrosión puede ser relacionado directamente con el contenido de estaño presente en la aleación. Al incrementar el contenido de este aleante, los valores de potencial que se obtienen son más activos. Estos valores también pueden ser relacionados con el contenido de otro de los principales aleantes del material, en este caso, de la cantidad de plomo presente. La disminución de la presencia de plomo produce valores de potencial de corrosión más positivos.

Asimismo, se puede observar que ambos materiales presentan una región de formación de productos de corrosión. Los valores de densidad de corriente donde estas regiones empiezan son de 2.3 mA cm^{-2} para el Br10 y de 7.9 mA cm^{-2} para el Br25. Se nota que en el Br10 esta región es de aproximadamente 55 mV y que además posteriormente se presenta un probable proceso de picado y degradación de los productos de corrosión formados. Por otro lado, el Br25 presenta una amplia zona de pasivación de casi 500 mV. Este último comportamiento puede ser vinculado de igual manera con los contenidos de estaño y plomo presentes en el bronce haciendo con ello más estable la capa de productos de corrosión que se forma sobre la superficie. Una mayor concentración de estaño y plomo en la aleación desemboca en la presencia de zonas de pasivación más grandes.

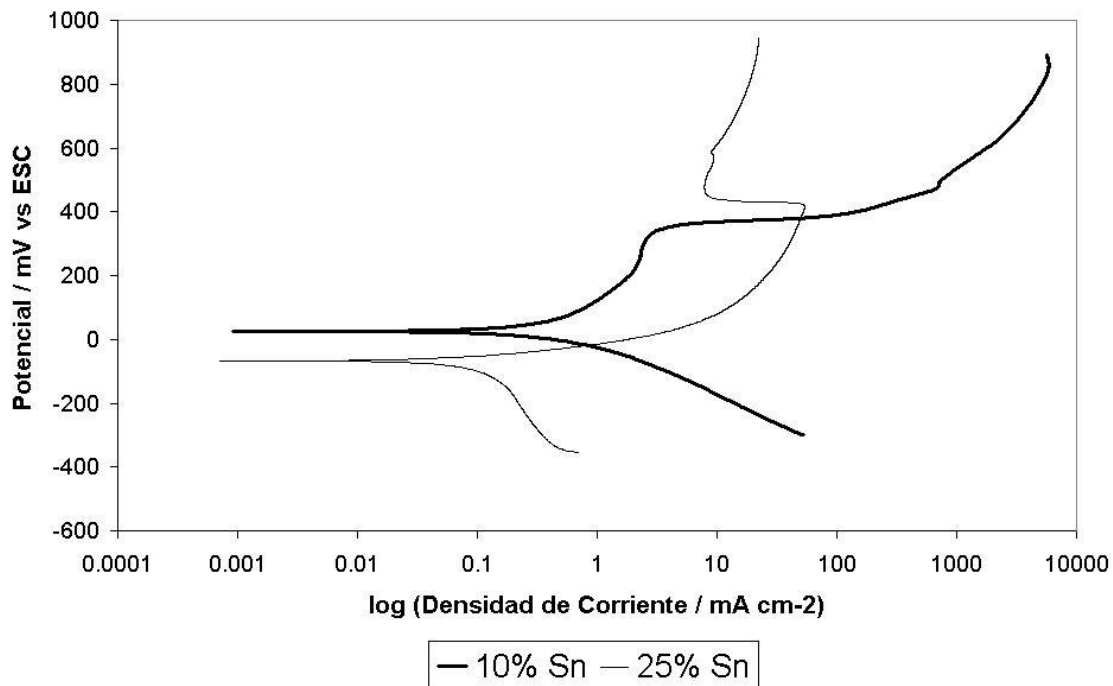


Figura 4.3. Curvas de polarización potenciodinámicas para Br10 y Br25.

Estas observaciones resultan coherentes con los estudios anteriormente realizados sobre los bronce de diferentes composiciones de campanas históricas bajo estudio. En dichos resultados se halló una correlación de aleantes (estaño y plomo) con el comportamiento electroquímico. (Rodríguez-Acuña, 2005)

Aunque con anterioridad se ha establecido que las diferentes microestructuras de un mismo material pueden producir diferentes respuestas electroquímicas (López et al, 2003; Popovich et al, 2002; Lee et al, 1999; Podhájecký et al, 1990; Bowling et al, 1989), para los objetivos planteados en esta investigación, se siguió trabajando los materiales con las microestructuras originales antes presentadas. Al bronce estudiado no se le realizó ninguna modificación microestructural ni se le aplicó ningún tipo de tratamiento térmico que promoviera una transformación de fases.

En la figura 4.4 se presentan los diagramas de Nyquist y de Bode resultantes de la técnica de Impedancia Electroquímica tanto para Br10 como Br25. Ambos materiales muestran la presencia de un solo semicírculo deprimido. El semicírculo del bronce con mayor cantidad de estaño tiene un diámetro mayor, sin embargo, su representación es de morfología todavía más deprimida. En los diagramas de Bode se ven comportamientos similares consistentes en mesetas iniciales a altas frecuencias, un cambio de pendiente y mesetas finales a bajas frecuencias con valores de capacitancia diferentes.

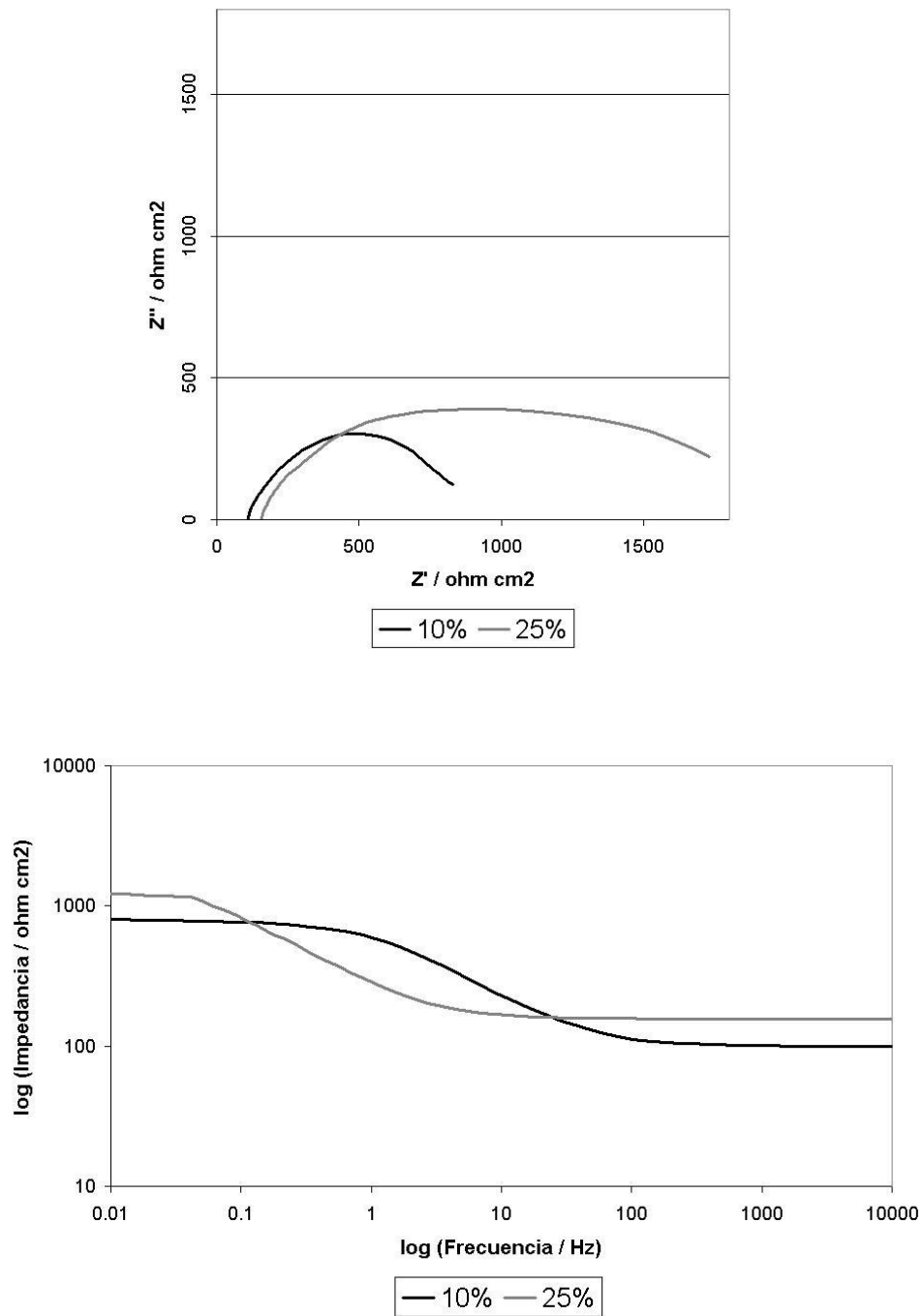


Figura 4.4. Diagramas de Nyquist y de Bode de impedancia para los materiales Br10 y Br25.

La figura 4.5 muestra la serie de tiempo para el potencial así como su respectivo espectro obtenidos por medio de la técnica de Ruido Electroquímico. Se puede observar que el material con menos contenido de estaño Br10 presenta un valor promedio de potencial de 30 mV más positivo con respecto al Br25 que contiene una mayor cantidad de dicho aleante. Ambos comportamientos se presentan sin oscilaciones visibles. De la misma manera se observa en el diagrama FFT que el material Br10 presenta un valor en el mismo orden de magnitud que el Br25 en el rango de más bajas frecuencias y una pendiente diferente.

La figura 4.6 muestra la serie de tiempo para la densidad de corriente así como su respectivo espectro. Se vuelve a observar que el material con menos contenido de estaño Br10 presenta valores de corriente mayores que el Br25 que contiene una mayor cantidad de dicho aleante. Sin embargo, este último bronce presenta oscilaciones de mayor amplitud que pueden ser relacionadas con efectos localizados en el material y a la vez también puede tener correspondencia con una capa pasiva más estable como se observó anteriormente en las curvas de polarización. Estas sugerencias se reflejan de igual manera en el espectro correspondiente.

Para completar los resultados obtenidos por medio de la técnica de Ruido Electroquímico, en la figura 4.7 se presenta la serie de tiempo para la resistencia así como su espectro. Se puede observar nuevamente que el material con mayor contenido de estaño Br25 presenta valores de resistencia mayores que el Br10 que contiene menos cantidad de dicho aleante y que se correlaciona con la importante zona de pasivación obtenida en las curvas de polarización.

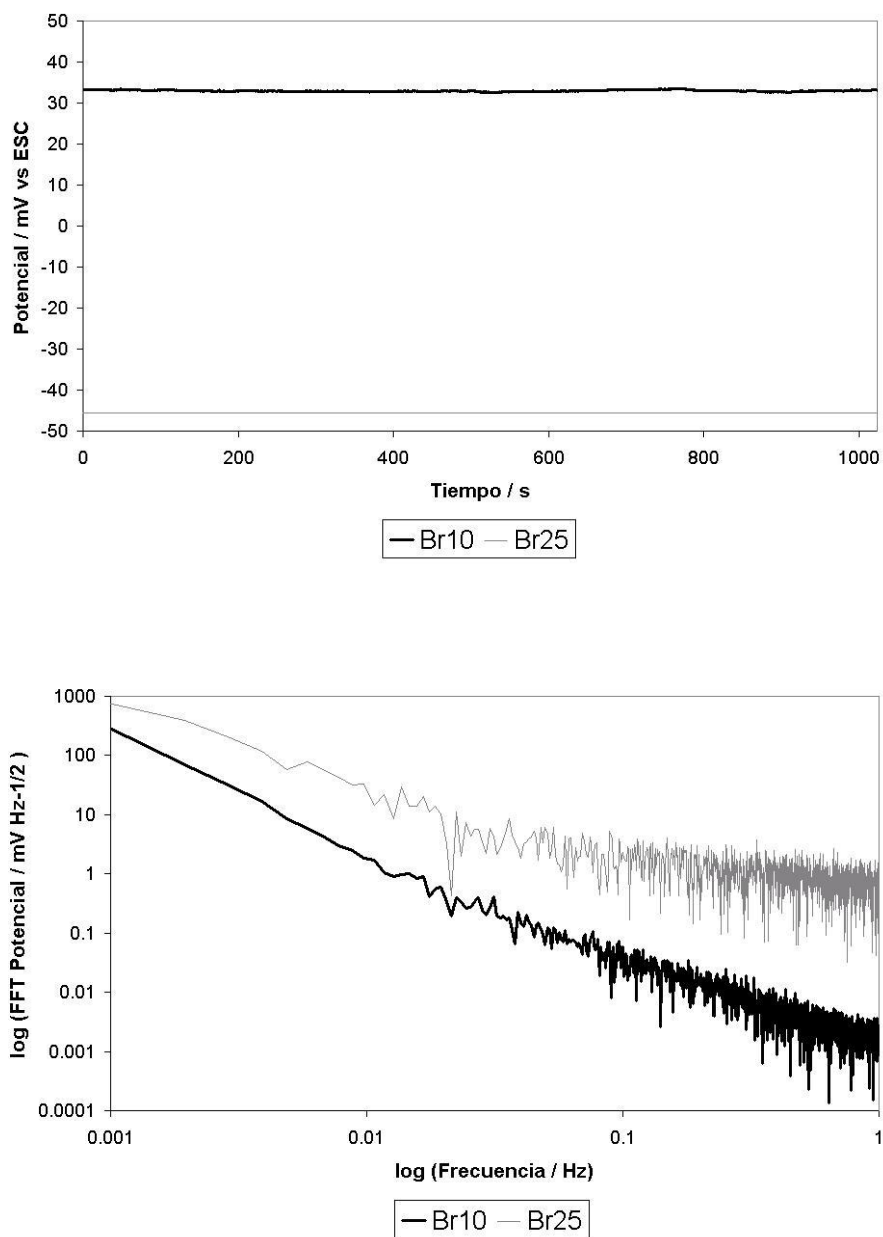


Figura 4.5. Serie de tiempo y espectro de potencial para los materiales Br10 y Br25.

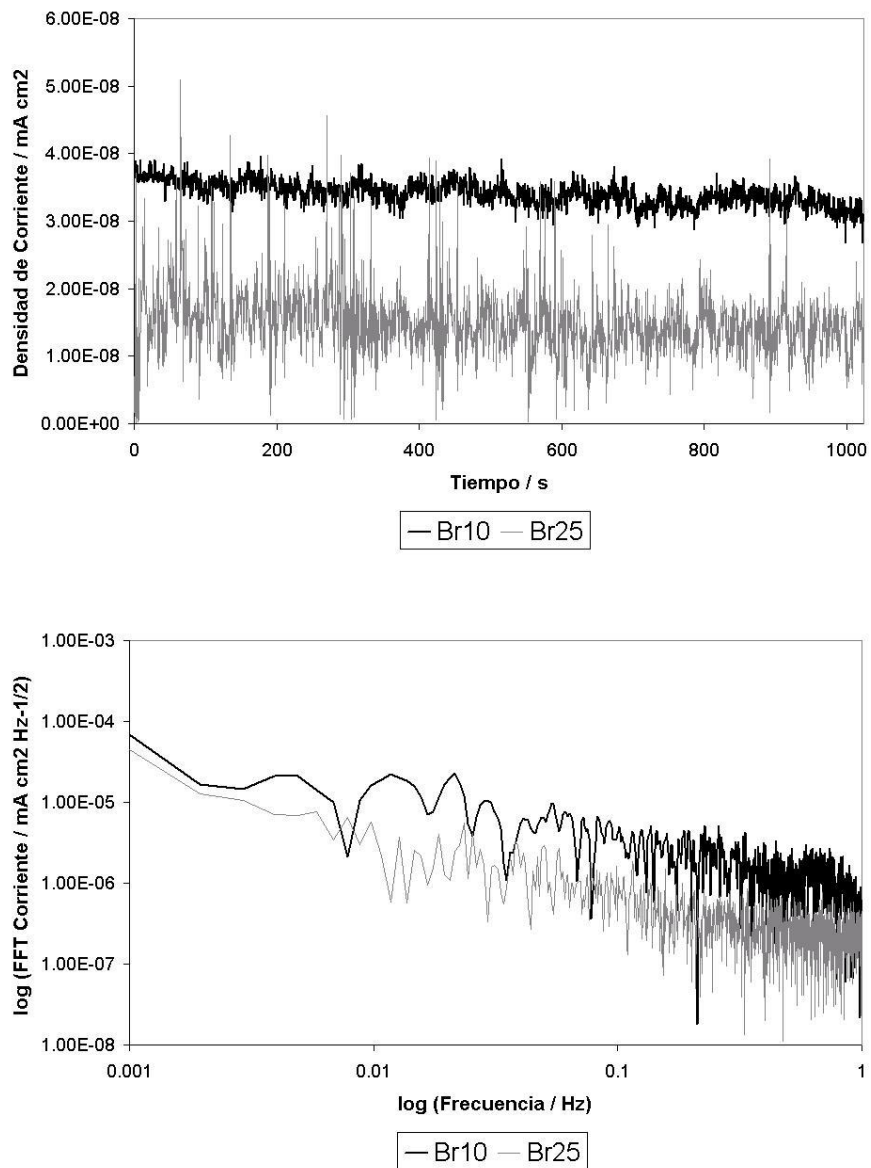


Figura 4.6. Serie de tiempo y espectro de densidad de corriente para los materiales Br10 y Br25.

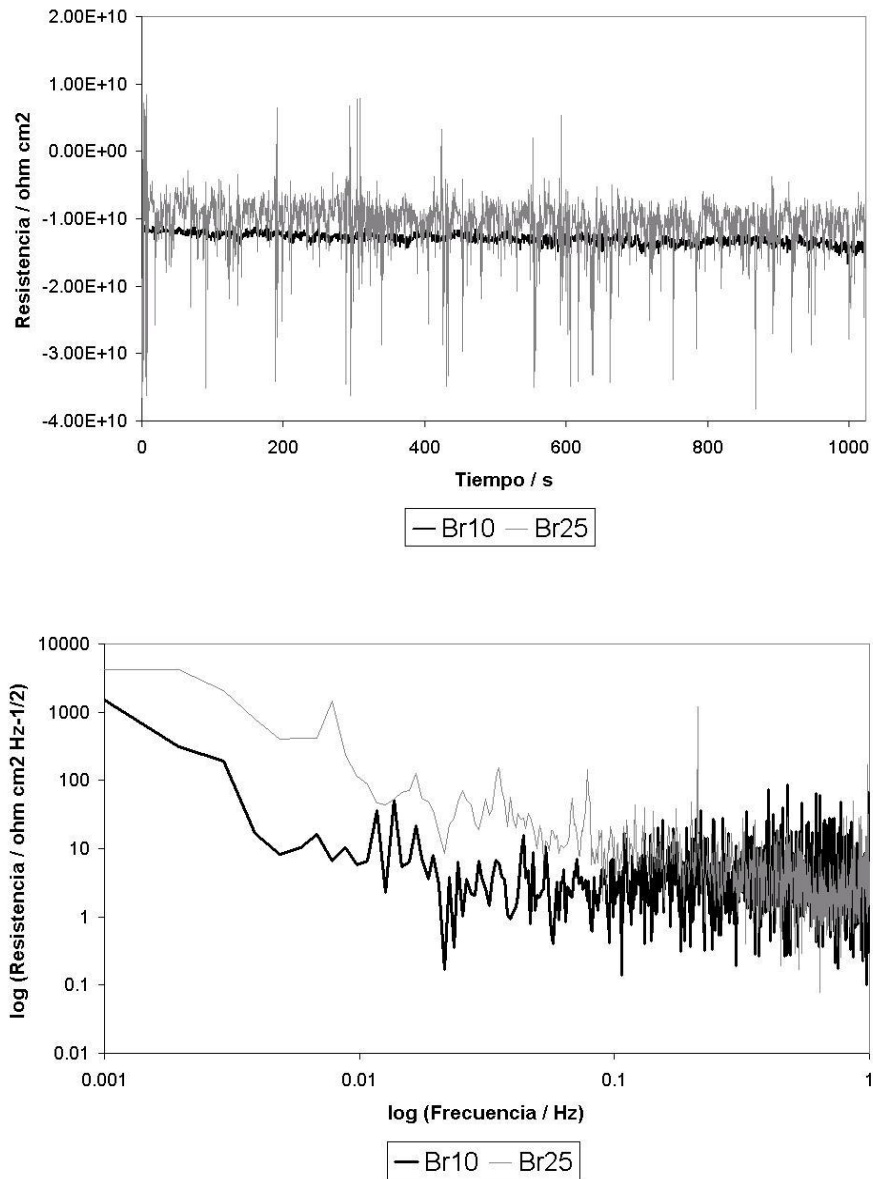


Figura 4.7. Serie de tiempo y espectro de resistencia para los materiales Br10 y Br25.

Se realizó una comparación de parámetros electroquímicos para poder efectuar un balance ponderado de los resultados obtenidos con cada una de las técnicas utilizadas sobre los dos materiales de bronce. Para ello se estimaron valores de resistencia a la polarización (R_p), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y velocidades de corrosión (v_{corr}). Estos valores se presentan en las tablas 4.2, 4.3 y 4.4.

Tabla 4.2. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidas por medio de la técnica de Curvas de Polarización para los dos materiales de bronce Br25 y Br10.

Material	E_{corr} (V)	R_p (ohms)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mpa)
Bronce 25%	-61.45	493.65	42.21	19.45
Bronce 10%	29.81	129.82	119.30	54.98

Material	E_{pas} (V)	i_{pas} ($\mu A/cm^2$)	E_{pit} (V)	i_{pit} ($\mu A/cm^2$)
Bronce 25%	462.63	7 935.12	943.69	22 284.25
Bronce 10%	285.30	2 377.21	339.61	3 106.62

Tabla 4.3. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidas por medio de la técnica de Impedancia Electroquímica para los dos materiales de bronce Br25 y Br10.

Material	C_{dl} (μF)	R_{tc} (ohms)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mpa)
Bronce 25%	306.90	1 571.45	13.25	6.10
Bronce 10%	22.06	717.22	21.60	9.96

Tabla 4.4. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidas por medio de la técnica de Ruido Electroquímico para los dos materiales de bronce Br25 y Br10.

Material	Rn (ohms)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{corr} (mpa)
Bronce 25%	4 834.86	4.31	1.98
Bronce 10%	2 802.13	5.53	2.54

4.2. Caracterización de Pátinas Inducidas Artificialmente sobre Bronces.

En las Figuras 4.8, 4.9, 4.10 y 4.11 se presentan las distintas coloraciones de las pátinas inducidas sobre los materiales Br10 y Br25.

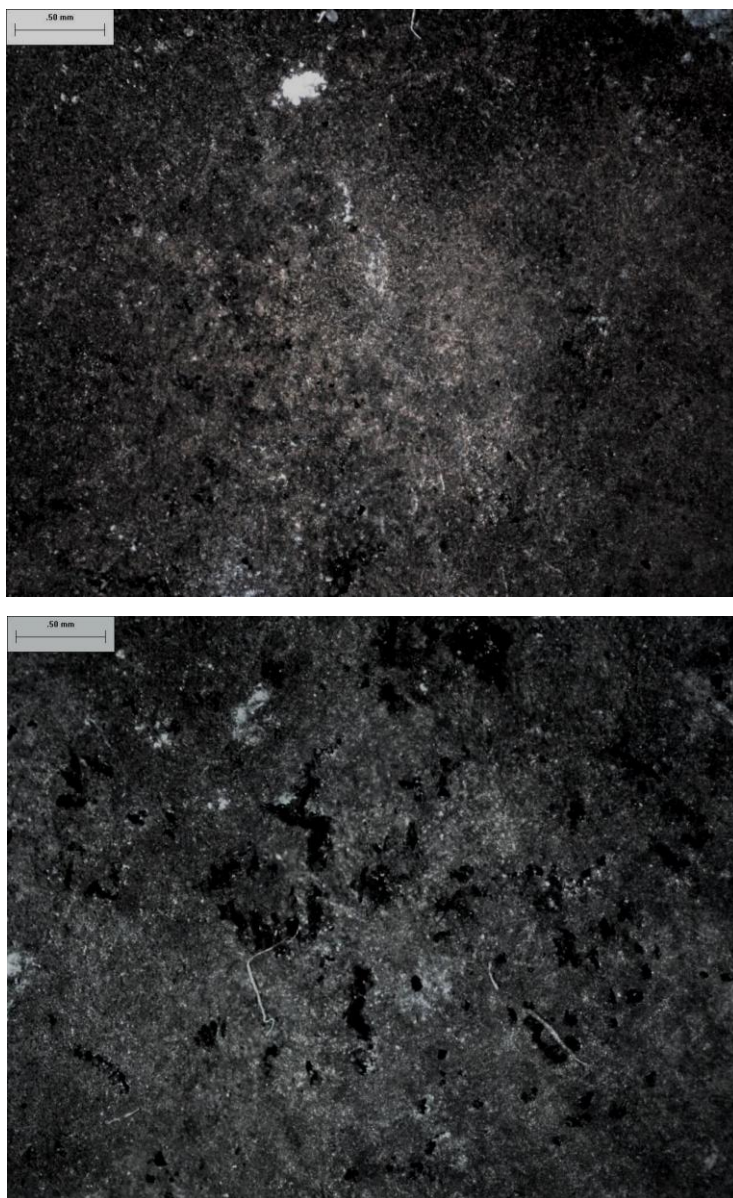


Figura 4.8. Coloraciones de las pátinas artificiales negras sobre Br10 (arriba) y Br25 (abajo). Área 1 cm².

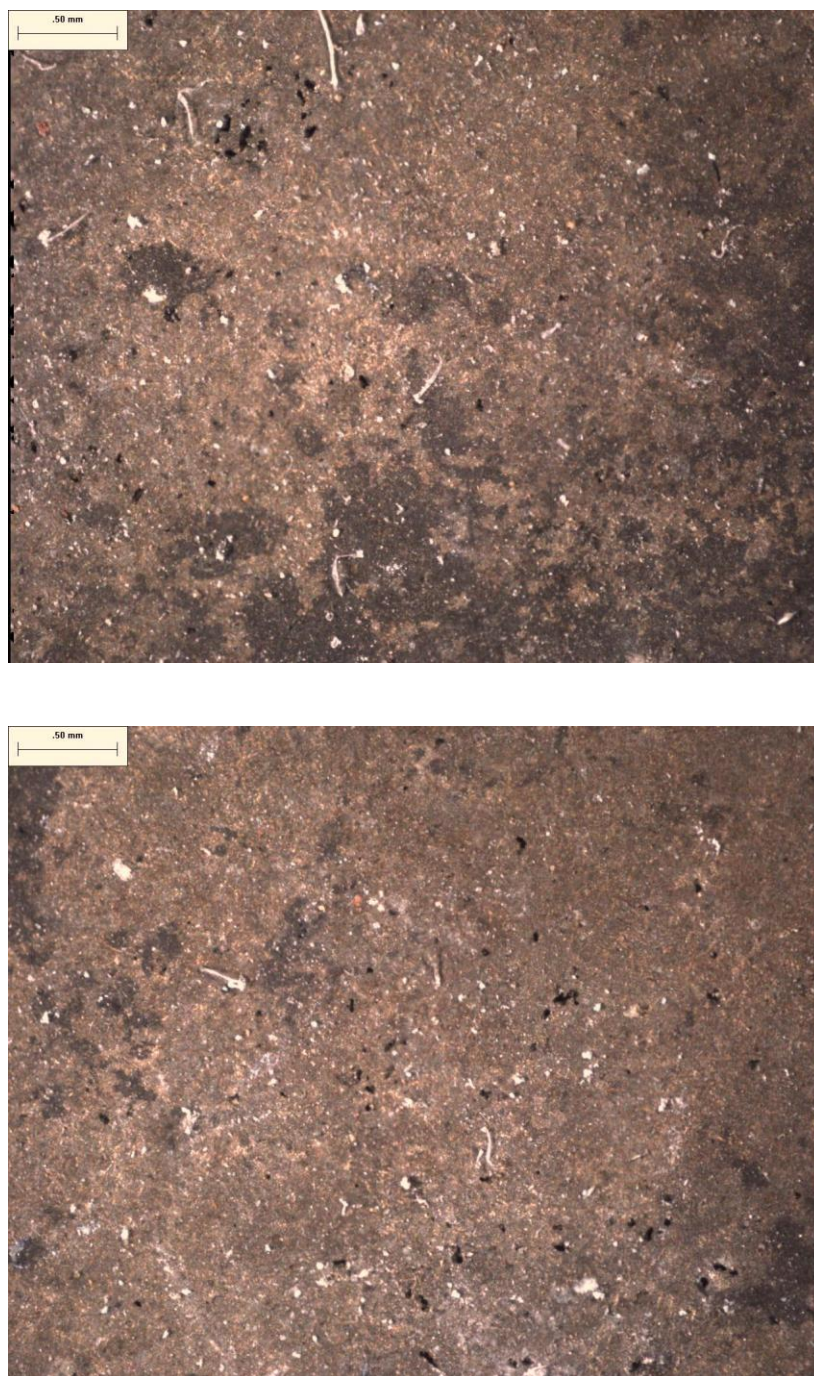


Figura 4.9. Coloraciones de las pátinas artificiales cafés sobre Br10 (arriba) y Br25 (abajo). Área 1 cm².

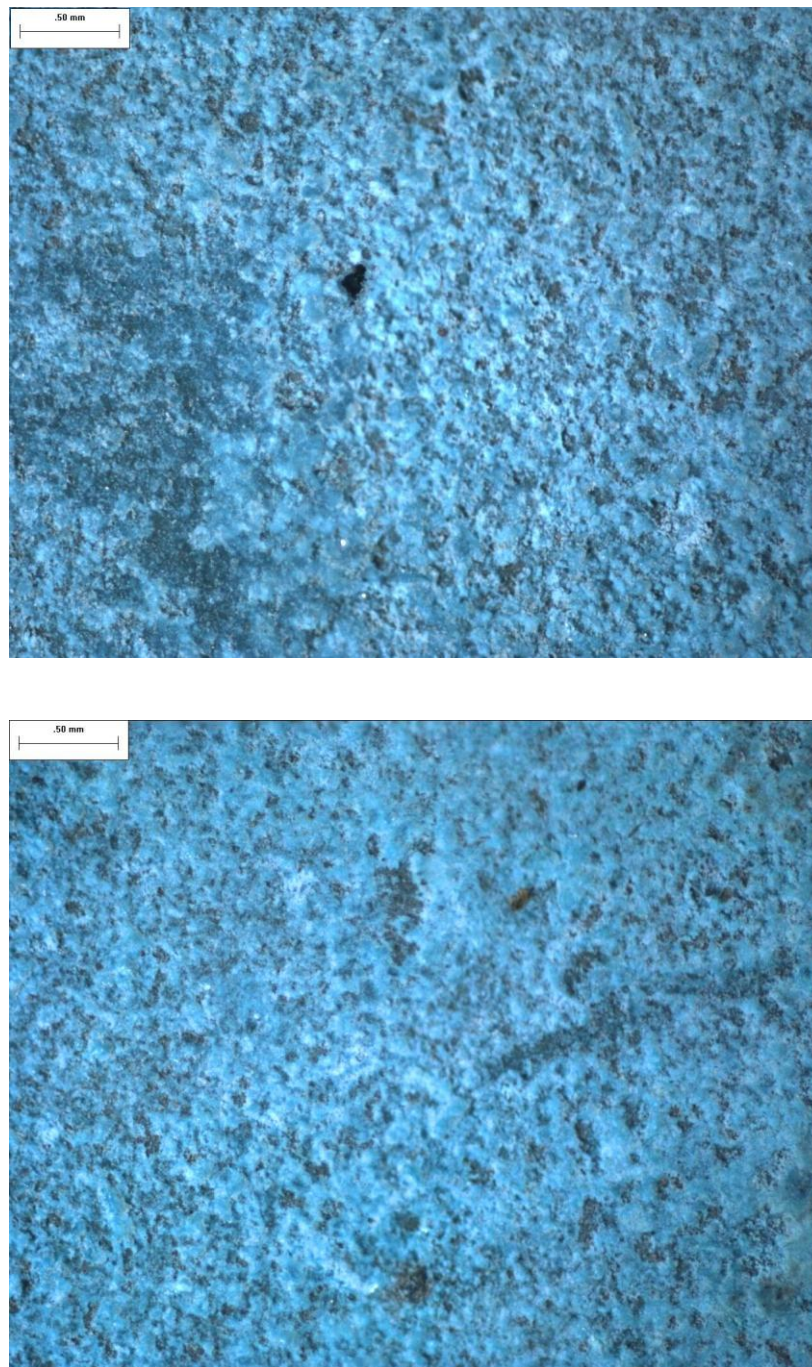


Figura 4.10. Coloraciones de las pátinas artificiales azules sobre Br10 (arriba) y Br25 (abajo). Área 1 cm².

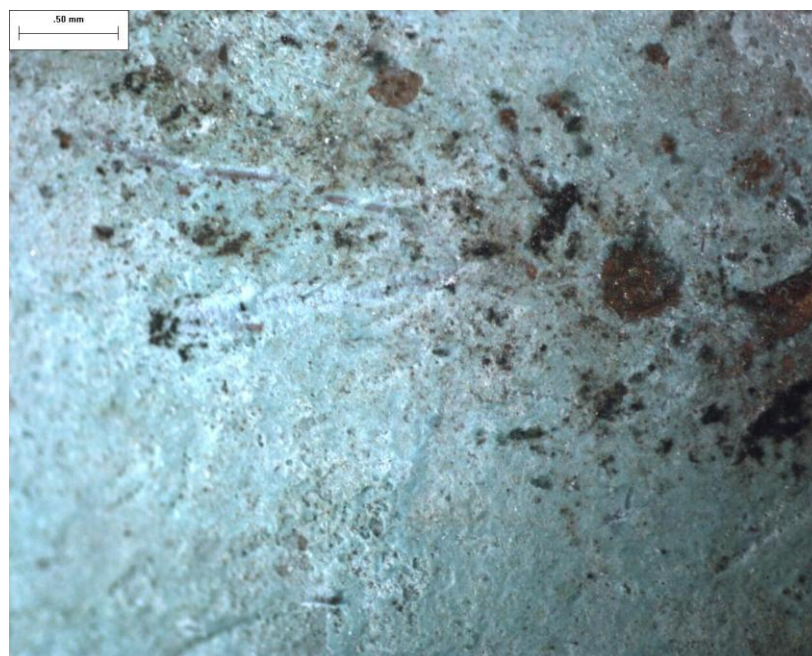


Figura 4.11. Coloraciones de las pátinas artificiales verdes sobre Br10 (arriba) y Br25 (abajo). Área 1 cm².

Se recurrió al Sistema Colorimétrico de Munsell para establecer una denominación lo más objetiva posible de las coloraciones obtenidas en cada una de las pátinas realizadas. Dicha nomenclatura obtenida por comparación visual se presenta en la Tabla 4.5. Con este procedimiento se puede tener un punto de referencia más estable en la definición de cada uno de los colores producidos al utilizar un sistema completamente estandarizado.

Tabla 4.5. Nomenclatura correspondiente al Sistema Colorimétrico de Munsell para las diferentes coloraciones de las pátinas inducidas sobre los dos materiales de bronce Br10 y Br25.

Pátina	Br10	Br25
Negra	10YR 2/1	10YR 2/1
Café	7.5YR 3/6	10YR 3/6
Azul	10B 5/8	5PB 5/14
Verde	10G 7/10	7.5G 7/6

De manera general se puede observar que las pátinas inducidas artificialmente presentan coloraciones muy similares en ambos materiales a pesar de que presentan diferencias en la composición de sus aleantes. Las pátinas negras son prácticamente las mismas para los dos bronce. Para los otros tres pares de colores, entre ellos mismos se mantiene la misma luminosidad y sólo las pátinas cafés presentan también la misma saturación.

En las Figuras 4.12, 4.13, 4.14 y 4.15 se presentan las micrografías obtenidas por medio del microscopio electrónico de barrido de las superficies de las distintas pátinas inducidas sobre los materiales Br10 y Br25.

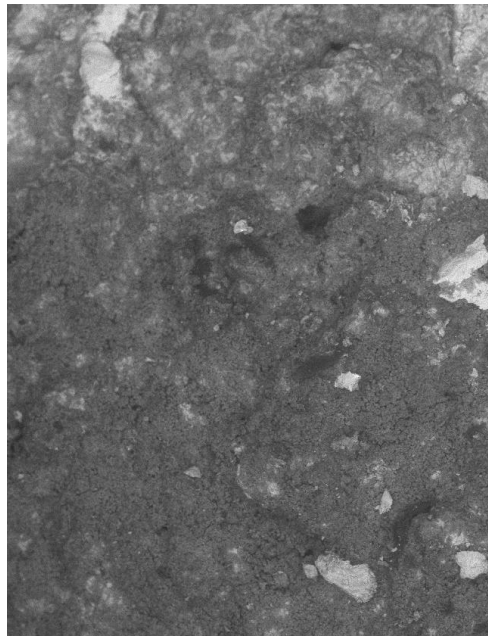
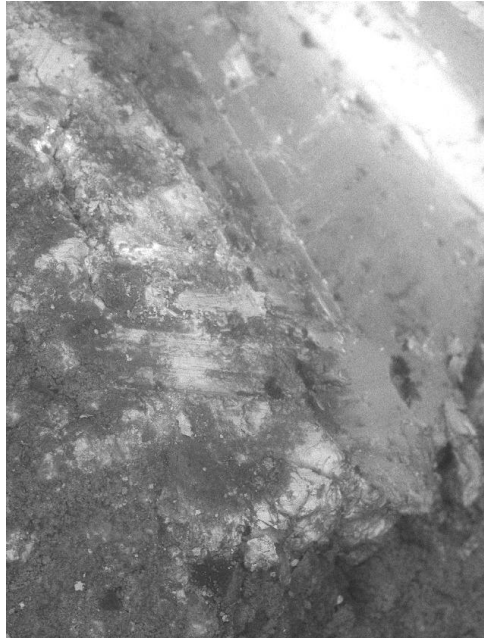


Figura 4.12. Micrografía de las pátinas artificiales negras sobre Br10 (arriba) y Br25 (abajo) obtenidas por MEB. 100X.

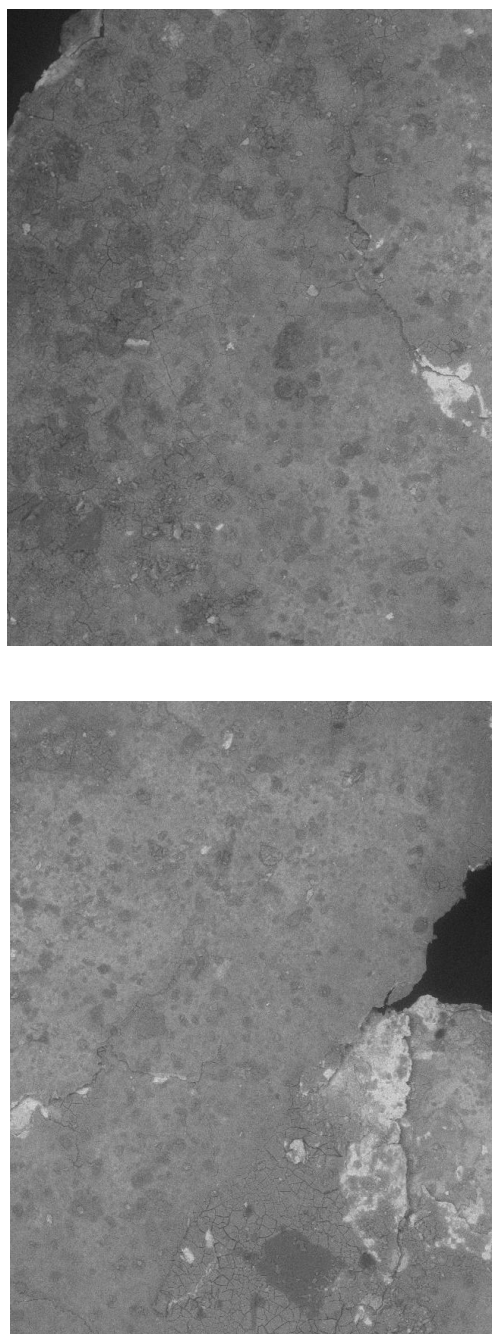


Figura 4.13. Micrografía de las pátinas artificiales cafés sobre Br10 (arriba) y Br25 (abajo) obtenidas por MEB. 100X.

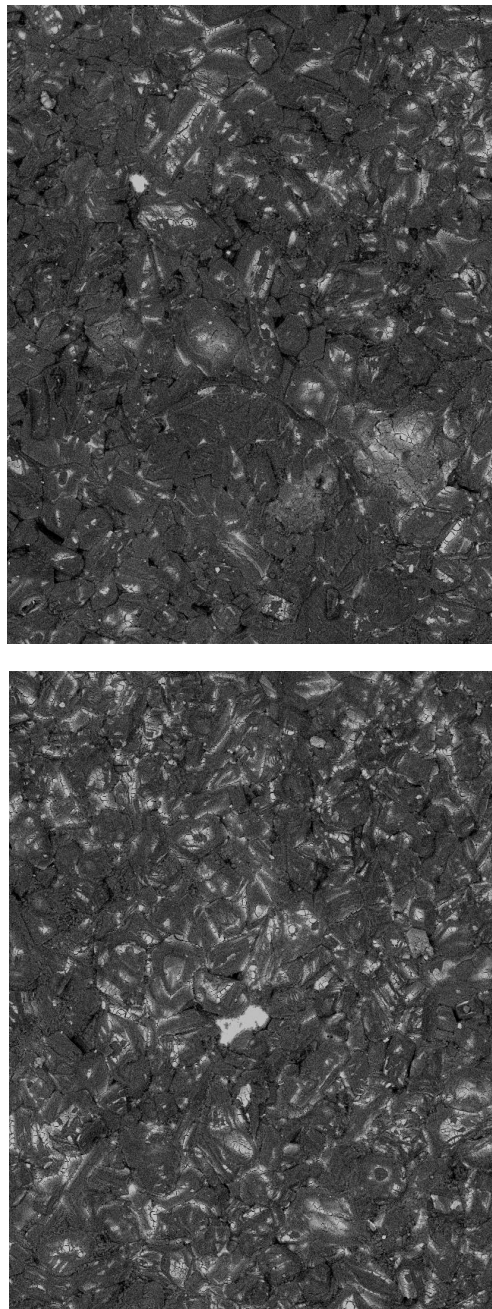


Figura 4.14. Micrografía de las pátinas artificiales azules sobre Br10 (arriba) y Br25 (abajo) obtenidas por MEB. 100X.

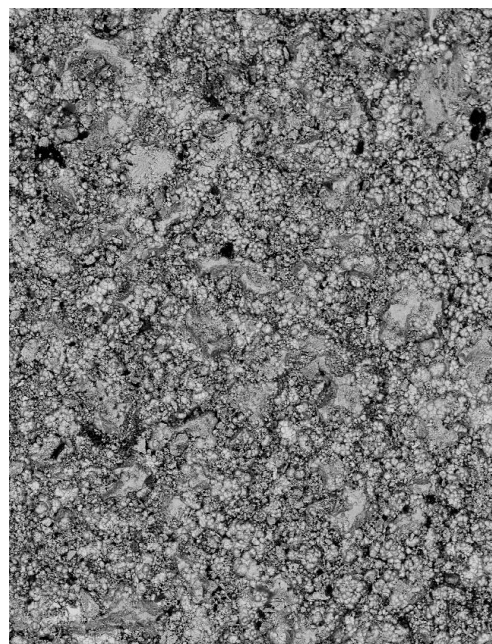
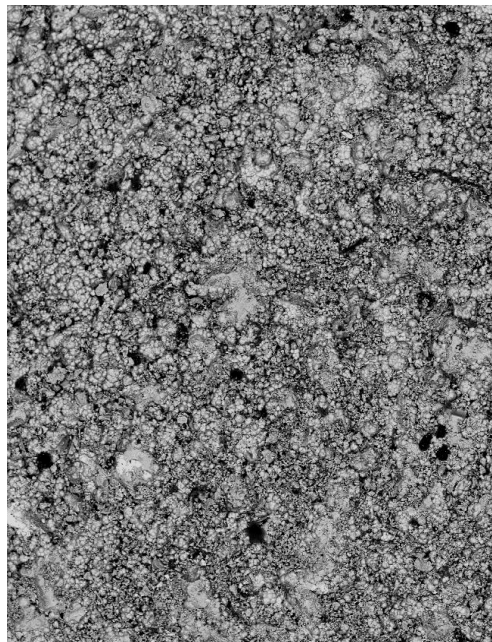


Figura 4.15. Micrografía de las pátinas artificiales verdes sobre Br10 (arriba) y Br25 (abajo) obtenidas por MEB. 100X.

Las micrografías antes presentadas muestran la diversidad de morfologías que tienen cada una de las pátinas realizadas sobre los materiales de bronce estudiados. Se observa que tanto las pátinas negras como las pátinas cafés, que de forma mayoritaria están compuestas por óxido cúprico (CuO) y óxido cuproso (Cu_2O), tienen una conformación morfológica más llana. Las pátinas cafés muestran un compuesto nitrogenado además de los óxidos presentes. Las pátinas azules que contienen sulfatos y cloruros de cobre simples presentan una estructura cristalina agrupándose en patrones geométricos bien definidos. Finalmente, los productos de corrosión formados en las pátinas verdes se conglomeran de forma que generan una superficie de textura granulosa.

En la tabla 4.6 se presenta una comparación entre los dos análisis de productos de corrosión realizados para cada una de las pátinas inducidas. El primero es una evaluación semicuantitativa realizada con el EDX del SEM mientras que el segundo es una determinación de compuestos cristalográficos obtenida por medio de la técnica de difracción de rayos X.

Tabla 4.6. Elementos y compuestos presentes en las pátinas artificiales producidas sobre las superficies de bronce.

	EDX	DRX	EDX	DRX
<i>Pátina</i>	<i>Br10</i>	<i>Br10</i>	<i>Br25</i>	<i>Br25</i>
Negra	Cu O S	Cu ₂ O CuO Cu ₂ S	Cu O S	Cu ₂ O CuO Cu ₂ S
Café	Cu O S N	Cu ₂ O CuO Cu ₂ S β-Cu(NO ₃) ₂	Cu O S H N	Cu ₂ O CuO Cu ₂ S β-Cu(NO ₃) ₂ Cu ₂ (NO ₃)OH ₃
Azul	Cu O S Cl Sn	Cu ₂ O CuO Cu ₂ S CuCl CuCl ₂ CuSO ₄ SnO ₂	Cu O S Cl Sn	Cu ₂ O CuO Cu ₂ S CuCl CuCl ₂ CuSO ₄ SnO ₂
Verde	Cu O H S Cl Sn	Cu ₂ O CuSO ₄ Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ CuCl ₂ Cu ₃ SO ₄ (OH) ₄ SnO ₂	Cu O H S Cl Sn	Cu ₂ O CuSO ₄ Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ CuCl ₂ Cu ₃ SO ₄ (OH) ₄ Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ ·6H ₂ O SnO ₂

Nomenclatura de los compuestos de cobre como minerales

CuO **Tenorita**

Cu₂O **Cuprita**

Cu(NO₃)₂

CuCl₂ **Eriocalcita**

CuCl **Nantoquita**

Cu₂S **Calcosina**

CuSO₄ **Calcantita**

SnO₂ **Casiterita**

Cu₂(NO₃)OH₃ **Gerhardtita**

Cu₄SO₄(OH)₆ **Brocantita**

Cu₄SO₄(OH)₆·6H₂O **Posnjakita**

Cu₃SO₄(OH)₄ **Antlerita**

En las Figuras 4.16 y 4.17 se presentan las ramas anódicas de las curvas de polarización realizadas sobre las superficies patinadas artificialmente tanto en el Br10 como en el Br25. En ambas figuras se puede observar de manera general que las pátinas con coloraciones verde y azul presentan un comportamiento electroquímico muy similar entre ellas. Ambas superficies patinadas presentan un rango de pasivación de aproximadamente 400 mV. Sin embargo, dicho comportamiento varía considerablemente con respecto a las pátinas café y negra. Las superficies cafés contraen esta zona a un valor de alrededor de 100 mV, mientras que las superficies negras tienen una drástica disminución de la presencia de esta zona llegando a no presentarla en el Br10. Se puede establecer que estos pequeños rangos de pasivación se convierten en una pequeña zona donde se producen sólo algunos productos de corrosión que posteriormente se degradan. Es decir, estas dos últimas pátinas en realidad no son capas con capacidad protectora.

De igual manera se observa que las pátinas formadas sobre el material Br10 presentan valores de densidad de corriente en la zona de pasivación mayores que las producidas en el Br25. Esto se puede deber a la presencia de diferentes productos de corrosión y por lo tanto a una diferencia en la estructura de las pátinas.

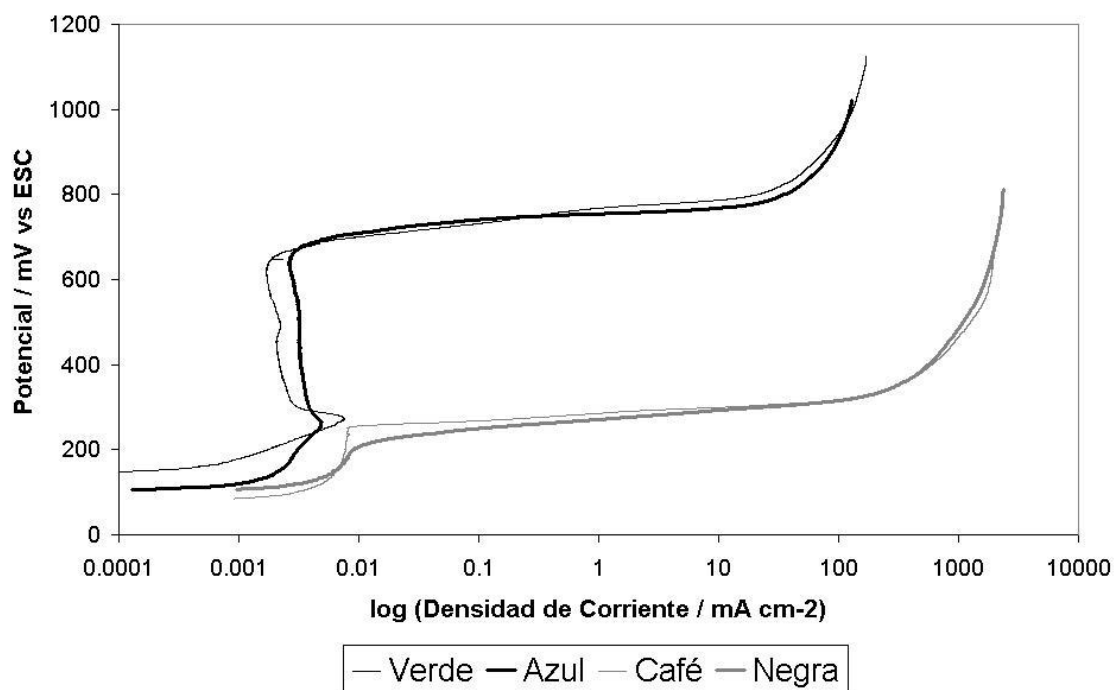


Figura 4.16. Ramas anódicas de las curvas de polarización potenciodinámicas de las superficies patinadas de Br25.

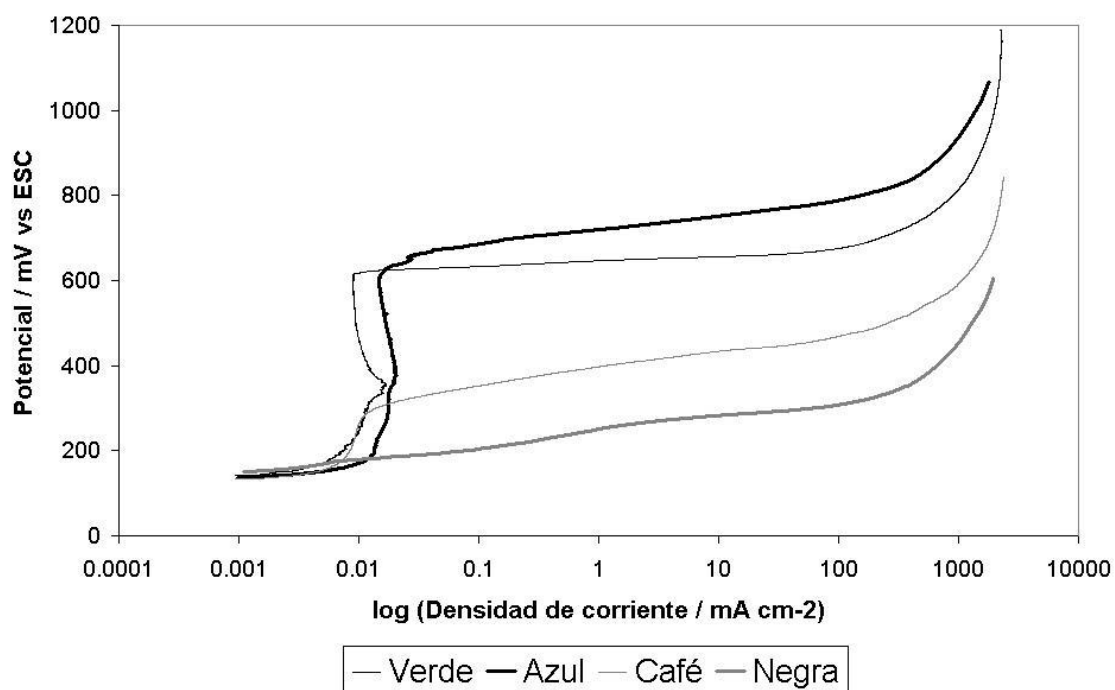


Figura 4.17. Ramas anódicas de las curvas de polarización potenciodinámicas de las superficies patinadas de Br10.

En las figuras 4.18 y 4.19 se presentan los diagramas de Bode para las cuatro diferentes pátinas realizadas sobre los materiales Br25 y Br10. En dichos diagramas se observan curvas con perfiles similares para todas las pátinas en ambos materiales. Estos comportamientos pueden ser relacionados con un sistema compuesto por el sustrato metálico vinculado con una cubierta protectora adicional. Esta correlación se ve reflejada en tres mesetas y dos cambios de pendiente. En la figura 4.20 se presentan los diagramas de Nyquist para las cuatro pátinas artificiales realizadas sobre el bronce Br25. En esta representación del plano complejo, se observan comportamientos relacionados con la presencia de dos semi-círculos y que a su vez ya se habían determinado en los diagramas de Bode correspondientes. Se observa que la pátina verde es la que muestra el mayor alcance en el eje de las abscisas dando como resultado los valores más altos en la asociación de ambos diámetros de los semicírculos. La técnica de Impedancia Electroquímica vuelve a mostrar que las pátinas con coloración verde y azul son las que tienen una mejor capacidad protectora para el material base en relación a las pátinas cafés y negras. De igual manera se observa que los valores de impedancia total son mayores para las capas de productos de corrosión formadas en el material con mayor contenido de bronce, por lo que se puede establecer que sus pátinas tienen una capacidad mayor de protección a la corrosión.

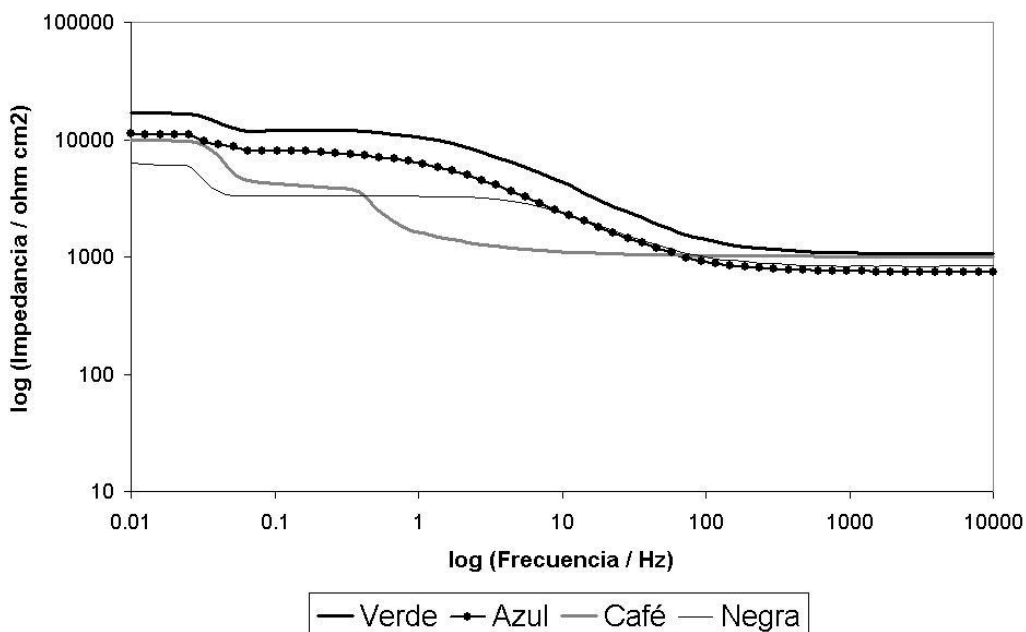


Figura 4.18. Diagramas de Bode para las cuatro diferentes pátinas sobre el material Br25.

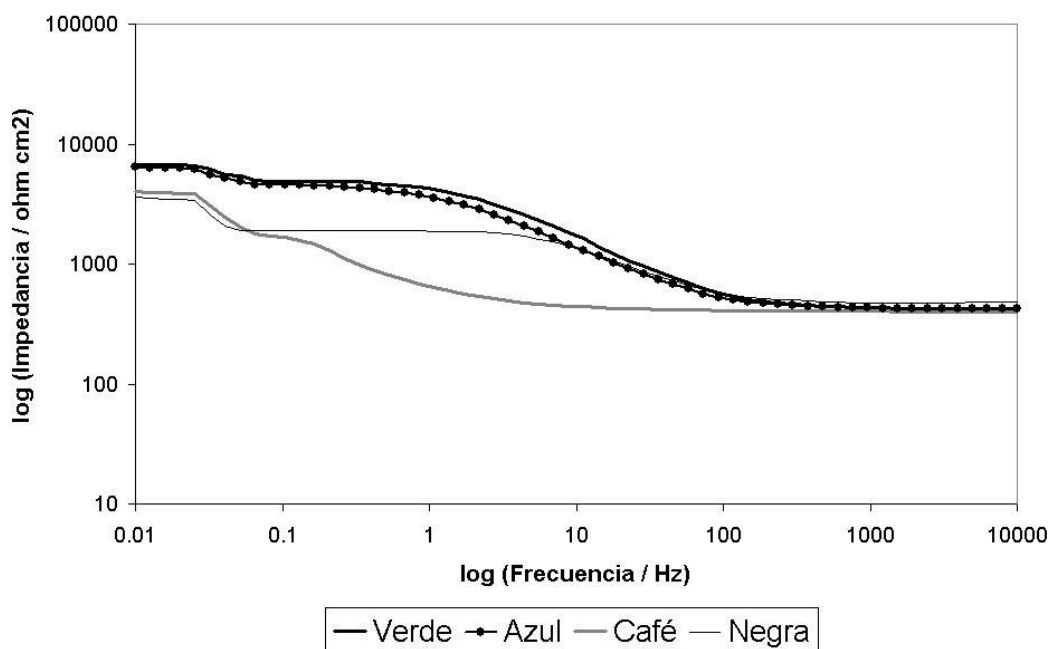


Figura 4.19. Diagramas de Bode para las cuatro diferentes pátinas sobre el material Br10.

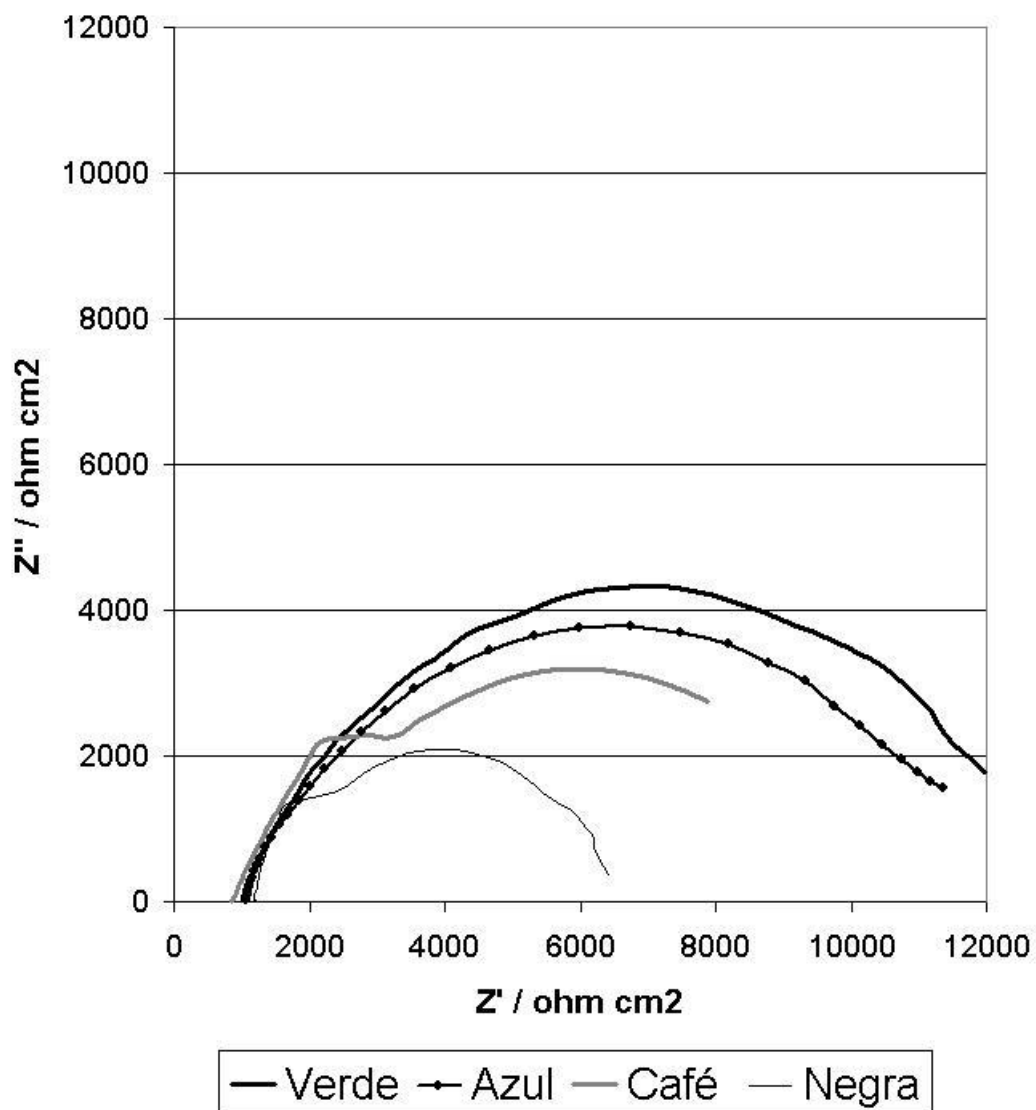


Figura 4.20. Diagramas de Nyquist para las cuatro diferentes pátinas sobre el material Br25.

Como anteriormente se llevó a cabo en la presentación de resultados de los bronce estudiados, para cada una de las pátinas elaboradas se obtuvieron valores de comparación con cada una de las técnicas utilizadas. Los parámetros electroquímicos correspondientes se presentan en las tablas 4.7, 4.8 y 4.9.

Tabla 4.7. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidas por medio de la técnica de Curvas de Polarización para los dos materiales de bronce Br25 y Br10.

Pátinas Br25	E_{pas} (V)	i_{pas} ($\mu A/cm^2$)	E_{pit} (V)	i_{pit} ($\mu A/cm^2$)
Verde	322.44	2.63	654.84	1.99
Azul	307.39	3.76	665.79	2.90
Café	253.8	8.58	155.58	6.70
Negra	173.32	7.60	204.49	9.75

Pátinas Br10	E_{pas} (V)	i_{pas} ($\mu A/cm^2$)	E_{pit} (V)	i_{pit} ($\mu A/cm^2$)
Verde	214.58	8.35	616.10	9.43
Azul	218.33	13.99	623.02	16.45
Café	205.27	8.66	297.82	13.46
Negra	-	-	-	-

Tabla 4.8. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidas por medio de la técnica de Impedancia Electroquímica para los dos materiales de bronce Br25 y Br10.

Pátinas Br25	R_p (ohms)	i_{corr} (μA/cm²)	V_{corr} (mpa)
Verde	15 954	1.30	0.60
Azul	10 470	1.99	0.91
Café	4 671	4.46	2.06
Negra	2 258	8.14	3.75

Pátinas Br10	R_p (ohms)	i_{corr} (μA/cm²)	V_{corr} (mpa)
Verde	7 464	2.07	0.95
Azul	4 699	3.29	1.52
Café	1 682	9.21	4.24
Negra	1 206	12.84	5.92

Tabla 4.9. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidas por medio de la técnica de Ruido Electroquímico para los dos materiales de bronce Br25 y Br10.

Pátinas Br25	R_n (ohms)	i_{corr} (μA/cm²)	V_{corr} (mpa)
Verde	32 019	0.65	0.30
Azul	22 339	0.93	0.43
Café	6 041	3.44	1.59
Negra	5 136	4.05	1.87

Pátinas Br10	R_n (ohms)	i_{corr} (μA/cm²)	V_{corr} (mpa)
Verde	10 686	1.45	0.67
Azul	8 608	1.80	0.83
Café	4 058	3.81	1.76
Negra	3 369	4.59	2.12

4.3. Caracterización de Soldaduras de Bronce.

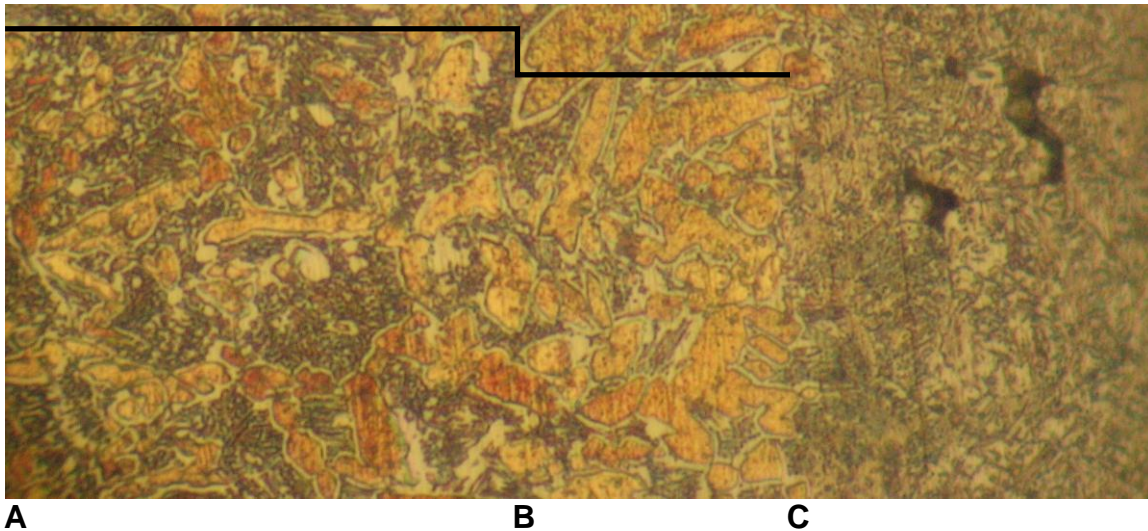


Figura 4.21. Metalografía de la soldadura donde se utilizó el material comercial como material de aporte. Par: Br10-25. (A – Metal base, B – Zona afectada por el calor, C – Zona de fusión). Microscopio Óptico. 40X.

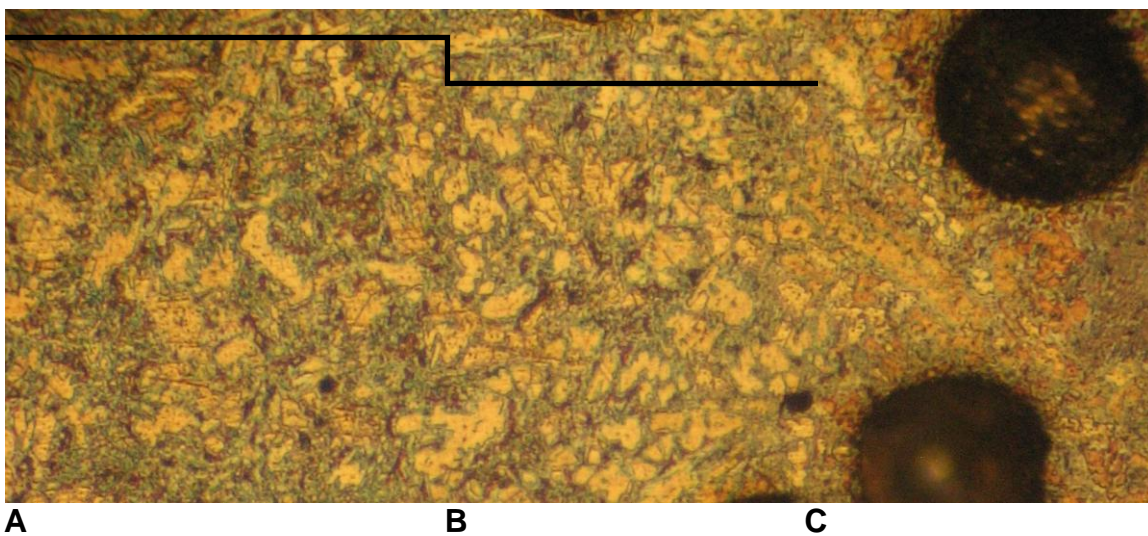


Figura 4.22. Metalografía de la soldadura donde se utilizaron materiales con la misma composición para realizar la unión. (A – Metal base, B – Zona afectada por el calor, C – Zona de fusión). Par: Br25-25. Microscopio Óptico. 40X.

En las figuras 4.21 y 4.22 se presentan las microestructuras para cada una de las uniones de bronce realizadas por medio de soldadura. Ambas imágenes muestran de manera bien definida las tres zonas características de una soldadura:

A - material base

B - zona afectada por el calor y

C - zona de fusión

El material de base que es el Bronce colado con 25% de estaño muestra la microestructura original sin ningún tipo de afectación. En la zona afectada por el calor se nota un crecimiento de granos dando como resultado una microestructura de mayor granulometría, especialmente en el par Br10-25 donde también se observa que el ancho de la zona es menor tamaño. Los materiales de aporte en la zona de fusión presentan tendencias muy similares en el sentido en que el tamaño de grano es muy pequeño en comparación con las otras dos zonas. Además, ambas zonas de fusión tienen la característica de presentar porosidades que se deben a la absorción de gases cuando dichos materiales de aporte estuvieron en estado líquido durante el proceso de soldadura. El bronce comercial para cordón de soldadura con 10% de estaño (Br10) tiene poros de tamaño más pequeño y con formas irregulares. Por otro lado, el bronce diseñado especialmente en laboratorio con composición química similar a la presentada en las campanas históricas y que es alrededor de 25% de estaño (Br25) presenta poros esféricos y de tamaño superior.

En la figura 4.23 se presentan las curvas de polarización realizadas sobre las uniones por soldadura tanto para el par 10-25 como el par 25-25. En dichas representaciones se observa una fuerte disminución del rango de pasivación en comparación con el observado en el comportamiento electroquímico de cada uno de los bronce estudiados sin la presencia de la unión metálica. De igual manera, se observa que en ambos casos, el potencial de corrosión es más activo y además la densidad de corriente de corrosión aumenta considerablemente. Esta diferencia de respuestas electroquímicas se puede deber a la presencia de un par galvánico formado por las distintas secciones presentes en la soldadura ya que en cada una de dichas zonas del material unido se observa la presencia de diferentes microestructuras y concentraciones.

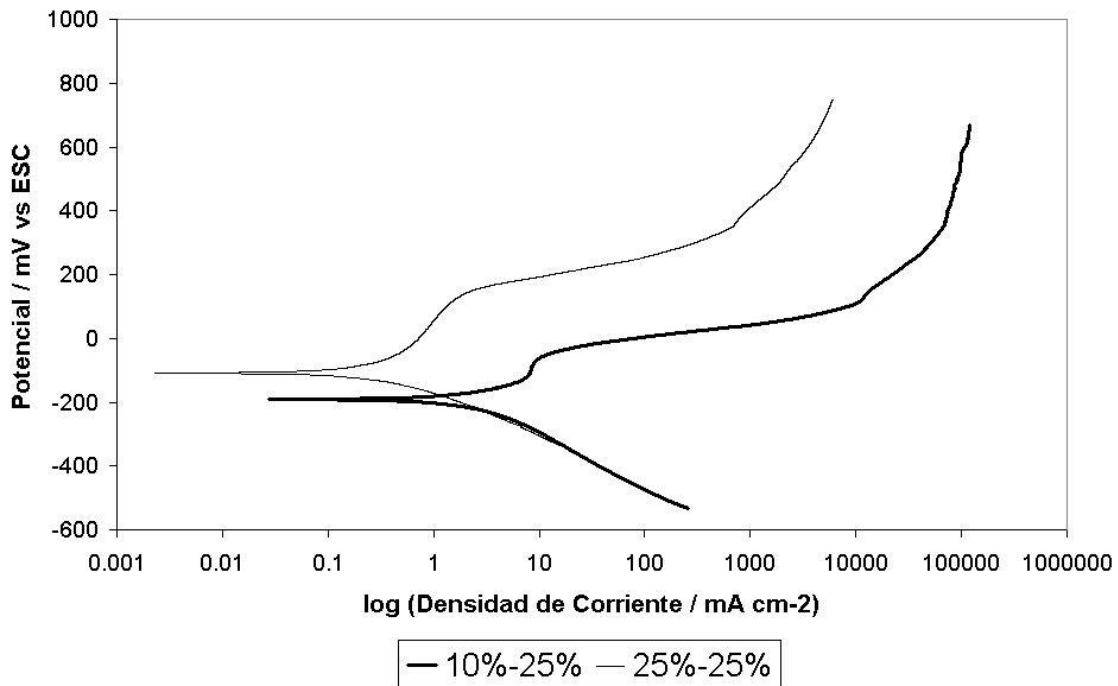


Figura 4.23. Curvas de polarización potenciodinámicas realizadas en las superficies de unión por soldadura para los pares 10-25 y 25-25.

En la figura 4.24 se presentan los diagramas de Nyquist y de Bode de impedancia para los dos diferentes pares de soldaduras de bronce analizados Br10-25 y Br25-25. Ambos pares de soldaduras muestran la presencia de un solo semicírculo sustentado con su respectivo diagrama de Bode donde se observa una meseta inicial a altas frecuencias, un cambio de pendiente y una meseta final a bajas frecuencias. El diagrama para el par que utiliza distintos materiales en la unión metálica presenta un semicírculo de menor diámetro. Esto se refleja en un valor de transferencia de carga menor con respecto al obtenido en la unión metálica de bronce con la misma composición.

En la figura 4.25 se presenta el espectro de la resistencia que se obtuvo por medio de la técnica de Ruido Electroquímico. Nuevamente se puede observar que el par de materiales con igual contenido de estaño Br25-25 presenta valores de resistencia mayores que el par Br10-25 que presenta una zona de fusión con distintas cantidades de este aleante. Con ello se fortalecen las aseveraciones de que las soldaduras con material de aporte de distinta concentración produce un par galvánico que disminuye la resistencia electroquímica del material y con ello aumento los valores de velocidad de corrosión.

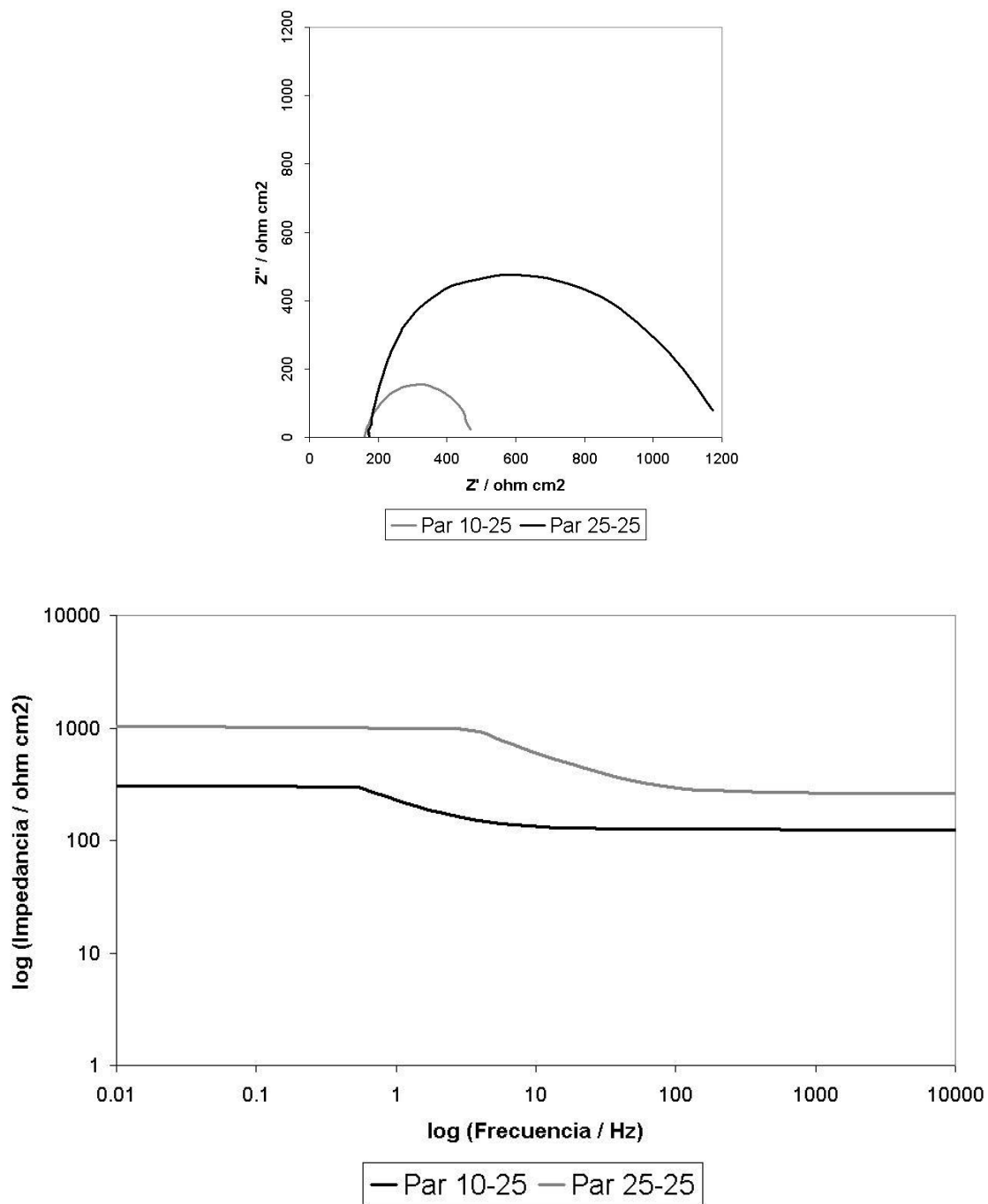


Figura 4.24. Diagramas de Nyquist y de Bode de impedancia para los pares de soldadura 10-25 y 25-25.

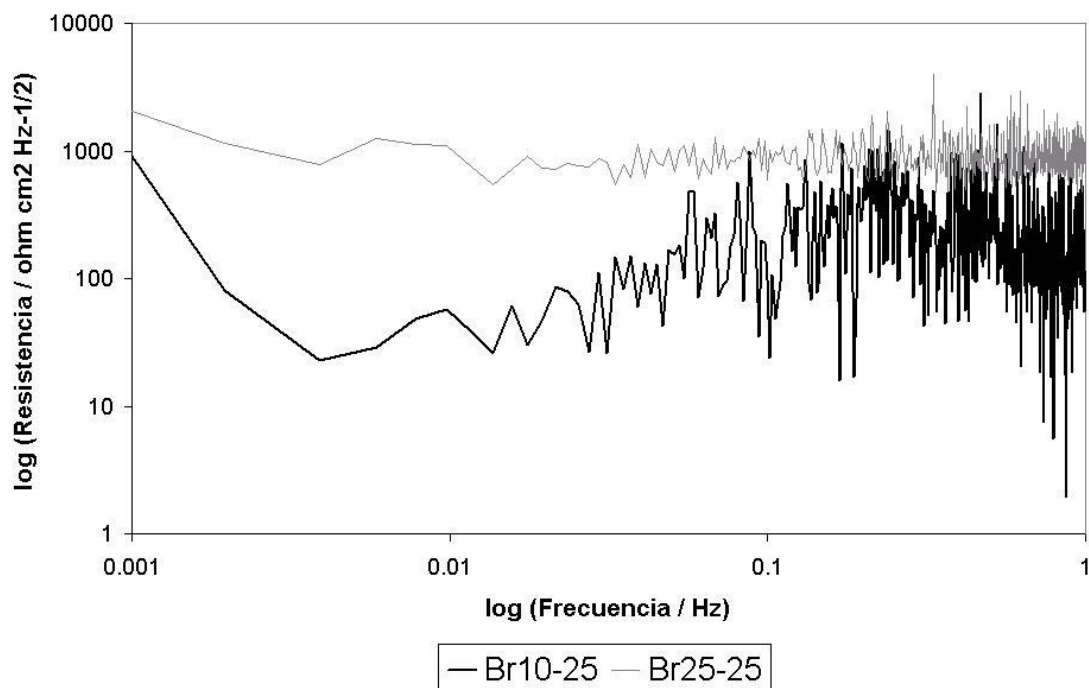


Figura 4.25. Espectro de resistencia para los pares de materiales Br10-25 y Br25-25.

Así mismo, para seguir efectuando un balance equilibrado con los resultados obtenidos por medio de las técnicas utilizadas, nuevamente se realizó una comparación de los parámetros electroquímicos resultantes. Para ello se estimaron valores de resistencia a la polarización (R_p), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y velocidades de corrosión (v_{corr}) de cada uno de los pares de diferentes soldaduras. Dichos valores se presentan en las tablas 4.10, 4.11 y 4.12.

Tabla 4.10. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidas por medio de la técnica de Curvas de Polarización para las soldaduras de dos materiales de bronce con diferente composición de material de aporte.

Material	E_{corr} (V)	R_p (ohms)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mpa)
Br25-25	-99.92	302.16	86.33	39.79
Br10-25	-183.04	30.55	853.8	393.6

Material	E_{pas} (V)	i_{pas} ($\mu A/cm^2$)	E_{pit} (V)	i_{pit} ($\mu A/cm^2$)
Br25-25	-15.06	650.07	141.54	2 023.8
Br10-25	-103.85	8 311.4	-63.82	9 906.8

Tabla 4.11. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidas por medio de la técnica de Impedancia Electroquímica para las soldaduras de dos materiales de bronce con diferente composición de material de aporte.

Soldadura	R_{tc} (ohms)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mpa)
Br25-25	1 079	24.16	11.14
Br10-25	348	74.85	34.51

Tabla 4.12. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidas por medio de la técnica de Ruido Electroquímico para las soldaduras de dos materiales de bronce con diferente composición de material de aporte.

Soldadura	R_n (ohms)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mpa)
Br25-25	2 063	12.64	5.83
Br10-25	908	28.72	13.24

4.4. Caracterización de Pátinas Inducidas sobre Soldaduras de Bronce.

En las figuras 4.26, 4.27, 4.28 y 4.29 se presentan las distintas coloraciones de las pátinas inducidas sobre los materiales de bronce soldados Br1025 y Br2525. La zona de fusión se encuentra a la diestra.

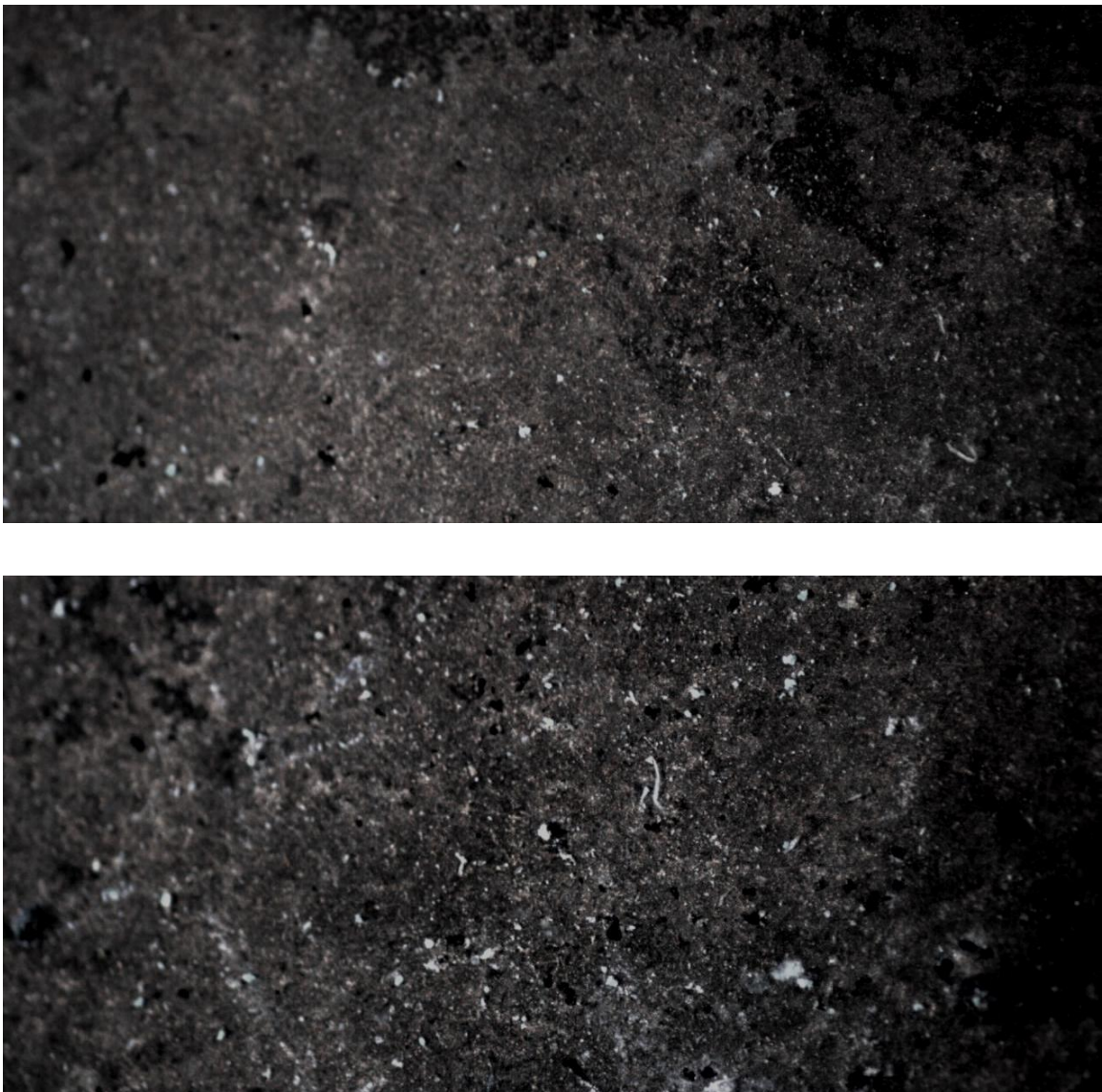


Figura 4.26. Coloraciones de las pátinas artificiales negras sobre Br1025 (arriba) y Br2525 (abajo). Área 0.5 cm².

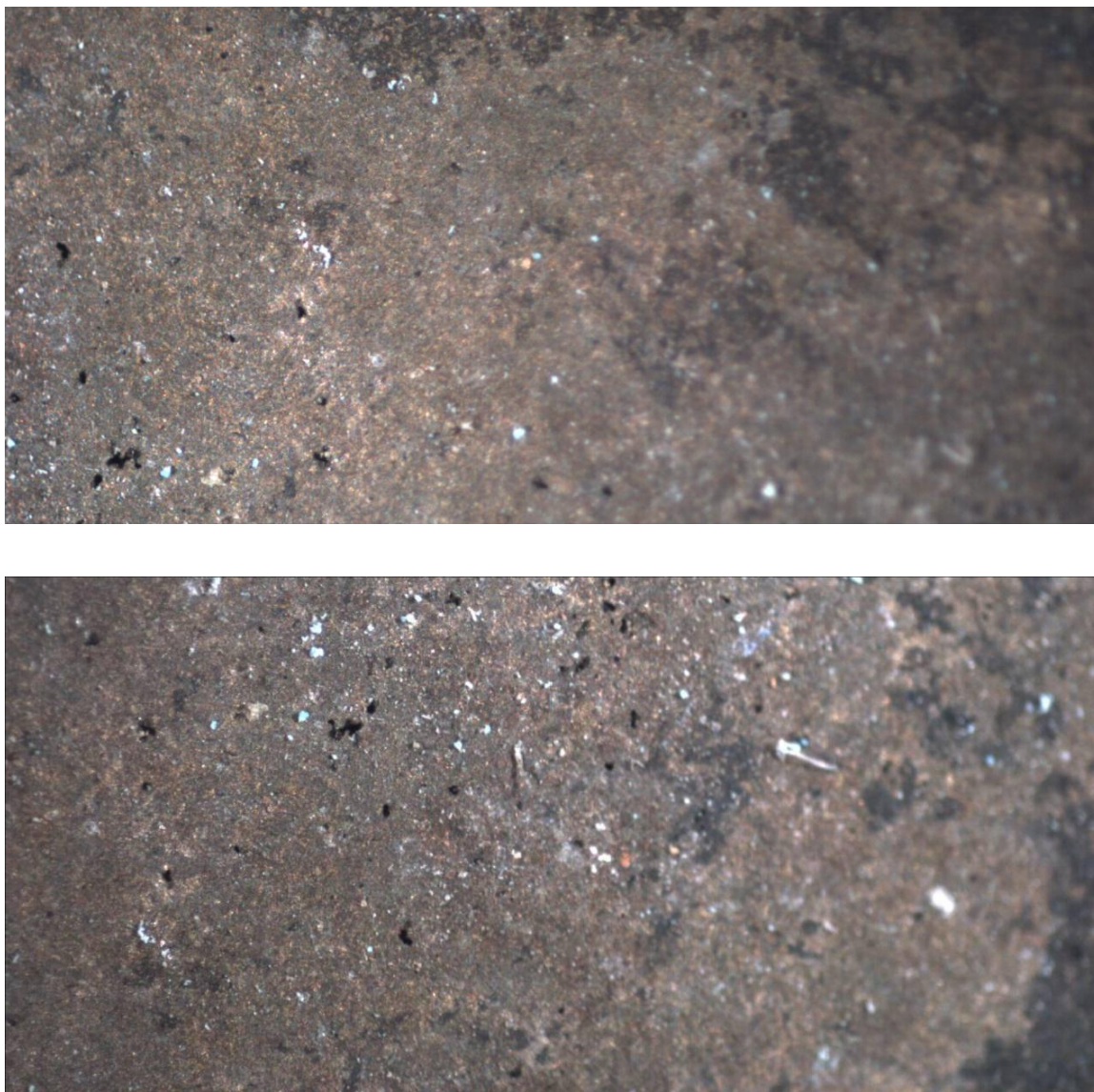


Figura 4.27. Coloraciones de las pátinas artificiales cafés sobre Br1025 (arriba) y Br2525 (abajo). Área 0.5 cm².



Figura 4.28. Coloraciones de las pátinas artificiales azules sobre Br1025 (arriba) y B25r25 (abajo). Área 0.5 cm².

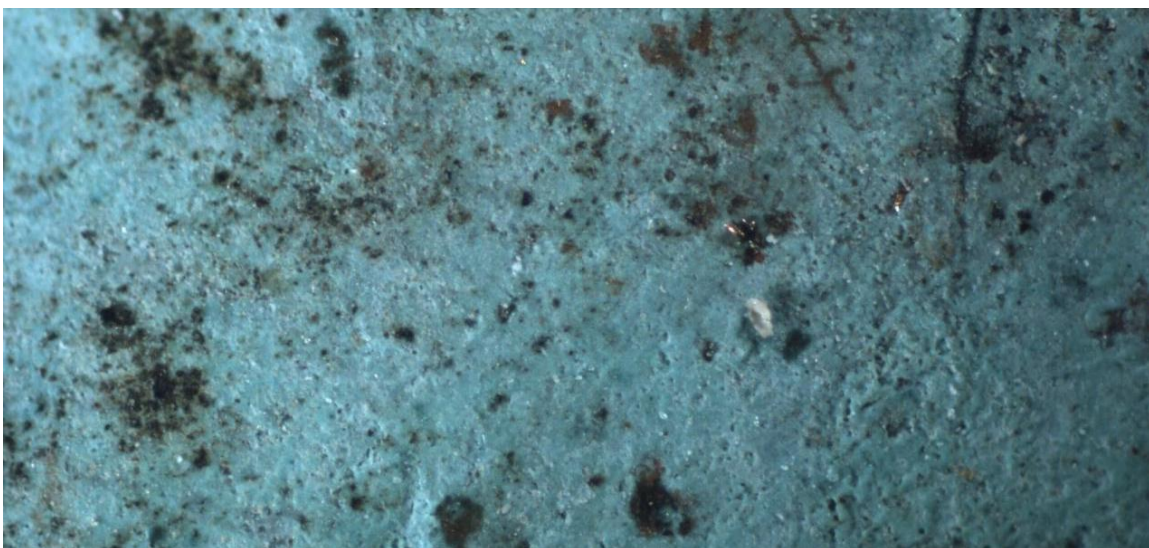
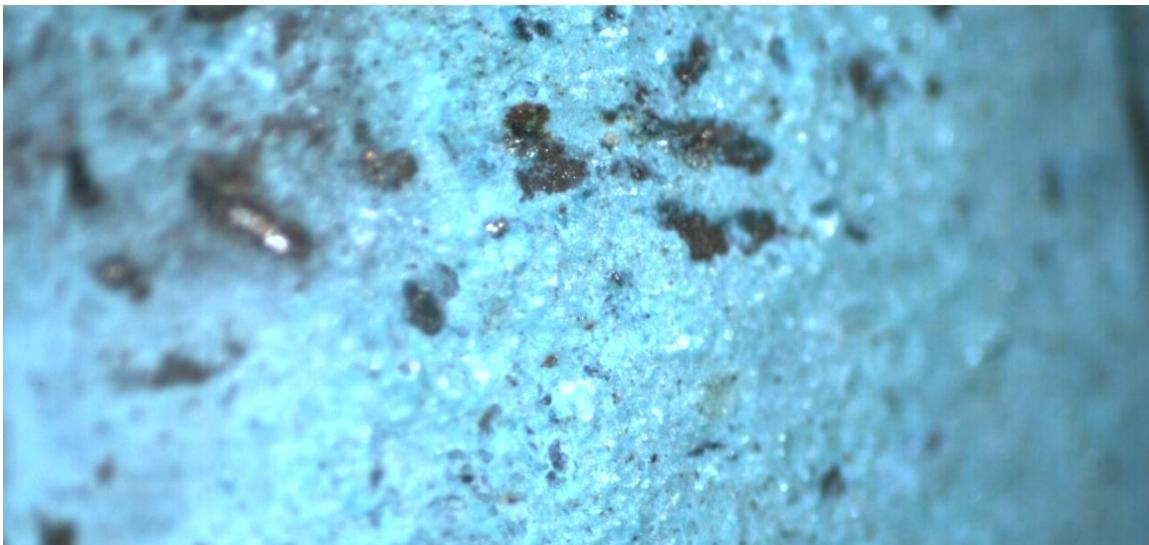


Figura 4.29. Coloraciones de las pátinas artificiales verdes sobre Br1025 (arriba) y Br2525 (abajo). Área 0.5 cm².

Siguiendo el mismo procedimiento de estandarización en la identificación visual de los colores de las pátinas sobre bronce, se volvió a tomar la nomenclatura del Sistema Colorimétrico de Munsell. Dicha determinación se presenta en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13. Nomenclatura correspondiente al Sistema Colorimétrico de Munsell para las diferentes coloraciones de las pátinas inducidas sobre los dos materiales de bronce Br10 y Br25.

Pátina	Br1025	Br2525
Negra	10YR 2/1	10YR 2/1
Café	7.5YR 2/4	10YR 2/4
Azul	10B 4/6	5PB 4/10
Verde	10G 7/8	7.5G 7/6

Al determinar estas denominaciones se puede observar que las pátinas inducidas artificialmente sobre las soldaduras presentan coloraciones muy similares entre sí y a su vez, también presentan una gran semejanza con las pátinas formadas sobre cada uno de los bronce Br10 y Br25. Las pátinas negras son prácticamente las mismas para las dos soldaduras así como para los dos bronce observados con anterioridad. Con esta nomenclatura, también se establece que la luminosidad y la saturación de las pátinas sobre las soldaduras disminuyen con respecto a las pátinas sobre los bronce que no han sido afectados por la unión metálica. Pero también se observa que la pátina verde sobre Br25 y sobre la soldadura Br2525, es la única que reproduce el mismo color en ambos casos.

En la tabla 4.14 se presentan los resultados de los dos análisis de productos de corrosión realizados para cada una de las pátinas inducidas sobre los materiales soldados. Al igual que en la evaluación anterior de pátinas, el primero es una evaluación semicuantitativa realizada con el EDX del SEM mientras que el segundo es una determinación de compuestos cristalográficos obtenida por medio de la técnica de difracción de rayos X. Todos los compuestos presentes en esta sección del desarrollo experimental se encontraron en las pátinas anteriormente realizadas y estudiadas con excepción de la Atacamita $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$ y la Diaboleita $\text{Pb}_2\text{CuCl}_2(\text{OH})_4$ en la pátina azul del par Br1025.

La atacamita es un mineral de cobre clasificado en el grupo de los halgenuros cuya nomenclatura química es hidroxicloruro de cobre o trihidróxido de cloruro de dicobre (IUPAC). Este compuesto se ha encontrado en los productos de corrosión de artefactos antiguos de bronce y cobre. Su formación es a partir de la oxidación de la pátina superficial en climas áridos secos. Por otro lado, la diaboleita también es un mineral halogenuro que se encuentra en minerales de cobre y plomo que han sido expuestos al agua de mar.

Tabla 4.14. Elementos y compuestos presentes en las pátinas artificiales producidas sobre las superficies de bronce.

	EDX	DRX	EDX	DRX
<i>Pátina</i>	<i>Br1025</i>	<i>Br1025</i>	<i>Br2525</i>	<i>Br2525</i>
Negra	Cu O S	Cu ₂ O CuO Cu ₂ S	Cu O S	Cu ₂ O CuO Cu ₂ S
Café	Cu O S N	Cu ₂ O CuO Cu ₂ S β-Cu(NO ₃) ₂	Cu O S H N	Cu ₂ O CuO Cu ₂ S β-Cu(NO ₃) ₂ Cu ₂ (NO ₃)OH ₃
Azul	Cu O S Cl Sn Pb	Cu ₂ O CuO Cu ₂ S CuCl CuCl ₂ Cu₂(OH)₃Cl CuSO ₄ SnO ₂ Pb₂CuCl₂(OH)₄	Cu O S Cl Sn	Cu ₂ O CuO Cu ₂ S CuCl CuCl ₂ CuSO ₄ SnO ₂
Verde	Cu O H S Cl Sn	Cu ₂ O CuSO ₄ Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ CuCl ₂ Cu ₃ SO ₄ (OH) ₄ SnO ₂	Cu O H S Cl Sn	Cu ₂ O CuSO ₄ Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ CuCl ₂ Cu ₃ SO ₄ (OH) ₄ Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ ·6H ₂ O SnO ₂

Nomenclatura de los compuestos de cobre como minerales

 CuO **Tenorita**

 Cu₂O **Cuprita**

 Cu₂S **Calcosina**

 CuCl₂ **Eriocalcita**

 CuCl **Nantoquita**

 CuSO₄ **Calcantita**

 SnO₂ **Casiterita**

 Cu₂(OH)₃Cl **Atacamita**

 Cu₂(NO₃)OH₃ **Gerhardtita**

 Cu₄SO₄(OH)₆·6H₂O **Posnjakita**

 Cu₃SO₄(OH)₄ **Antlerita**

 Cu₄SO₄(OH)₆ **Brocantita**

 Pb₂CuCl₂(OH)₄ **Diaboleita**

Al percatarse de la manifestación de los nuevos compuestos de cloro en las pátinas formadas, se realizó un mapeo de este elemento con la técnica de EDS con la finalidad de establecer con mayor fundamento su presencia. Ya que se sabe que bajo ciertas condiciones se puede producir la llamada “enfermedad del bronce” cuando se presentan compuestos clorados en los productos de corrosión de esta aleación, se puso una especial atención sobre esta pátina. En la figura 4.30 se presenta el mapa de rayos X para conocer gráficamente la distribución del cloro en la superficie patinada. Claramente se puede observar que la presencia de atacamita y diableita aumenta considerablemente la presencia de cloro sobre la superficie patinada en azul del par Br1025.

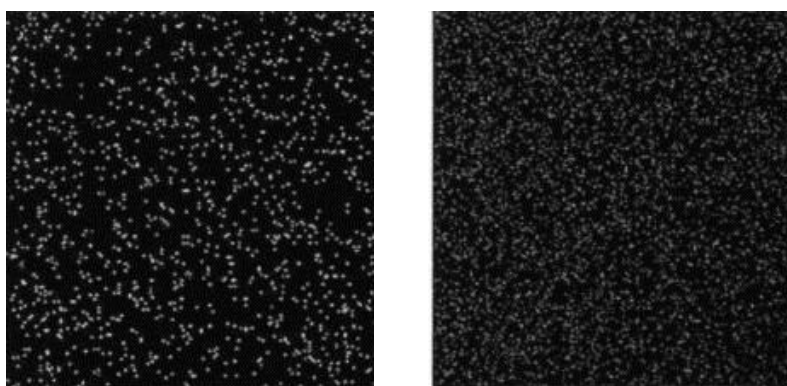


Figura 4.30. Mapa de rayos X obtenida por EDS para el elemento de cloro en las pátinas azules en Br2525 (izquierda) y Br1025 (derecha).

En las Figuras 4.31 y 4.32 se presentan las ramas anódicas de las curvas de polarización realizadas sobre las superficies patinadas artificialmente para ambos pares de soldaduras Br1025 y Br2525. En ambas figuras se puede observar que las pátinas con coloraciones verdes presentan un comportamiento electroquímico muy similar entre ellas con un amplio rango de zona de pasivación. Dicho comportamiento con la presencia de un rango de pasivación de aproximadamente 400 mV se observa de igual manera en las pátinas verdes sobre los materiales de bronce Br25 y Br10. También se establece un cambio considerable en el comportamiento de las otras tres pátinas. Las pátinas negras ya no presentar ninguna zona de pasivación para ambas soldaduras, mientras que las pátinas cafés disminuyen esta zona al grado de casi no presentarse para el par Br1025. Por otro lado, la pátina azul del par Br1025 que contiene los compuestos de oxiclورو de cobre $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$ y de diaboleta $\text{Pb}_2\text{CuCl}_2(\text{OH})_4$ resultó con un comportamiento fuera de lo esperado al reducir fuertemente su zona de pasivación al grado de comportarse de manera similar a una pátina café. Es decir, la presencia de este compuesto hace que la pátina azul tenga un efecto menos protector del material base.

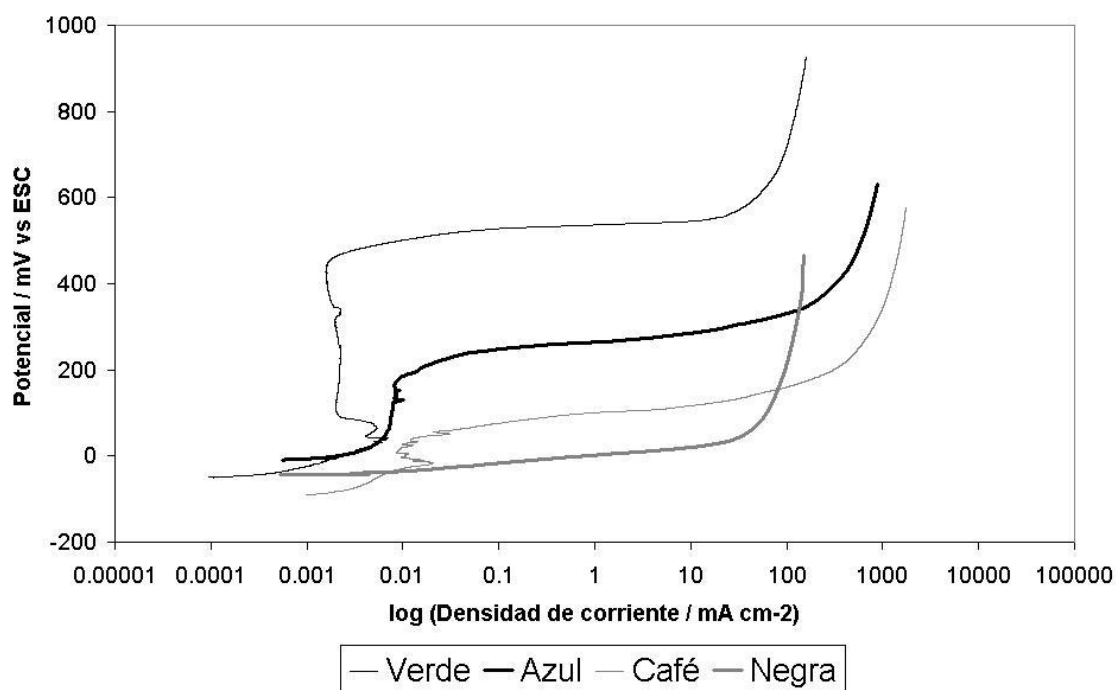


Figura 4.31. Ramas anódicas de las curvas de polarización potenciodinámicas realizadas sobre las superficies patinadas del par soldado Br2525.

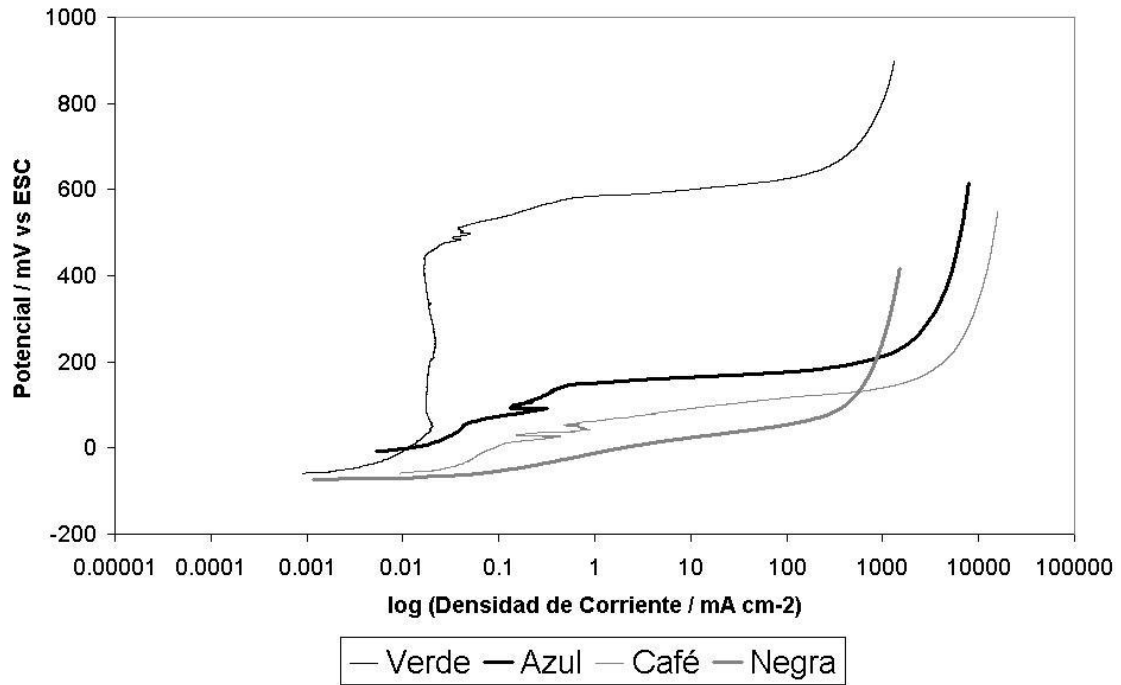


Figura 4.32. Ramas anódicas de las curvas de polarización potenciodinámicas realizadas sobre las superficies patinadas del par soldado Br1025.

En la figura 4.33 se muestran los diagramas de Nyquist para las cuatro diferentes pátinas artificiales realizadas sobre el material de bronce soldado para el par Br1025. En dichos diagramas se observa que la pátina verde es la que sigue mostrando un comportamiento similar al de las pátinas verdes realizadas sobre los materiales de bronce Br10 y Br25. De igual manera, se observa que la pátina azul que es la que contiene a los compuestos clorados de atacamita y diableita, tiene un comportamiento similar al de la pátina café, perdiendo con ello la capacidad protectora que se observa en las otras pátinas azules estudiadas.

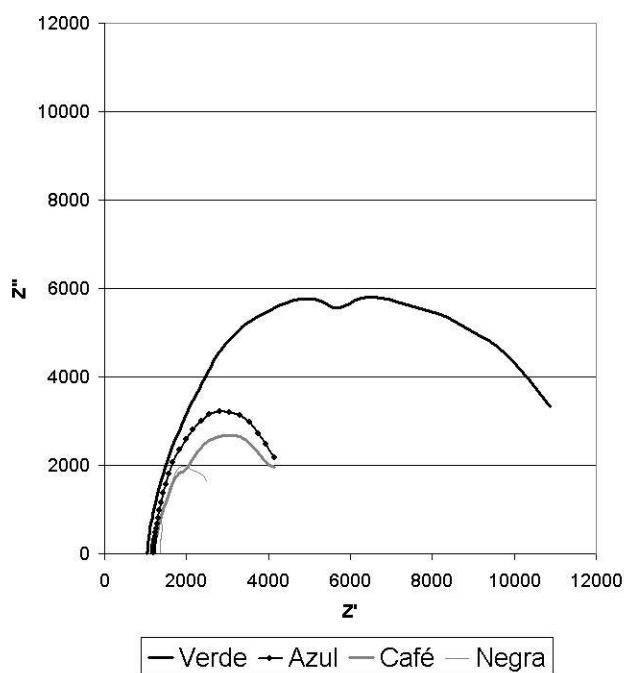


Figura 4.33. Diagramas de Nyquist para las cuatro diferentes pátinas sobre el material soldado en el par Br1025.

Al igual que en las secciones anteriores, se obtuvieron los parámetros electroquímicos para las pátinas formadas sobre las soldaduras y éstos se presentan en las tablas 4.15, 4.16 y 4.17. No se establecieron valores para los comportamientos donde no se presentaron con claridad zonas de pasivación.

Tabla 4.15. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidas por medio de la técnica de Curvas de Polarización para los dos pares de materiales de bronce soldados Br2525 y Br1025.

Pátinas Br2525	E_{pas} (V)	i_{pas} ($\mu A/cm^2$)	E_{pit} (V)	i_{pit} ($\mu A/cm^2$)
Verde	101.31	2.03	458.42	1.82
Azul	53.20	6.75	180.45	9.28
Café	14.22	9.14	43.46	14.87
Negra	-	-	-	-

Pátinas Br1025	E_{pas} (V)	i_{pas} ($\mu A/cm^2$)	E_{pit} (V)	i_{pit} ($\mu A/cm^2$)
Verde	86.15	17.52	454.80	18.99
Azul	99.74	150.10	136.35	396.62
Café	-	-	-	-
Negra	-	-	-	-

Tabla 4.16. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidas por medio de la técnica de Impedancia Electroquímica para los dos pares de materiales de bronce soldados Br2525 y Br1025.

Pátinas Br2525	R_p (ohms)	i_{corr} (μA/cm²)	V_{corr} (mpa)
Verde	12 129	2.15	0.99
Azul	9 242	2.82	1.30
Café	4 215	6.18	2.84
Negra	1 987	13.12	6.05

Pátinas Br1025	R_p (ohms)	i_{corr} (μA/cm²)	V_{corr} (mpa)
Verde	11 323	2.30	1.06
Azul	4 699	5.55	2.55
Café	3 094	8.43	3.89
Negra	1 888	13.81	6.36

Tabla 4.17. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidas por medio de la técnica de Ruido Electroquímico para los dos pares de materiales de bronce soldados Br2525 y Br1025.

Pátinas Br2525	R_n (ohms)	i_{corr} (μA/cm²)	V_{corr} (mpa)
Verde	38 792	0.67	0.31
Azul	29 330	0.88	0.41
Café	6 362	4.09	1.89
Negra	4 049	6.44	2.97

Pátinas Br1025	R_n (ohms)	i_{corr} (μA/cm²)	V_{corr} (mpa)
Verde	21 474	1.21	0.56
Azul	6 718	3.88	1.79
Café	4 190	6.22	2.87
Negra	3 198	8.15	3.75

4.5. Comparación de Parámetros Electroquímicos.

Como uno de los objetivos de este proyecto de investigación es la determinación del comportamiento electroquímico de las diferentes soldaduras realizadas, se realizó una comparación de las curvas de polarización para cuantificar los cambios en la respuesta cuando existe dicha unión metálica. La figura 4.34 muestra los resultados obtenidos para los materiales Br10, Br25 y las respectivas soldaduras de los pares Br1025 y Br2525. En ella se puede observar que ambas soldaduras producen potenciales de corrosión más activos así como densidades de corriente de corrosión mayores que los materiales que no presentan dicha unión metálica.

Tomando en consideración como base el material Br25, que es el de composición similar al de las campanas bajo estudio, se observa que el potencial de corrosión es más negativo con respecto al del material con menor contenido de estaño Br10. En primera instancia, esto indicaría que el primer material tiene una mayor tendencia a reaccionar en el medio, pero en realidad a su vez presenta una velocidad de corrosión 2.8 veces menor. Esto se debe a que el material reacciona para formar productos de corrosión estables que ayudan a protegerlo del medio circundante.

Por otro lado, al analizar los valores para los pares de soldaduras, se observa que cuando el Br25 se suelda con material de su misma composición su potencial de corrosión se hace más activo y la velocidad de corrosión aumenta al doble. Pero además, el resultado de realizar una soldadura con un material de diferente composición química, desemboca en una velocidad de corrosión de casi 10 veces mayor. Estas observaciones claramente indican la formación de un par galvánico formado por las diferencias microestructurales y de composición química presentes en la unión metálica.

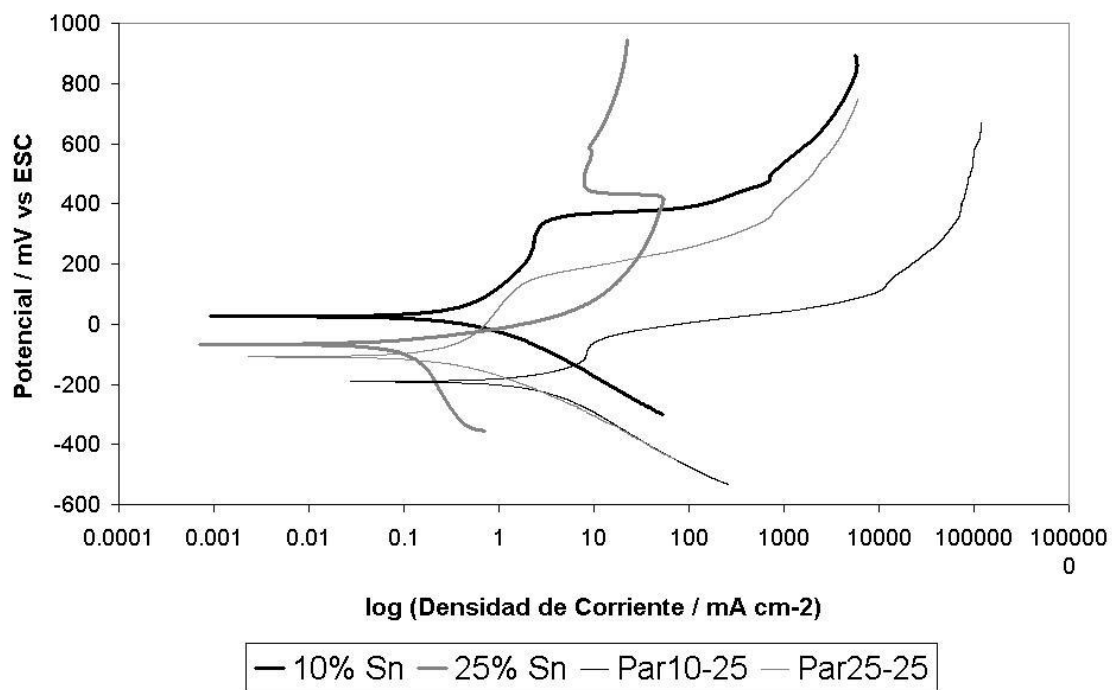


Figura 4.34. Curvas de polarización potenciodinámicas para Br10, Br25 y los materiales soldados Br1025 y Br2525.

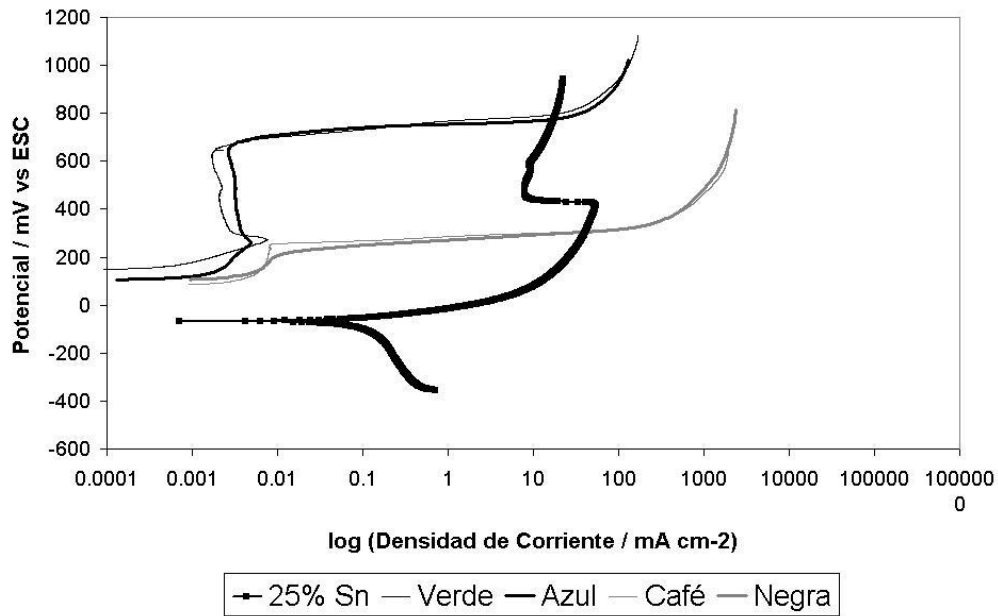


Figura 4.35. Curva de polarización potenciodinámica para Br25 y las diferentes pátinas formadas en su superficie.

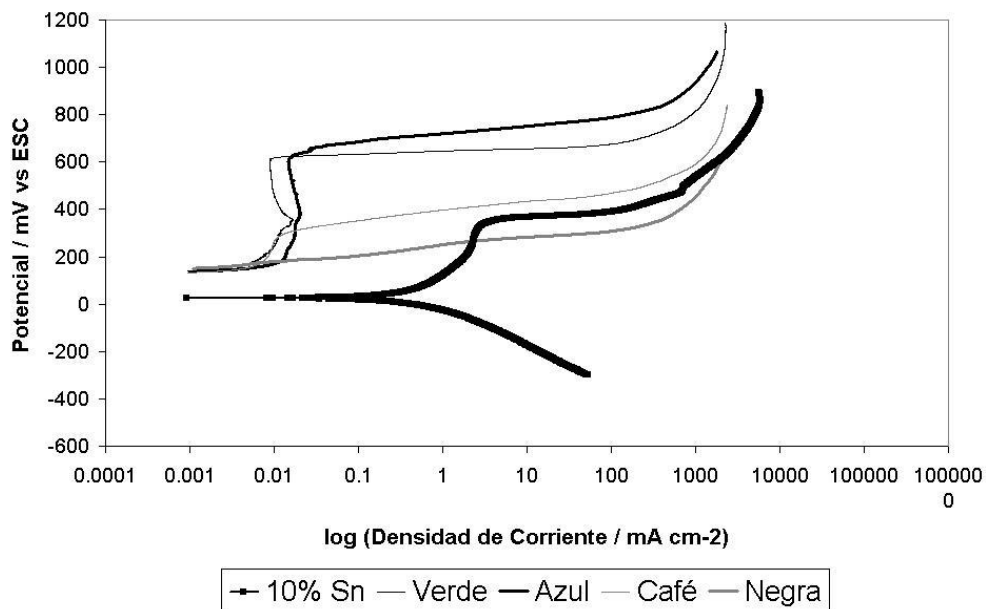


Figura 4.36. Curva de polarización potenciodinámica para Br10 y las diferentes pátinas formadas en su superficie.

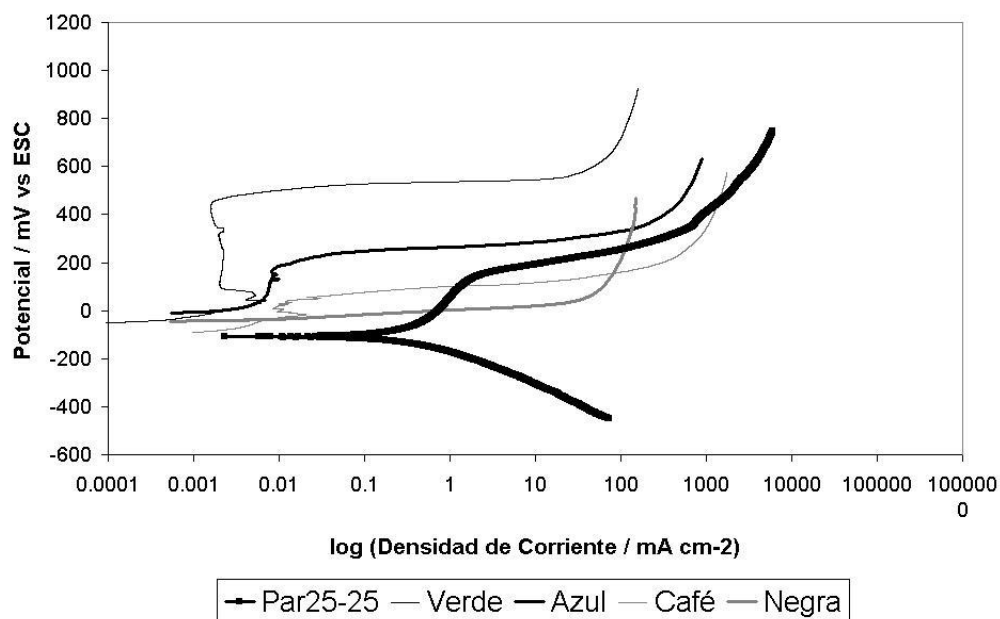


Figura 4.37. Curva de polarización potenciodinámica para la soldadura Br2525 y las diferentes pátinas formadas en su superficie.

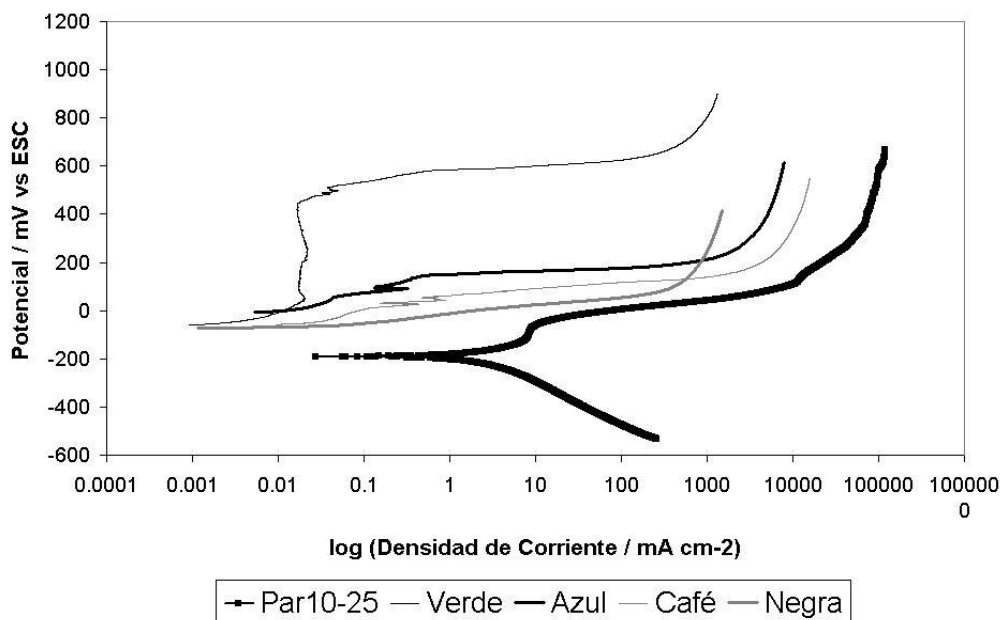


Figura 4.38. Curva de polarización potenciodinámica para la soldadura Br1025 y las diferentes pátinas formadas en su superficie.

En las figuras 4.35, 4.36, 4.37 y 4.38 se presentan las curvas de polarización potenciodinámicas para cada uno de los materiales de bronce Br10 y Br25, así como para los pares de soldaduras Br1025 y Br2525. De igual manera se adjuntan las ramas anódicas de cada una de las pátinas realizadas sobre las cuatro superficies de los materiales arriba mencionados. De manera general, en todos los casos se observa que las pátinas desarrollan potenciales de corrosión menos activos que sus correspondientes superficies desnudas. Así mismo, también se observa que aquellas que desarrollan zonas de pasivación, éstas lo hacen con densidades de corriente mucho menores, en especial las de color verde que son las que presentan una mayor capacidad protectora hacia la corrosión. Estas últimas pátinas son las que se consideran en esta sección como punto de comparación con respecto a las aleaciones sin capas protectoras.

Con respecto al Br25, los potenciales de sus pátinas se acrecentan en promedio 220 mV positivamente y al mismo tiempo sus densidades de corriente de pasivación son cinco mil veces menores. Las pátinas del Br10 aumentan positivamente su potencial de corrosión 100 mV en promedio y las densidades de corriente de pasivación disminuyen alrededor de 300 veces.

El comportamiento de la velocidad de corrosión obtenido por medio de impedancia tiene la misma tendencia que el obtenido por ruido electroquímico. Los valores de las superficies patinadas siempre resultan menores con respecto a las superficies desnudas. Se puede establecer que el bronce con mayor contenido de estaño se corroe menos que el bronce con menor cantidad de este aleante. Las soldaduras de bronce que utilizan material de aporte con diferente composición química entre sí tienen una menor resistencia a los procesos de corrosión que aquellas que usan material de aporte de igual contenido de estaño. También se puede establecer claramente que las pátinas verdes y azules son generalmente más protectoras que las cafés y negras. El único

resultado irregular fue el caso de la pátina azul sobre la soldadura Br1025, que tuvo un comportamiento más parecido a una pátina café. Claro está que también fue la única pátina que presentó dos compuestos químicos que no se encontraron en los demás productos de corrosión. Estos argumentos se deducen de las figuras 4.39 y 4.40 que se presentan a continuación.

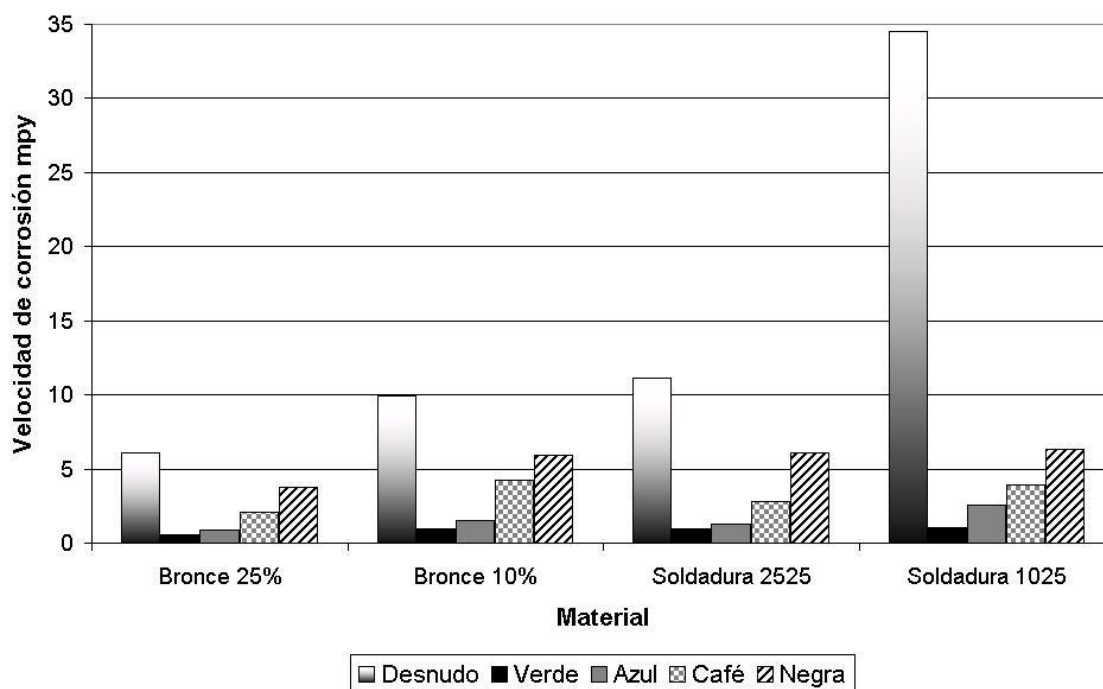


Figura 4.39. Comparación de las velocidades de corrosión obtenidas por Impedancia Electroquímica para todas las superficies estudiadas.

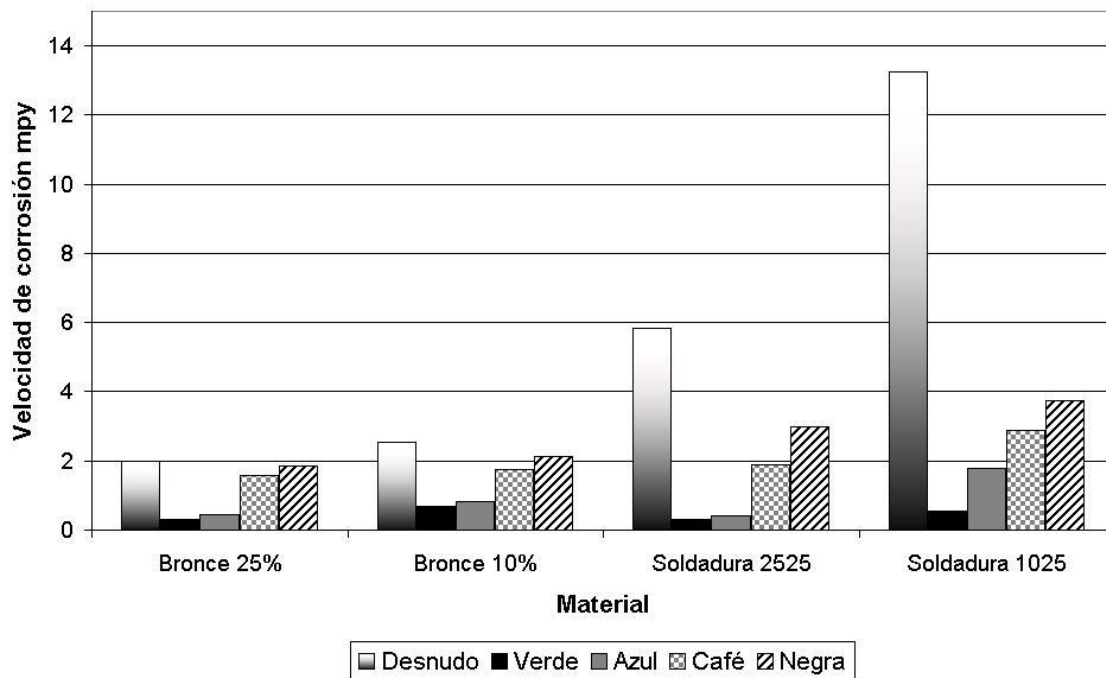


Figura 4.40. Comparación de las velocidades de corrosión obtenidas por Ruido Electroquímico para todas las superficies estudiadas.

4.6. Análisis de Bronce Histórico y Pátinas Artificiales.

4.6.1. Caracterización de Bronce de Campana Decimonónica.

Con la finalidad de evaluar la puesta en práctica de la formación de pátinas artificiales sobre materiales históricos, se estableció producir dos diferentes pátinas sobre el bronce de la campana A (ver anexo II). La elección de la aleación de esta campana se basó en el hecho de que ella es la que presenta un mayor deterioro de las dos que presentan una grieta en el telar. En la figura 4.41 se presenta las microestructura del bronce de la Campana A cuyo contenido de estaño es 25%.

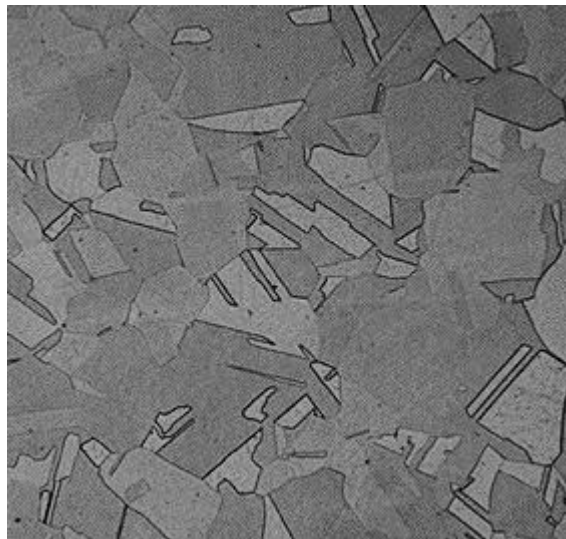


Figura 4.41. Metalografía del bronce de la Campana A. Microscopio Óptico. 100X.

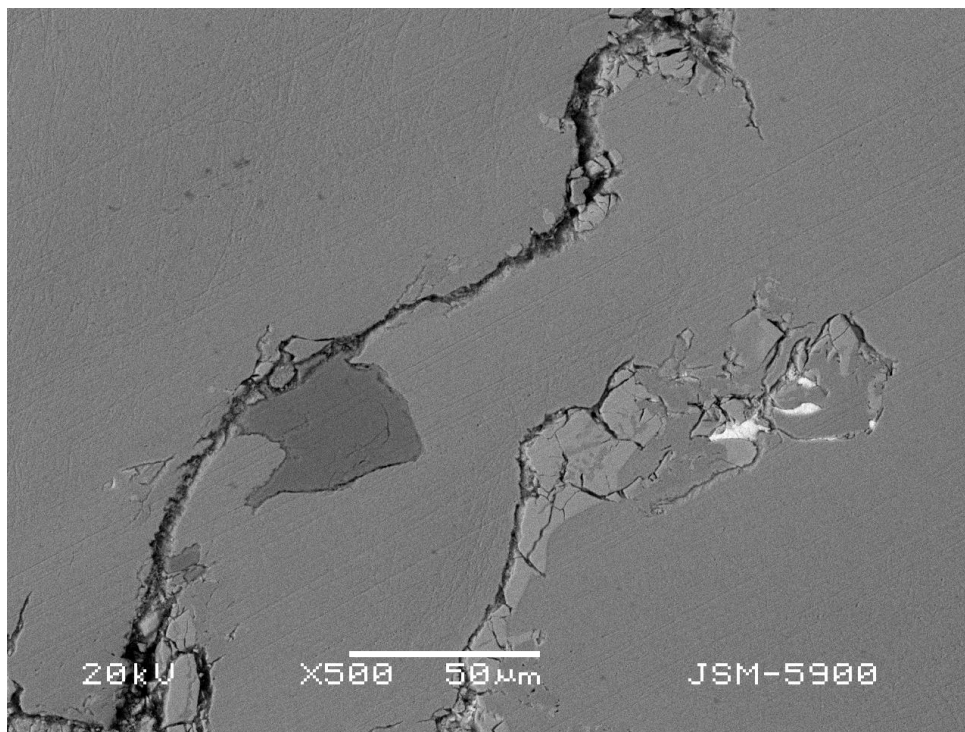


Figura 4.42. Micrografía del bronce de la Campana A obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido. 500X

En la figura anterior se puede observar que la microestructura del bronce de la campana A está formada por granos grandes de solución sólida (α). El Microanálisis de Rayos X por dispersión de energías mostró ciertos núcleos con concentración de estaño mayor, pero de condición general la concentración promedio es de 25% de estaño.

En la figura 4.43 se presenta la comparación de las Curvas de Polarización Potenciodinámicas realizadas para los dos materiales de bronce analizados así como para el bronce de la Campana A. Se puede observar claramente que el bronce de la campana presenta una zona de pasivación muy grande, aproximadamente 975 mV, con una densidad de corriente en promedio de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Estos últimos valores indican que dicho material tiene una alta resistencia a la corrosión en comparación de los otros bronce a pesar de compartir similitudes tanto en microestructura en ambos bronce, como en contenido de estaño (Br25).

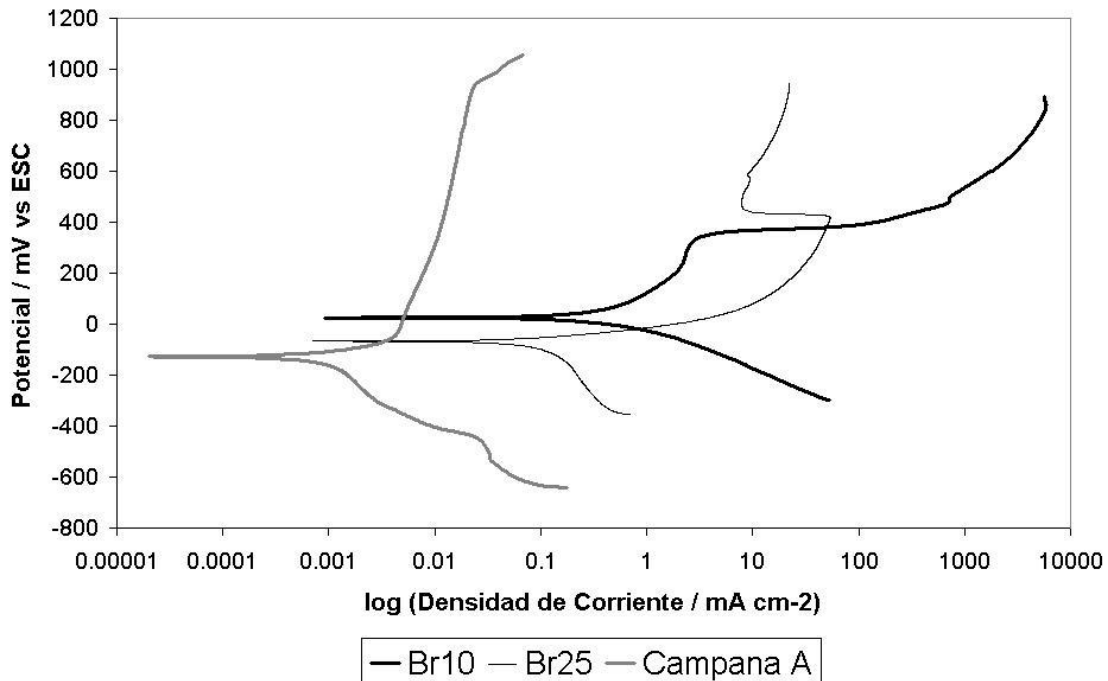


Figura 4.43. Curvas de polarización potenciodinámicas para Br10, Br25 y Bronce de la Campana A.

En la figura 4.44 se presentan los diagramas de Bode obtenidos con la técnica de Impedancia Electroquímica para comparar al bronce de la Campana A con los bronce Br10 y Br25. Para los tres materiales se observan comportamientos similares consistentes en mesetas iniciales a altas frecuencias, un cambio de pendiente y mesetas finales a bajas frecuencias, teniendo el bronce de la campana un valor mayor de Impedancia total.

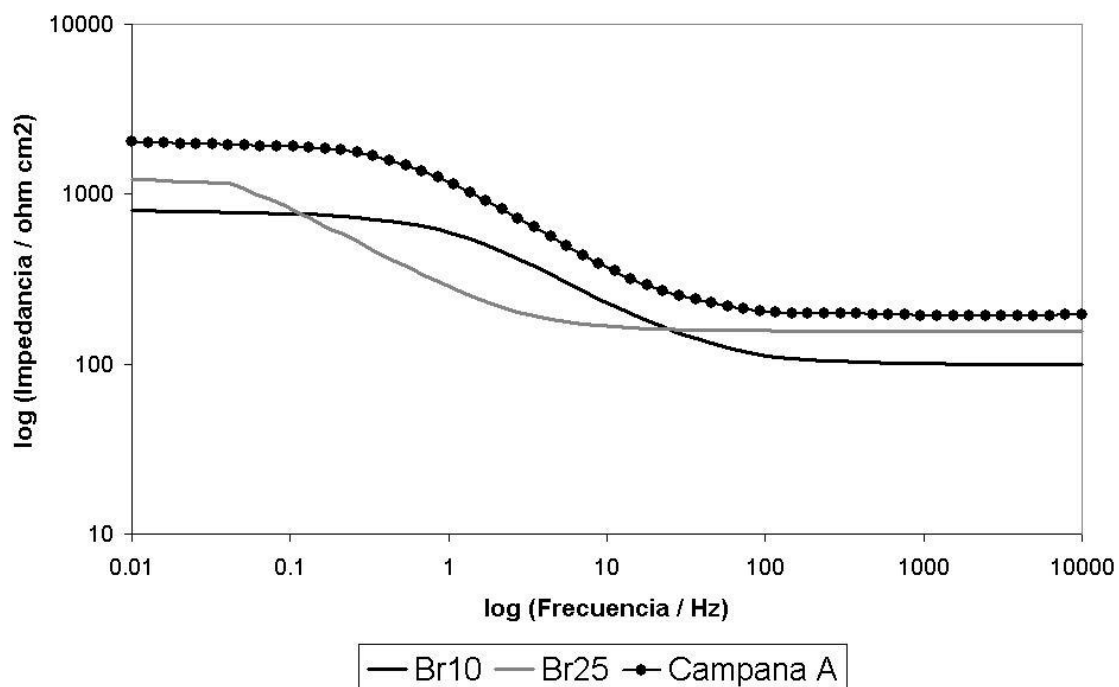


Figura 4.44. Comparación de los diagramas de Bode de impedancia para los bronce de la Campana A y los materiales Br10 y Br25.

Como resultado de la aplicación de la técnica de Ruido Electroquímico, en la figura 4.45 se muestra el espectro de la resistencia del bronce de la campana en comparación con los dos materiales de bronce. Se puede observar nuevamente que el bronce de la campana es la que presenta un mayor valor de resistencia con respecto los otros dos bronce, además de que las oscilaciones son de menor amplitud. Estas condiciones hacen que este bronce tenga como resultado una mayor resistencia a los procesos de corrosión.

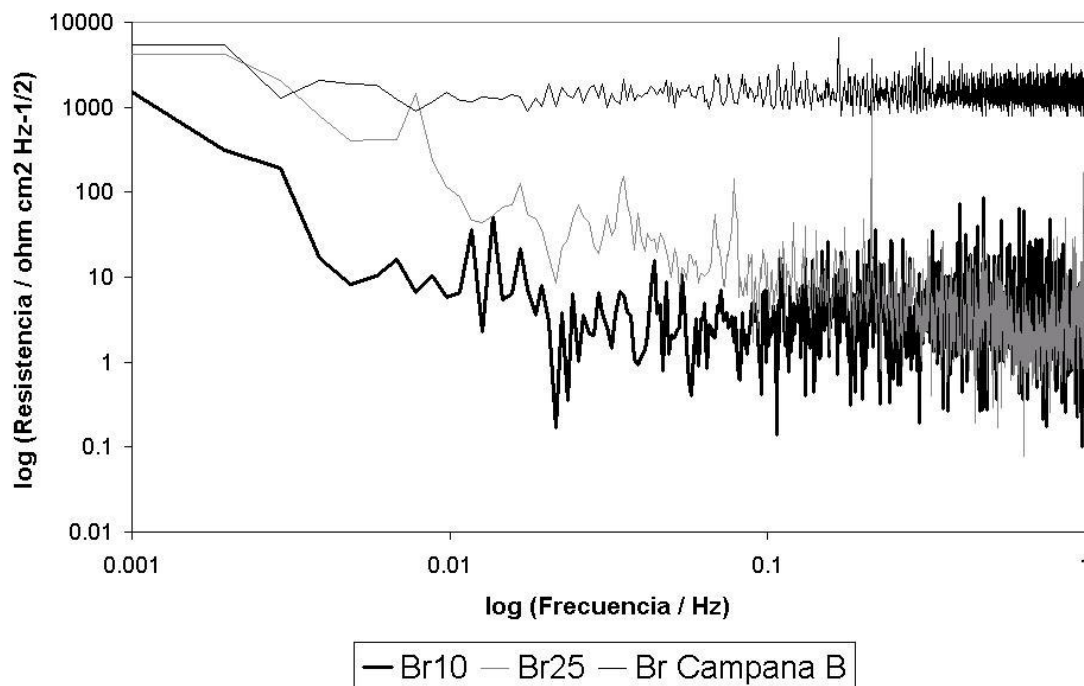


Figura 4.45. Espectro de resistencia para el bronce de la Campana A y los materiales Br10 y Br25.

Los valores de resistencia a la polarización (R_p), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y velocidades de corrosión (v_{corr}) para el bronce de la Campana A se presentan en las tablas 4.18, 4.19 y 4.20 y a su vez se les compara con las otras dos aleaciones de bronce.

Tabla 4.18. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidos por medio de la técnica de Curvas de Polarización para el bronce de la Campana A y las dos aleaciones de bronce Br25 y Br10.

Material	E_{corr} (V)	R_p (ohms)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mpa)
Bronce Campana A	-110.56	15 542.87	2.51	1.15
Bronce 25%	-61.45	493.65	42.21	19.45
Bronce 10%	29.81	129.82	119.30	54.98

Material	E_{pas} (V)	i_{pas} ($\mu A/cm^2$)	E_{pit} (V)	i_{pit} ($\mu A/cm^2$)
Bronce Campana A	-27.99	4.55	948.52	25.50
Bronce 25%	462.63	7 935.12	943.69	22 284.25
Bronce 10%	285.30	2 377.21	339.61	3 106.62

Tabla 4.19. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidos por medio de la técnica de Impedancia Electroquímica para el bronce de la Campana A y las dos aleaciones de bronce Br25 y Br10.

Material	R_{tc} (ohms)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mpa)
Bronce Campana A	3 648.39	7.15	3.29
Bronce 25%	1 571.45	13.25	6.10
Bronce 10%	717.22	21.60	9.96

Tabla 4.20. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidos por medio de la técnica de Ruido Electroquímico para el bronce de la Campana A y las dos aleaciones de bronce Br25 y Br10.

Material	Rn (ohms)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mpa)
Bronce Campana A	11 675.38	2.23	1.03
Bronce 25%	4 834.86	4.31	1.98
Bronce 10%	2 802.13	5.53	2.54

4.6.2. Caracterización de Pátinas Artificiales sobre Bronce de Campana Decimonónica.

Las dos coloraciones de las pátinas artificiales que se eligieron para inducir las sobre el bronce del material histórico fueron la verde y la café. Dicha elección fue establecida al considerar que ellas son las que mayoritariamente se encuentran presentes en las pátinas naturales de las campanas de la torre de la Catedral de Cuernavaca. Además, cada una de ellas tuvo un mayor valor de capacidad protectora comparándolas con sus respectivos pares de tonos colorimétricos que son las pátinas azules y negras.

En la figura 4.46 se muestran las Curvas de Polarización Potenciodinámicas realizadas para las pátinas verde y café sobre el bronce histórico. En este material, ambas pátinas presentan una zona de pasivación, siendo de mayor valor la generada por la pátina verde. Para poder realizar una correlación de este comportamiento electroquímico con el obtenido en las pátinas verdes y cafés sobre los materiales Br10 y Br25, se hace una comparación en las figuras 4.47 y 4.48.

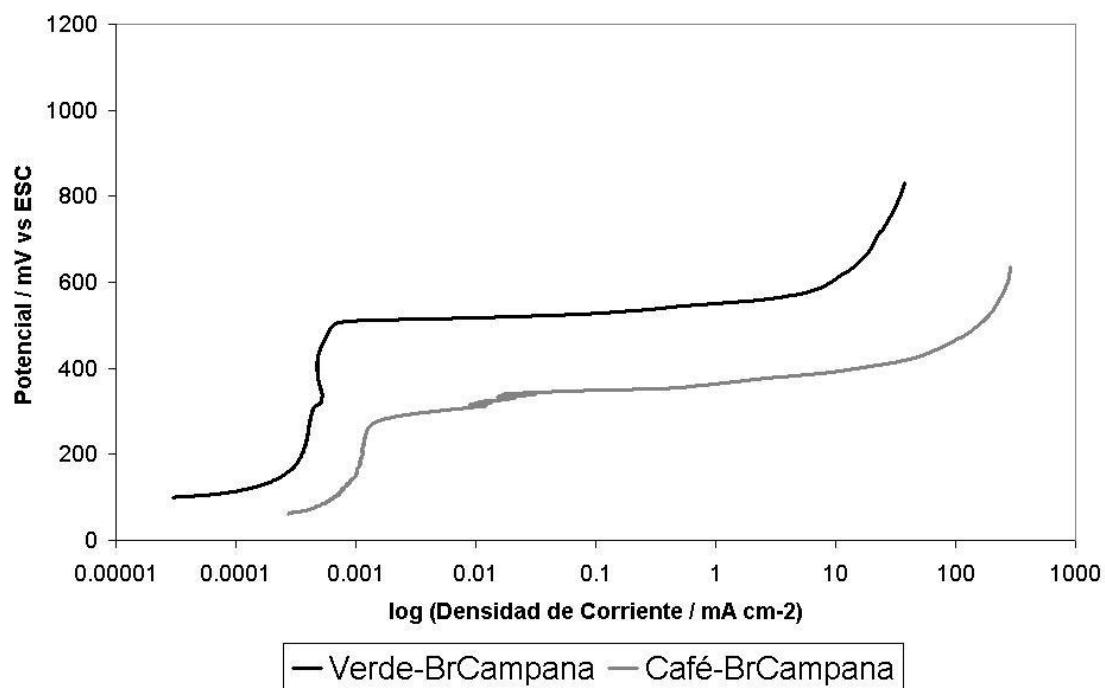


Figura 4.46. Ramas anódicas de las curvas de polarización potenciodinámicas para las pátinas verde y café producidas sobre el material histórico

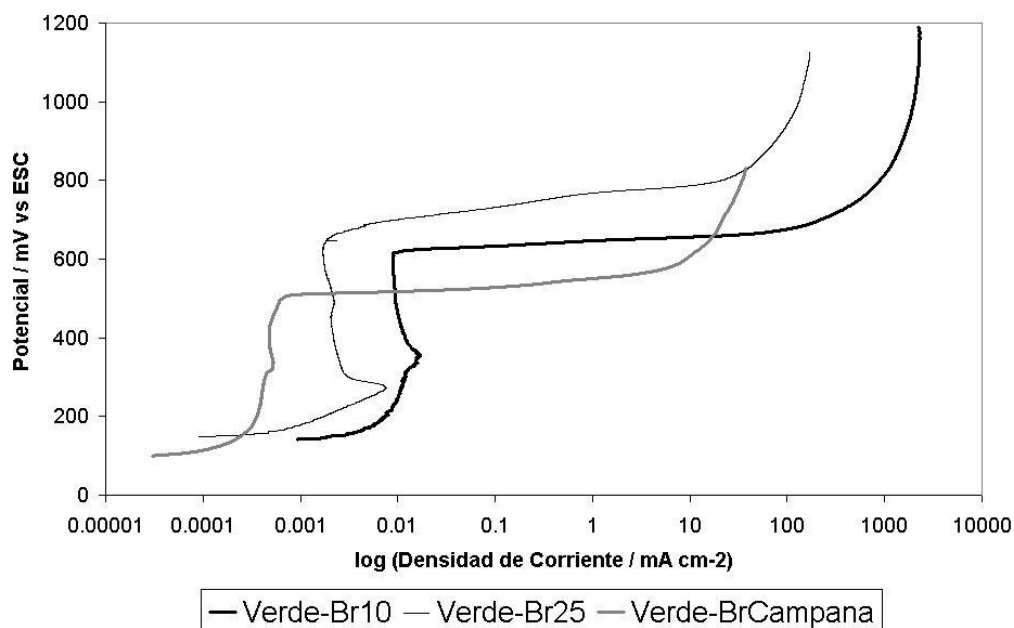


Figura 4.47. Comparación de las curvas de polarización potenciodinámicas para las pátinas verdes en el material histórico, Br10 y Br25.

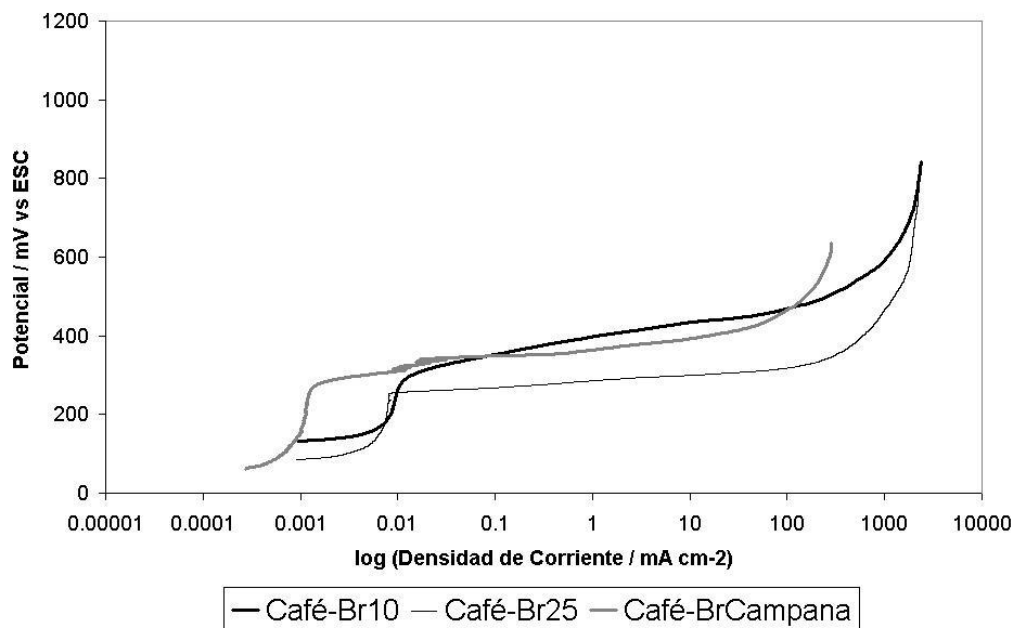


Figura 4.48. Comparación de las curvas de polarización potenciodinámicas para las pátinas café en el material histórico, Br10 y Br25.

En las figuras 4.49 y 4.50 se presentan las comparaciones de los diagramas de Bode para las pátinas verdes y cafés producidas sobre el bronce de la Campana A y los bronce Br10 y Br25. Para los tres materiales se observan comportamientos similares consistentes en mesetas iniciales a altas frecuencias, dos cambios de pendiente y mesetas finales a bajas frecuencias, teniendo ambas pátinas del bronce de la campana mayores valores de Impedancia total.

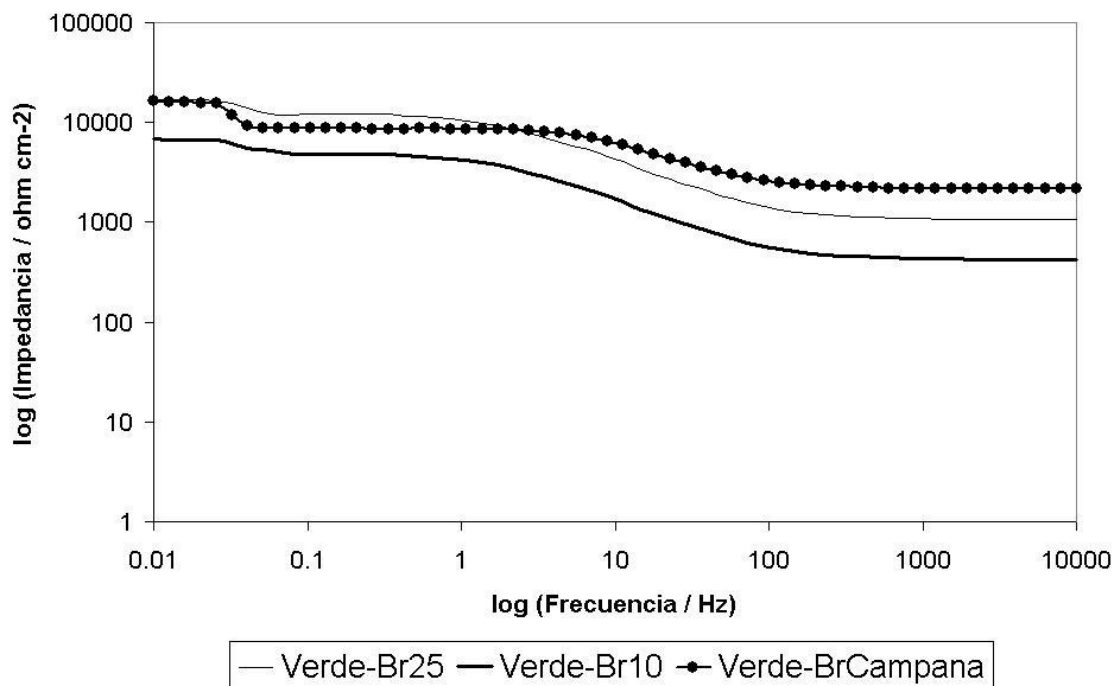


Figura 4.49. Comparación de los diagramas de Bode de impedancia para las pátinas verdes producidas sobre el bronce de la Campana A y los materiales Br10 y Br25.

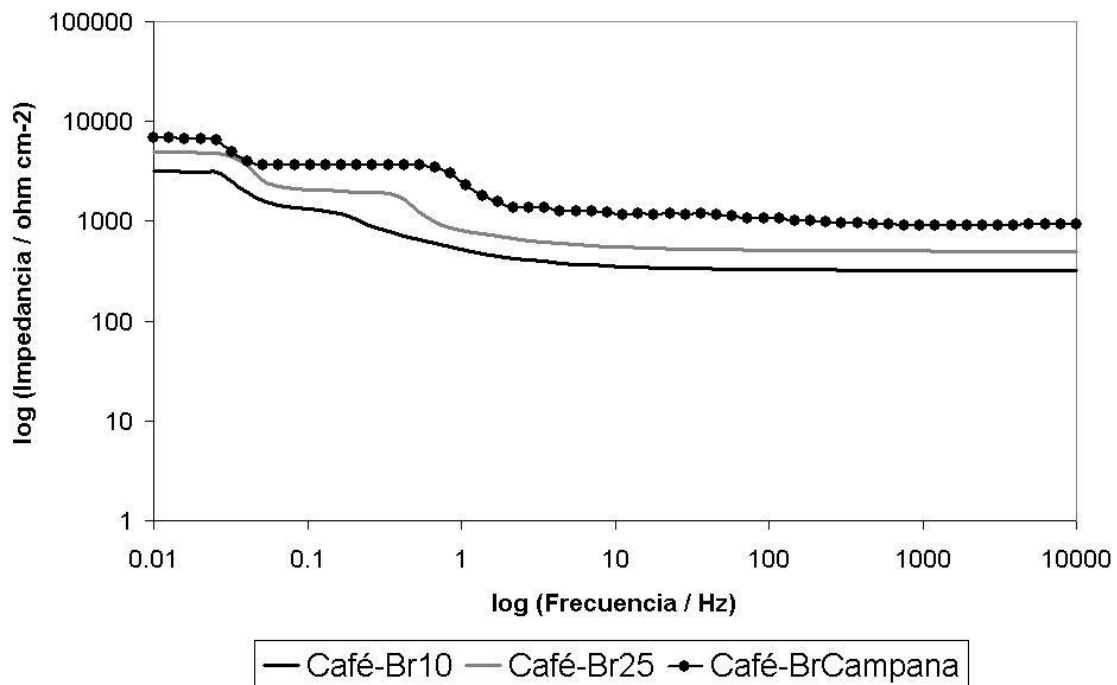


Figura 4.50. Comparación de los diagramas de Bode de impedancia para las pátinas verdes producidas sobre el bronce de la Campana A y los materiales Br10 y Br25.

Los parámetros electroquímicos correspondientes a las pátinas verdes y cafés producidas sobre el material histórico y sobre los bronce Br10 y Br25 se presentan en las tablas 4.21, 4.22 y 4.23.

Tabla 4.21. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidos por medio de las Curvas de Polarización para las patinas verdes y cafés producidas sobre el material histórico y los dos materiales de bronce Br25 y Br10.

Pátinas Verdes	E_{pas} (V)	i_{pas} ($\mu A/cm^2$)	E_{pit} (V)	i_{pit} ($\mu A/cm^2$)
BrCampanaA	157.43	0.26	505.32	7.08
Br25	322.44	2.63	654.84	1.99
Br10	214.58	8.35	616.10	9.43

Pátinas Cafés	E_{pas} (V)	i_{pas} ($\mu A/cm^2$)	E_{pit} (V)	i_{pit} ($\mu A/cm^2$)
BrCampanaA	160.16	1.02	273.30	1.41
Br25	253.80	8.58	155.58	6.70
Br10	205.27	8.66	297.82	13.46

Tabla 4.22. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidos por medio de la técnica de Impedancia Electroquímica para las patinas verdes y cafés producidas sobre el material histórico y los dos materiales de bronce Br25 y Br10.

Pátinas Verdes	R_p (ohms)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mpa)
BrCampanaA	23 291	1.12	0.51
Br25	15 954	1.30	0.60
Br10	7 464	2.07	0.95

Pátinas Cafés	R_p (ohms)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mpa)
BrCampanaA	6 930	3.76	1.73
Br25	4 671	4.46	2.06
Br10	1 682	9.21	4.24

Tabla 4.23. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidos por medio de la técnica de Ruido Electroquímico para las patinas verdes y cafés producidas sobre el material histórico y los dos materiales de bronce Br25 y Br10.

Pátinas Verdes	Rn (ohms)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mpa)
BrCampanaA	57 968	0.45	0.21
Br25	32 019	0.65	0.30
Br10	10 686	1.45	0.67

Pátinas Cafés	Rn (ohms)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mpa)
BrCampanaA	10 476	2.49	1.15
Br25	6 041	3.44	1.59
Br10	4 058	3.81	1.76

Las pátinas obtenidas artificialmente durante el desarrollo experimental ofrecen una protección al metal base aún cuando los valores de protección no resultan de gran magnitud. Por otro lado, es ampliamente conocido que las pátinas naturales se forman a lo largo del tiempo y tienen una evolución constante de acuerdo a las condiciones de exposición, y es por eso que su protectividad resulta mayor.

En términos de conservación, el supuesto se estableció como la necesidad de unir dos piezas de bronce para efectuar la restauración de un artefacto histórico o arqueológico. El ejemplo de las campanas sirvió como base para este modelo. No obstante, una cuarteadura en una campana representa retos técnicos que superan el hecho simple de crear una unión por soldadura. Soldar las campanas puede aportar un beneficio en términos estructurales y estéticos, sin embargo, no aborda el tópico de la sonoridad ni la resistencia mecánica ante los golpes y vibraciones. Ambos temas, constituyen retos futuros en el desarrollo de la restauración de campanas. En todo caso, el presente trabajo ha planteado soluciones en términos cromáticos. En vez de soldar y dejar a la vista superficies altamente diferenciadas visualmente, se pone a la disposición de los restauradores métodos para mimetizar o matizar las intervenciones en objetos de bronce de acuerdo a los criterios pertinentes. Independientemente de los retos que plantean la problemática de las campanas, el procedimiento planteado puede utilizarse para restaurar cualquier otra pieza de bronce, tales como esculturas, ornamentos arquitectónicos, entre otros.

Como ya se mencionó, el momento de la intervención y el matizado de color representan un momento inicial de la evolución de los monumentos restaurados. De acuerdo a la exposición al ambiente se esperaría una unificación tanto cromática como funcional de las superficies patinadas a través del tiempo.

5. CONCLUSIONES

La cantidad de estaño como aleante principal de los materiales de bronce está vinculada con la disminución de su punto de fusión y con el mejoramiento de sus propiedades mecánicas. Dicha composición está directamente relacionada con los valores electroquímicos evaluados. Se determinó que al incrementar el porcentaje en peso de dicho aleante se obtienen valores de potencial de corrosión más negativos. Esto indica una mayor tendencia a reaccionar con el medio circundante. También se da como resultado la disminución de valores de densidad de corriente de corrosión, mismos que conllevan a tener una reducción en la velocidad de corrosión. De igual manera, el mismo incremento en la cantidad de estaño determina una presencia de zonas de pasivación más amplias, infiriendo con ello una formación de capas de productos de corrosión más estables. Este mismo comportamiento se observa con la presencia de plomo como aleante secundario. El plomo normalmente es agregado para mejorar el conformado mecánico de los bronce, y a la vez su presencia disminuye la velocidad de corrosión y hace más negativos los potenciales de corrosión.

Las soldaduras de bronce con materiales de aporte de distinta composición química presentan diferencias con respecto a cada una de los bronce analizados por separado. En el caso de unir los bronce con la misma composición química, la zona afectada por el calor presenta un crecimiento de granos, mientras que en la zona de fusión la granulometría disminuye presentando además una porosidad de forma irregular. Cuando se crea el par de soldadura con diferentes composiciones químicas, la zona afectada por el calor muestra un crecimiento todavía mayor de granos aparejado de una disminución del ancho de dicha zona. La zona de fusión de este último caso presenta una porosidad con morfología esférica y de tamaño aproximadamente cinco veces mayor, causada por la captura de gases en la fundición del material durante el

proceso de soldadura. Estas diferencias en composición química y en microestructura crean la presencia de un par galvánico en los materiales, originando que los potenciales de corrosión sean más negativos y que las velocidades de corrosión se incrementen. Esta situación se exagera aún más cuando dicho par galvánico se forma entre materiales con distinta cantidad de aleantes.

Las pátinas artificiales en todas sus coloraciones formadas sobre los bronce y sus soldaduras producen el efecto de aumentar positivamente el potencial de corrosión con respecto a sus respectivas superficies desnudas. Las pátinas verdes y azules, compuestas en su mayoría por sulfatos y cloruros simples, son las que presentan una mayor capacidad de protección a la corrosión en relación a las pátinas cafés y negras. La obtención de los diferentes colores se puede reproducir muy eficientemente, permitiendo que el matiz, la intensidad y la saturación se encuentren en rangos muy similares.

Las soldaduras de bronce indicaron de manera clara la presencia un par galvánico formado por las diferentes microestructuras y concentraciones de estaño a través de la sección unida del material. En la unión producida con diferentes materiales, la pátina azul reveló la formación de compuestos clorados complejos que no se presentaron en ninguna de las otras pátinas azules formadas. Estos compuestos aumentan la cantidad de cloro presente en las superficies y al parecer están relacionados con la disminución de la capacidad protectora de esta pátina.

Los estudios del bronce de la campana histórica mostraron que este material presenta valores de corrosión bastante bajos relacionados con el alto contenido de estaño que presenta la aleación. Este bronce confirma la premisa de que la cantidad de estaño como aleante principal está directamente relacionada con los valores electroquímicos evaluados. Las pátinas formadas sobre este bronce histórico presentaron densidades de corriente en la zona de

pasivación de hasta mil veces menores con respecto a las superficies sin patinado. De igual manera, dichas superficies patinadas también presentan mejores condiciones de protección que las pátinas de la misma coloración producidas en las demás superficies estudiadas.

Con el fin de establecer conexiones con las disciplinas sociales, se estableció el correspondiente aporte de resultados arqueométricos derivados a partir de esta investigación. Primeramente se mostró que las pátinas artificiales ofrecen una protección al metal base a pesar de que los valores de dicha protectividad no son de gran magnitud como los que se presentan en las pátinas naturales. En realidad, las pátinas naturales necesitan largos tiempos de formación y presentan una evolución constante que depende de las condiciones de exposición. Con respecto a las particularidades de cada caso, se obtienen morfologías y composiciones diferentes que dan como resultado distintos valores en sus capacidades protectoras. De esta manera, cada pátina observada en monumentos históricos debería ser tratada de manera individual por referir características específicas y distintivas.

Los estudios metalográficos condujeron a una primera aproximación en términos arqueológicos al sugerir un procedimiento de elaboración de las campanas bajo estudio. Originalmente se planteó la posibilidad de una ruptura de los moldes de las campanas en su solidificación complementado con un proceso de rápido enfriamiento. Este planteamiento puede ser descartado porque la microestructura presente en este caso debería ser martensítica en lugar de la solución sólida presente. De manera paralela, se planteó que las campanas investigadas en este proyecto pudieran recibir un tratamiento térmico posterior que eliminara la presencia del eutectoide (α y ϵ) de la microestructura. Esta alternativa requiere una mayor inversión económica en el proceso de fabricación, por lo que existe poca probabilidad de que se llevara a cabo. Sin embargo, lo que sí pudo haber sucedido, es que el enfriamiento de la campana fuera lo más lento posible. Este retraso en la pérdida de calor se pudo haber

establecido con el uso de embalajes o envoltorios de arena alrededor de los moldes que disminuyeran la transferencia de calor al exterior.

En términos de conservación, se establecieron determinadas reflexiones como resultado global de la realización de este proyecto de investigación. Primeramente, se puede argumentar que las campanas decimonónicas bajo estudio constituyen una categoría patrimonial caracterizada por la portación de información arqueológica e histórica en términos estéticos, musicales e iconográficos, así como por su consustancial contenido simbólico y social. Al ser ellas un patrimonio metálico, los estudios metalúrgicos y electroquímicos contribuyen con medidas a corto plazo en la supervivencia física de dichos monumentos y en la conservación de la información sociocultural guardada en ellas.

A partir de las campanas, se estableció el supuesto de la necesidad de unir dos piezas de bronce para efectuar la restauración de un artefacto histórico o arqueológico. Reparar las grietas de una campana por soldadura puede aportar un beneficio en términos estructurales y estéticos, sin embargo, no aborda el tema físico de la acústica ni la resistencia mecánica al impacto y a las vibraciones.

Las pátinas desarrolladas de forma natural sobre objetos de aleaciones de cobre frecuentemente se consideran estéticas y deseables, en especial cuando ellas representan indicadores indirectos de su antigüedad, así como fuentes de información arqueológica. La presencia misma y la calidad de las pátinas sobre los objetos patrimoniales son factores prioritarios en términos de conservación y únicamente pueden modificarse si se sustenta *científicamente* que su presencia pone en riesgo la integridad del monumento. Los resultados de este trabajo plantearon métodos de producción de pátinas artificiales brindando soluciones en términos cromáticos. Estas soluciones se ofrecen a los restauradores como métodos disponibles de trabajo que se pueden ejecutar de

acuerdo a los criterios pertinentes. De igual manera, el procedimiento planteado puede utilizarse para restaurar cualquier otra pieza de bronce, además de las campanas. Como se mencionó anteriormente, el momento de la intervención y el matizado de color representan un momento inicial en la restauración de los monumentos. Se esperaría una unificación tanto cromática como funcional de las superficies patinadas de acuerdo a la exposición al medio ambiente a través del tiempo.

Finalmente, es necesario acentuar que los proyectos actuales de conservación del patrimonio cultural abordan tanto los aspectos tangibles como los intangibles para que se logre mantener adecuadamente su integridad. Para alcanzar este objetivo, se necesita la colaboración de distintas disciplinas, en especial de aquellas susceptibles a la aportación de técnicas proveedoras de información hasta ahora no disponibles o de difícil acceso. La participación de la metalurgia ha demostrado que puede caracterizar materiales y proponer condiciones de deterioro para generar con ello procedimientos de conservación aplicables a todo tipo de monumentos metálicos. Este tipo de colaboraciones claramente indica una ampliación en la frontera del conocimiento de todas las disciplinas involucradas, resultando así una conveniente salvaguarda del acervo cultural.

6. REFERENCIAS

- Abascal Palazón, Juan Manuel y Sanz Gano, Rubí.
1993. Bronces Antiguos del Museo de Albacete. Instituto de Estudios Albacetences de la Excma. Diputación de Albacete. Madrid, España.
- Arano-Recio, Diana y González Sánchez, Jorge.
2009. "*Conservación de Cañones del Periodo Colonial que forman parte del Patrimonio Cultural de la Ciudad de San Francisco de Campeche, México*", Ponencia en el Tercer Congreso Latinoamericano de Restauración de Metales, México, D.F.
- Arano-Recio, Diana.
2008. "*Conservación de cañones de fundición de hierro del periodo colonial que forman parte del patrimonio de Campeche*", Tesis, Universidad Autónoma de Campeche.
- ASM Handbook.
1987. Volume 2. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. ASM International. USA.
- ASM Handbook.
1973. Volume 8. Metallography, Structures and Phase Diagrams, 8th Edition, American Society for Metals, USA
- ASM HANDBOOK
1998. Volume 13, Corrosion, ASM International, USA.
- Avner, S.H.
1974. Introduction to Physical Metallurgy. Mc Graw-Hill. New York.
- Baboian, R., Cliver, E. B., and Bellante, E. L.
1990. The Statue of Liberty Restoration, NACE International, USA.
- Bagotskii, V. S.
1993. Fundamentals of Electrochemistry, Plenum Press, New York.
- Baldini, U.
1997. Teoría de la Restauración y Unidad de Metodología, Vol. 1, Editorial Nerea - Nardini Editore, España – Italia.
- Bernard, M.C, Dauvergne, E., Evesque, M., Keddarn, M. and Takenouti, H.
2005. "*Reduction of silver tarnishing and protection against subsequent corrosion*", Corrosion Science, 47, 3: 663 – 679.
- Bertholon, Regis y Pain, Silvia.
1988. Le traitement électrolytique des objets archéologiques en alliages cuivreux. Premiers résultats, Electricité de France, France.

- Bockris, John O'M and Khan, Shahed U. M.
1993. *Surface Electrochemistry, A Molecular Level Approach*, Plenum Press, New York, USA.
- Bowling, Robert J., Packard, Richard T. y McCreery, Richard L.
1989. "*Activation of highly ordered pyrolytic graphite for heterogeneous electron transfer: relationship between electrochemical performance and carbon microstructure*", *Journal of the American Chemical Society*, 111, 4: 1217 – 1223.
- Bowman, S.
1991. *Science and the Past*, British Museum Press, London.
- Bradi, C.
1989. *Teoría de la Restauración*, María Ángeles Toajas Toger (trad), Alianza Forma, Madrid.
- Bragard, R. y De Hen, Ferd J.
1973. *Instrumentos de Música*. Ediciones Daimon, Manuel Tamayo. España.
- Braun, Robert D.
1987. *Introduction to Instrumental Analysis*, McGraw-Hill Company, New York, USA.
- Brill, R.H. ed
1971. *Science and Archaeology*, MIT Press, Cambridge, Massachusetts. USA.
- Brothwell, D. y Higgs, E. eds.
1969. *Science in Archaeology, A survey of Progress and research*, Thames and Hudson, London.
- Brunoro, G., Frignani, A., Colledan, A. and Chiavari, C.
2003. "*Organic Films for Protection of Copper and Bronze Against Acid Rain Corrosion*", *Corrosion Science*, Vol. 45.
- Calvo, Ana.
1997. *Conservación y Restauración. Materiales, técnicas y procedimientos de la A a la Z*. Ediciones del Serbal. España.
- Cárdenas-Argudón, Laura María.
1978. "*Estudio histórico-artístico de los edificios del siglo XVI en el conjunto de la catedral de Cuernavaca*", Tesis, Universidad Iberoamericana, México.
- Carlin, Worth; Keith, Donald and Rodríguez, Juan.
2002. "*Galvanic removal of metallic wrought iron from marine encrustations*", *The International Journal of Nautical Archaeology*, 31, 2: 293 - 299.
- Carlin, Worth; Keith, Donald and Rodríguez, Juan.
2001. "*Less is More: Measure of Chloride Removal Rate from Wrought Iron Artifacts during Electrolysis*". *Studies in Conservation*, 46: 68-76.

- Carlin, Worth and Keith, Donald.
1997. "On the treatment of pewter plates from the wreck of *La Belle*, 1686", The International Journal of Nautical Archaeology, 26, 1: 65 - 74.
- Carlin, Worth and Keith, Donald.
1996. "An improved tannin-based corrosion inhibitor-coating system for ferrous artefacts", The International Journal of Nautical Archaeology, 25, 1: 38 - 45.
- Carrillo y Gariel, Abelardo.
1989. Campanas de México, Instituto de Investigaciones Estéticas, UNAM, México.
- Carta de Venecia
1964. Carta internacional sobre la conservación y restauración de los monumentos y sitios, Segundo congreso de arquitectos y técnicos de monumentos históricos en Venecia, Mayo.
- Centro Español de Información del Cobre.
1974. El Cobre y sus Aleaciones en la Tecnología, Helios, S.A., Madrid, España.
- Charlot, G. y Saulnier, J.
1976. Análisis Cualitativo Rápido de Aniones y de Cationes, Alhambra, España.
- Chunchun, Xu y Julin, Wang.
2003. "Investigation of the chemical and electrochemical behaviour of mass transfer at an archaeological bronze/soil interface", Anti-Corrosion Methods and Materials, 50, 5: 326 – 333.
- Cicileo, GP., Crespo, MA., y Rosales, BM.
2004. "Comparative study of patinas formed on statuary alloys by means of electrochemical and surface analysis techniques", Corrosion Science, Volume 46, Issue 4.
- Cleland, T. M.
2004. A Practical Description of the Munsell Color System and Suggestions for Its Use, Kessinger Publishing. USA.
- Climent-Font, A., Demortier, G., Palacio, C., Montero, I., Ruvalcaba-Sil, J. L., and Diaz, D.
1998. "Characterization of Archaeological Bronzes Using PIXE, PIGE, RBS and AES Spectrometries", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Vol. B 134.
- Costa, V., Leyssens, K., Adriaens, A., Richard, N. y Scholz, F.
2010. "Electrochemistry reveals archaeological materials", Journal of Solid State Electrochemistry, 14, 3, pp. 449 – 451.
- Diccionario de la Lengua Española.
2001. Real Academia Española, Vigésima Segunda Edición, Mateu Cromo, Artes Gráficas, S. A. España.

- Diccionario de Música.
1986. Ediciones Generales Anaya, S.A. ,España.
- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Peiró-Ronda, M.A., Martínez-Lázaro, I. y Barrio-Martín, J.
2012. *“Application of the voltammetry of microparticles for dating archaeological lead using polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy”*, Journal of Solid State Electrochemistry, 16, 7: 2349 – 2356.
- Eriksson, P., Johansson, L. G., and Gullman, J.
1993. *“A Laboratory Study of Corrosion Reactions on Statue Bronze”*, Corrosion Science, Vol. 34. No. 7.
- Ewing, Galen W.
1985. Instrumental Methods of Chemical Analysis, 5TH Edition. McGraw-Hill Book Company, New York, USA.
- Fitzgerald, K.P., Nairn, J. and Atrens, A.
1998. *“The Chemistry of Copper Patination”*, Corrosion Science, 40, 12: 2029 – 2050.
- Franey, J.P. and Davies, M.P.
1987. *“Metallographic studies of the copper patina formed in the atmosphere”*, Corrosion Science, 27, 7: 659 – 668.
- Fonseca, I. T. E., Picciochi, R. Mendonça, M. H., and Ramos, A. C.
2003. *“The atmospheric corrosion of copper at two sites in Portugal: a comparative study, Corrosion Science”*. Artículo en Prensa
- Fontana, Mars G. and Greene, Norbert D.
1978. Corrosion Engineering. McGraw-Hill. USA.
- Genescá, Joan.
1994. Más allá de la Herrumbre III. Corrosión y Medio Ambiente, Fondo de Cultura Económica, Colección: La Ciencia desde México, No. 121, México.
- Genescá Llongueras, Juan.
2002. Técnicas Electroquímicas para el Control y el Estudio de la Corrosión, Facultad de Química, UNAM.
- Gómez Orozco, Federico.
1943. Congreso Terciario Franciscano de el “Santo Evangelio” de México. Conferencias Literarias Miguel Dorantes Aguilar, Monografía del Convento e Iglesia Franciscanos de Cuernavaca Morelos, México, D. F.
- Graedel, T.E., Franey, J.P.and Kammlott, G. W.
1983. *“The Corrosion of Copper by Atmospheric Sulphurous Gases”*, Corrosion Science, Vol 23, No. 11.

- Graedel, T.E., Mc Crory-Joy, C. y Franey, J.P.
1986. *Journal of Electrochemistry Soc.* Vol. 133.
- Graedel, T.E.
1987. "Copper patinas formed in the atmosphere – III. A semi quantitative assessment of rates and constraints in the greater New York Metropolitan Area", *Corrosion Science*, Vol 27, No. 7.
- Gregory, D.J.
2000. "In situ corrosion on the submarine Resurgam: A preliminary assessment of her state of preservation", *Conservation and Management of Archaeological Sites*, 4: 93 – 100
- Haber, Stephen.
1992. *Industria y Subdesarrollo*, Alianza Editorial, México.
- Haberer, Claude., Wolff, Charles-Michel., Collin, Jean-Paul., Leibenguth, Jean-Louis., et Schwing, Jean-Paul.
1981. "Étude électrochimique de la diffusion de l'oxygène sec, ou en solution aqueuse, à travers des films macromoléculaires de peinture", *Electrochimica Acta*, Vol. 26, No. 6.
- He, W., Odnevall, Wallinder, and Leygraf, C.
2001. *Corrosion Science*, Vol. 43.
- Hernández Hernández, Lucas y González Pérez, Claudio.
2002. *Introducción al Análisis Instrumental*. Editorial Ariel, S. A. Barcelona, España
- Hernández, M.A.
2006. "El Patrimonio Ferroviario de Barranca Honda, Morelos. Arqueometría y Conservación", Tesis, Universidad Autónoma del Estado de Morelos.
- Hernández, M.A.
2009. "Técnicas Electroquímicas Aplicadas a la Conservación de un Ancla del Siglo XIX expuesta a la Atmósfera Marina en la Ciudad de Campeche, México", Ponencia en el Tercer Congreso Latinoamericano de Restauración de Metales, México, D.F.
- Hobsbawm, Eric.
1998. *En torno a los orígenes de la Revolución Industrial*, Siglo Veintiuno Editores, 26 ed, México.
- Hosler, Dorothy.
2009. "West Mexican Metallurgy: Revisited and Revised", *Journal of World Prehistory*, 22, 3: 185 – 212.
- Hrouda, B. ed.
1978. *Methoden der Archäologie*, Beck, Munich.

INAH

1972. *Ley Federal de monumentos y zonas arqueológicas, artísticas e históricos*, Diario Oficial de la Federación, 6 de mayo, México.

Jackson, Albert and Day, David.

1986. Manual para la restauración de antigüedades, Ed. Raíces, España.

Jones, Denny A.

1992. Principles and Prevention of Corrosion. Macmillan Publishing Company. USA.

Keith, Donald H., Carlin, Worth and De Bry, John.

1997. "A bronze cannon from La Belle, 1686: its construction, conservation and display". The International Journal of Nautical Archaeology, 26, 2: 144-158

Kempe, D.R.C. y Harvey, A.P. eds

1983. The petrology of Archaeological Artefacts, Clarendon Press, Oxford.

Koehler, W. A.

1955. Principles and Applications of Electrochemistry. In Two Volumes. Volume II – Applications. John Wiley & Sons, Inc. New York.

Krätschmer, A., Odnevall-Wallinder, I. and Leygraf, C.

2002. "Evolution of outdoor copper patina", Corrosion Science, 44.

Kubler, George.

1982. Arquitectura Mexicana del siglo XVI, Fondo de Cultura Económica, México.

Kucera, Vladimir and Mattson, Einar.

1987. Corrosion Mechanisms, Edited by Florian Mansfeld, Marcel Dekker Inc., USA.

Kuehni, R. G.

2001. "The early development of the Munsell system", Color Research & Application, 27, 1, 20-27.

Landa, E., y Fairchild, M.

2005. "Charting Color from the Eye of the Beholder A century ago, artist Albert Henry Munsell quantified colors based on how they appear to people; specializations of his system are still in wide scientific use", American scientist, 93, 5, 436-443.

Le Corbusier

1993. Principios de Urbanismo: La Carta de Atenas, Planeta, España.

- Lee, Jong-Ki., Lee, Seung-Joo., Baik, Hong-Koo., Lee, Heon-Young., Jang, Serk-Won. Y Lee, Sung-Man.
1999. "Substrate Effect on the Microstructure and Electrochemical Properties in the Deposition of a Thin Film LiCoO₂ Electrode", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2, 10, pp. 512 – 515.
- Leidheisser, Henry Jr.
1971. *The Corrosion of Copper, Tin, and their Alloys*, John Wiley and Sons Inc., USA.
- López, Damián A., Simison, S.N. y Sánchez, S.R.
2003. "The influence of steel microstructure on CO₂ corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole", *Electrochimica Acta*, 48, 7, pp. 845 – 854.
- Mabille, I., Bertrand, A., Sutter, E. M. M., and Fiaud, C.
2003. Mechanism of dissolution of a Cu – 13 Sn alloy in low aggressive conditions, *Corrosion Science*, Vol. 45.
- Macarrón Miguel, Ana María.
1995. *Historia de la Conservación y la Restauración*, Tecnos, Madrid, España.
- Macarrón Miguel, Ana María y González Mozo, Ana.
2004. *La conservación y restauración en el siglo XX*, Tecnos, España.
- MacEvoy, B.
2005. "Modern color models: Munsell color system", Color Vision.
- MacLeod, Ian D.
2006. "In-situ Corrosion Studies on Wrecked Aircraft of the Imperial Japanese Navy in Chuuk Lagoon, Federated States of Micronesia". *The International Journal of Nautical Archaeology*, 35, 1: pp. 128-136.
- MacLeod, I.D.
2002. "Conservation of the iron shipwreck City of Launceston (1865) and modeling its decay", Preprints for ICOM-CC Triennial Meeting, Rio de Janeiro, September 2002, vol. II, 871 – 877.
- MacLeod, I.D.
1998. "In-situ corrosion studies on iron shipwrecks and cannon: the impact of water-depth and archaeological activities on corrosion rates", in W. Mourey and L. Robbiola (eds.), *Metal 98 Proceedings of the ICOM-CC Metals Working Group Conference*, Draguignan-Faginère France 1998, 116 – 124. London
- MacLeod, I.D.
1997. "The use of in-situ metal corrosion studies as an archaeological management tool", in J. Delgado (ed.), *British Museum Encyclopaedia of Underwater and Maritime Archaeology*, 111 – 113, London.

- MacLeod, I.D.
1995. "In-situ corrosion studies on the Duart Point wreck 1994". *IJNA*, 24, 1, 53 – 59.
- MacLeod, I.D.
1989. "The application of corrosion science to the management of maritime archaeological sites". *Bulletin Australian Institute Maritime Archaeology*, 13, 2, pp. 7 – 16.
- MacLeod, I.D., North, N.A., and Beegle, C.J.
1986. "The excavation, analysis and conservation of shipwreck sites", in *Preventive measures during excavation and site protection*, ICCROM, Rome, 113 – 132.
- Maldonado, B. and Rehren, T.
2009. "Early Copper Smelting at Itziparátzico, Mexico", *Journal of Archaeological Science*.
- Maldonado, Blanca E.
2008. "A Tentative Model of the Organization of Copper Production in the Tarascan State", *Ancient Mesoamerica*, Cambridge University Press, 19: 283 – 297.
- Maldonado, Blanca E.
2006. "Preindustrial Copper Production at the Archaeological Zone of Itziparatzico, a Tarascan Location in Michoacan, Mexico", The Pennsylvania State University, Ph.D. Thesis.
- Maldonado, Blanca E., Rehren, Thilo., and Howell, Paul R.
2005. "Archaeological Copper Smelting at Itziparátzico, Michoacan, Mexico", *Materials Research Society*.
- Mann, Charles K., Vickers, Thomas J. and Gulick, Wilson M.
1974. *Instrumental Analysis*. Harper & Row Publishers. New York. USA.
- Mariaca Rodríguez et al.
1999. *Corrosividad Atmosférica (MICAT-México)*. Ed. Plaza y Valdés. UNAM. México.
- Martí, Samuel.
1968. *Instrumentos Musicales Precortesianos*. Instituto Nacional de Antropología e Historia. México
- Mc Andrew, John.
1969. *The open-air churches of sixteenth century, Mexico, Atrios, Posas, Open chapels and other studies*, Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts.
- Mendonza, A. R. and Corvo, A. F.
1999. *Corrosion Science*, Vol. 41.

- Mendoza García, Héctor René.
1992. *“Corrosión Atmosférica de un Bronce (Cu-9Sn)”*, Tesis, Facultad de Química, UNAM, México.
- Milazzo, M. and Cicardi, C.
1997. *“Simple Methods for Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis of Ancient Metal Objects of Archaeological Interest”*, X-Ray Spectrometry, Vol 26.
- Morissette, Jérôme-René.
1992. *Sauvegarde des monuments de bronze*, Centre de conservation du Québec, Ministère des Affaires culturelles, Canada.
- Morral, F.R., Jimeno, E. y Molera P.
1985. *Metalurgia General*, Tomo 2, Ed. Reverté, S.A., España.
- Muller, Amy J., and McCrory-Joy, Carolyn.
1987. *“Chromatographic Analysis of Copper Patinas Formed in the Atmosphere”*. Corrosion Science. Vol 27.
- Munsell ANSI Color Standards
2011. X-Rite. USA.
- Munsell, A. H.
1912. *“A pigment color system and notation”*, The American Journal of Psychology, 23, 2: 236-244.
- Murray, J.N. y Hack, H.P.
1991. *“Long-Term Testing of Epoxy-Coated Steel in ASTM Seawater Using Electrochemical Impedance Spectroscopy”*, Corrosion, 47, 6: 480 – 489.
- Nassau, K., Miller, A. E., and Graedel, T. E.
1987. a. *“The Reaction of Simulated Rain with Copper, Copper Patina, and some Copper Compounds”*. Corrosion Science. Vol 27. No 7.
- Nassau, K., Gallagher, P. K., Miller, A. E. and Graedel, T. E.
1987. b. *“The Characterization of Patina Components by X-Ray Diffraction and Evolved Gas Analysis”*. Corrosion Science. Vol 27. No 7.
- NACE
1984. *Corrosion Basics. An Introduction*. Nacional Association of Corrosion Engineers. USA.
- Nickerson, D.
1976. *“History of the Munsell color system, company, and foundation”*, Color Research and Application, 1, 1: 7-10.
- Nickerson, D.
1940. *“History of the Munsell color system and its scientific application”*, Journal of the Optical Society of America, 30, 12: 575 – 586.

- Nicolini, Gérard.
1977. Bronces Ibéricos. Editorial Gustavo Gili, S.A., Barcelona, España.
- Noli, F., Misaelides, P., Hatzidimitriou, A., Pavlidou, E. and Kokkoris, M.
2002. "Investigation of Artificially Produced and Natural Copper Patina Layers".
Journal of Materials Chemistry. Vol 13.
- Odnevall-Wallinder, I. and Leygraf, C.
1997. "A Study of Copper Runoff in an Urban Atmosphere", Corrosion Science,
Vol. 39. No. 12
- Odnevall-Wallinder, I. and Leygraf, C.
2001. "Seasonal Variations in Corrosion Rate and Runoff Rate of Copper Roofs
in an Urban and a Rural Atmospheric Environment", Corrosion Science, Vol. 43.
No. 12.
- Oesch, S. and Faller, M.
1997. "Environmental Effects on Materials: The Effect of the Air Pollutants SO₂,
NO₂, NO and O₃ on the Corrosion of Copper, Zinc and Aluminium. A Short
Literature Survey and Results of Laboratory Exposures", Corrosion Science, Vol
39. No 9.
- Palmer, Marylin y Neaverson, Peter.
1998. Industrial Archaeology: Principles and Practice, Routledge, London.
- Pappalardo, L., Romano, F.P. and Garraffo, S.
2003. "The Improved LNS Pixe-Alpha Portable System: Archaeometric
Applications", Archaeometry, Vol 45, No 2.
- Pasten Loredó, Agustín y Bañuelos Navarro, Manuel.
1994. "Caracterización y Evaluación de un Recubrimiento de Fosfato: Vía
Microscopía Electrónica de Barrido, Corrosión y Propiedades Físicas", Tesis.
UNAM. México.
- Patscheider, J. and Veprek, S.
1986. "Application of Low-Pressure Hydrogen Plasma to the Conservation of
Ancient Iron Artifacts", Studies in Conservation. 31, 29 – 37.
- Plender Leith, H.J.
1957. The Conservation of Antiquities and Works of Art. Treatment, Repair and
Restoration, Oxford University Press, London.
- Podhájecký, P., Záborský, Z., Novák, P., Dobiášová, Z., Černý, R. y Valvoda. V.
1990. "Relation between crystallographic microstructure and electrochemical
properties of CuO for lithium cells", Electrochimica Acta, 35, 1, pp. 245 – 249.

- Popovich, Natasha D., Wong, Sze-Shun., Yen, Brian K.H., Yeom, Hyo-Young. Y Paine, David C.
2002. *"Influence of Microstructure on the Electrochemical Performance of Tin-Doped Indium Oxide Film Electrodes"*, Analytical Chemistry, 74, 13, pp. 3127 – 3133.
- Pourbaix, M.
1982. En Atmospheric Corrosion, ed. W. Ailor. John Wiley & Sons, New York.
- Réguer, S., Dillmann. P. and Mirambet, F.
2007. *"Buried iron archaeological artefacts: Corrosion mechanisms related to the presence of Cl-containing phases"*, Corrosion Science, 49, 6: 2726 – 2744.
- Rémazeilles, C. and Refait, Ph.
2008. "Formation, fast oxidation and thermodynamic data of Fe(II) hydroxychlorides", Corrosion Science, 50, 3: 856 – 864.
- Renfrew, C. y Bahn, P.
1991. Archaeology. Theories, Methods and Practice, Thames and Hudson, Londres.
- Robert M.
1977. *"The current status of the treatment of Corroded Metal Artifacts"*, in Brown, B. Floyd; Burnett, Harry C.; Chase, W. Thomas; Goodway, Marta; Kruger, Jerome; Pourbaix, Marcel, Corrosion and Metal Artifacts. A Dialogue Between Conservators and Archaeologists and Corrosion Scientists, National Bureau of Standards, USA, 47, 107 – 142.
- Robbiola, L., Blengino, J. M. and Fiaud, C.
1998. *"Morphology and Mechanisms of Formation of Natural Patinas on Archaeological Cu-Sn Alloys"*, Corrosion Science, Vol. 40. No. 12.
- Robinson, Judith F. y Robinson, Kenneth A.
2000. Química Analítica Contemporánea. Prentice Hall. 1ª Edición. México.
- Rocca, E., Rapin, C., and Mirambet, F.
2004. *"Inhibition treatment of the corrosion of lead artefacts in atmospheric conditions and by acetic acid vapour: use of sodium decanoate"*, Corrosion Science, 46, 3: 653 – 665.
- Rodríguez Acuña, Fausto.
2005. *"Comportamiento Electroquímico del Bronce, Ensayo Preliminar para la Conservación de Campanas Históricas"*. Tesis, UNAM, México.
- Rojas Ramírez, Manuel.
2000. *"Estudio Monográfico sobre Pátinas de Cobre"*, Trabajo Monográfico de Actualización, Facultad de Química, UNAM, México

- Rosales, Blanca, Vera Rosa, and Moriena Gustavo.
1999. "Evaluation of the protective properties of natural and artificial patinas on copper. Part I. Patinas formed by immersion", Corrosion Science, Vol 41.
- Rubinson, Judith F. and Rubinson, Kenneth A.
2000. Química Analítica Contemporánea, 1ª Edición, Prentice Hall, México.
- Ruskin, Johh
1944. Las siete lámparas de la arquitectura, El Ateneo, Argentina.
- Saavedra Méndez, Jorge.E
1945. Conservación y restauración de antigüedades y objetos de arte, Ediciones Centurión, Buenos Aires, Argentina.
- Salnick, A., Faubel, W., Klewe-Nebenius, H., Vendl, A. and Ache, H.J.
1995. "Photothermal Studies of Copper Patina formed in the Atmosphere", Corrosion Science, Vol. 37. No. 5
- Sands, Donald. E.
1978. Introducción a la Cristalografía, Editorial Reverté, Barcelona, España.
- Santana Rodríguez, J.J., Santana Hernández, F. J. and González González, J.E.
2003. "The Effect of Environmental and Meteorological Variables on Atmospheric Corrosion of Carbon Steel, Copper, Zinc and Aluminium in a Limited Geographic Zone with Different Types of Environment", Corrosion Science, Vol. 45.
- Šatović, D., Valek Žulj, L., Desnica, V., Fazinić, S. and Martinez, S.
2009. "Corrosion evaluation and surface characterization of the corrosion product layer formed on Cu-6Sn bronze in aqueous Na₂SO₄ solution", Corrosion Science, 51, 8: 1596 – 1603.
- Schweitzer, Philip A.
1989. Corrosion and Corrosion Protection Handbook, Marcel Dekker Inc., USA.
- Seybolt, A.V. y Burke, J. E.
1969. Técnicas de Metalurgia Experimental, Editorial Limusa Wiley S. A., México.
- Skoog, Douglas A., West, Donald H. y Holler, James.
1997. Fundamentos de Química Analítica, 4ª Edición, Editorial Reverté, Tomo II, España.
- Soto, L., Franey, J.P., Graedel, T.E. and Kammlott, G.W.
1983. "On the Corrosion Resistance of Certain Ancient Chinese Bronze Artifacts", Corrosion Science. Vol. 23. No. 3.
- Squarcialupi, M.C., Bernardini, G.P., Faso, V., Atrei, A., and Rovida, G.
2002. "Characterisation by XPS of the Corrosion Patina Formed on Bronze Surfaces", Journal of Cultural Heritage, Volume 3.

- Stratton, Michel y Trinder, B.
2000. Twentieth Century Industrial Archaeology, Spon Press, London.
- Subramanian, P.R., Chakrabarti, D.J. and Laughlin, D.E.
1994. Phase Diagram of Binary Copper Alloys. Monograph Series on Alloy Phase Diagrams, ASM International, The Materials Information Society, USA.
- Tiblad, J. and Graedel, T.E.
1996. "Gildes Model Studies of Aqueous Chemistry. III. Initial SO₂-Induced Atmospheric Corrosion of Copper", Corrosion Science, Volume 38, No. 12.
- Tranchefort, François-René.
1985. Los instrumentos musicales en el mundo, Ed. Alianza, España.
- Toussaint, Manuel
1990. Arte colonial en México, Instituto de Investigaciones Estéticas, UNAM, México.
- Trojanowicz, Marek.
2010. "Antonio Doménech-Carbó, Maria Teresa Doménech-Carbó, Virginia Costa: Electrochemical methods in archaeometry, conservation and restoration", Analytical and Bioanalytical Chemistry, 397, 7, pp. 2623 – 2624.
- Ullmann's Encyclopedia, An
1999. Industrial Inorganic Chemicals and Products, Volume 1, Aluminum Compounds Inorganic to Carbon Monoxide, Wiley-VCH, Federal Republic of Germany.
- UNESCO.
1976. Recomendación relativa a la salvaguarda de los conjuntos históricos o tradicionales y su función en la vida contemporánea, Asamblea ICOMOS, Nairobi.
- UNESCO.
1994. "Earliest 16th-Century Monasteries on the Slopes of Popocatepetl", World Heritage List.
- UNESCO.
([http:// whc.unesco.org/en/criteria/](http://whc.unesco.org/en/criteria/))
- Urbani, Giovanni.
1996. The Science and Art of Conservation of Cultural Property. En Historical and Philosophical Issues in the Conservation of Cultural Heritage, Editado por Nicholas Stanley Price, M. Kirby Talley Jr., and Alessandra Melucco Vaccaru, The Getty Conservation Institute, USA.

- Van Holde, K.E., Johnson, W.C., and Ho, P.S.
1998. Principles of physical biochemistry, Ed. Prentice Hall, USA.
- Veleva, L., Quintana, P., Ramanauskas, R., Pomes, R., and Maldonado, L.
1996. "*Mechanism of Copper Patina Formation in Marine Environments*".
Electrochimica Acta, Vol. 41, No. 10
- Villagrán, José
1988. Teoría de la Arquitectura, UNAM, México.
- Viollet-le-Duc, Eugène Emmanuel.
1866. Dictionnaire Raisonné de l'Architecture Française du XIe au XVIe siècle,
A. Morel Editeur, France.
- Wadsak, M., Aastrup, T., Odnevall-Wallinder, I., Leygraf, C. and Schreiner, M.
2002. "*Multianalytical in situ Investigation of the Initial Atmospheric Corrosion of Bronze*". Corrosion Science. Vol. 44.
- Wadsak, M., Constantinides, I., Vittiglio, G., Adriaens, A., Janssens, K., Schreiner, M.,
Adams, F.C., Brunella, P., and Wuttmann, M.
2000. "*Multianalytical Study of Patina Formed on Archaeological Metal Objects from Bliesbruck-Reinheim*", Mikrochimica Acta, Volume 133.
- Warren, B.E.
1969. X-Ray Diffraction, Ed. Addison-Wesley, USA.
- Wilhem, S. M., Tanizawa, Y., Lin, C. Y., Hackerman, N.
1982. Corrosion Science 21
- Willard, Hobart H., Merrit, Lynne L. Jr. and Dean, John A.
1965. Instrumental Methods of Analysis, 4th Edition, D. Van Nostrand Company,
New York.
- Willis, Stephen C.
1986. Les cloches à travers les siècles, Bibliothèque nationale du Canada,
Canada.
- Zhang, X., He, W., Odnevall-Wallinder, I., Pan, J., and Leygraf, C.
2002. "*Determination of Instantaneous Corrosion Rates and Runoff Rates of Copper from Naturally Patinated Copper during Continuous Rain Events*",
Corrosion Science, Vol. 44.
- Zhu, Hongfan y Zhou Hao.
2002. "*Study on the occluded cavity corrosion characteristics of bronze disease*",
Sciences of Conservation and Archaeology.

Anexo I

Microestructura del Bronce Fabricado con tratamiento térmico

Todos los estudios anteriores se realizaron con bronce sin ninguna modificación microestructural y sin ningún tipo de tratamiento térmico que promoviera una transformación de fases. Como se sabe que las diferentes microestructuras de un mismo material pueden producir diferentes respuestas electroquímicas se realizó una investigación extra para poder determinar si es posible realizar una transformación de microestructuras.

Se realizaron dos tratamientos térmicos a la aleación de bronce fabricada en laboratorio:

- a) **Temple**. El material se calentó a 700°C durante 120 minutos y después se bajó la temperatura drásticamente a 0°C en un recipiente con agua y hielo en equilibrio.
- b) **Recocido**. El material se mantuvo a una temperatura de 700°C durante 120 minutos dentro de una mufla de laboratorio. Después de este tiempo, la mufla se apagó y se esperó hasta llegar a la temperatura ambiente.

La transformación de fases obtenida con el primer tratamiento fue muy notorio en el sentido de obtener una serie de agujas martensíticas. Por otro lado, el segundo tratamiento térmico también indicó un cambio significativo en la microestructura del material. En este último caso se observan granos de solución sólida más pequeños y la desaparición del eutectoide.

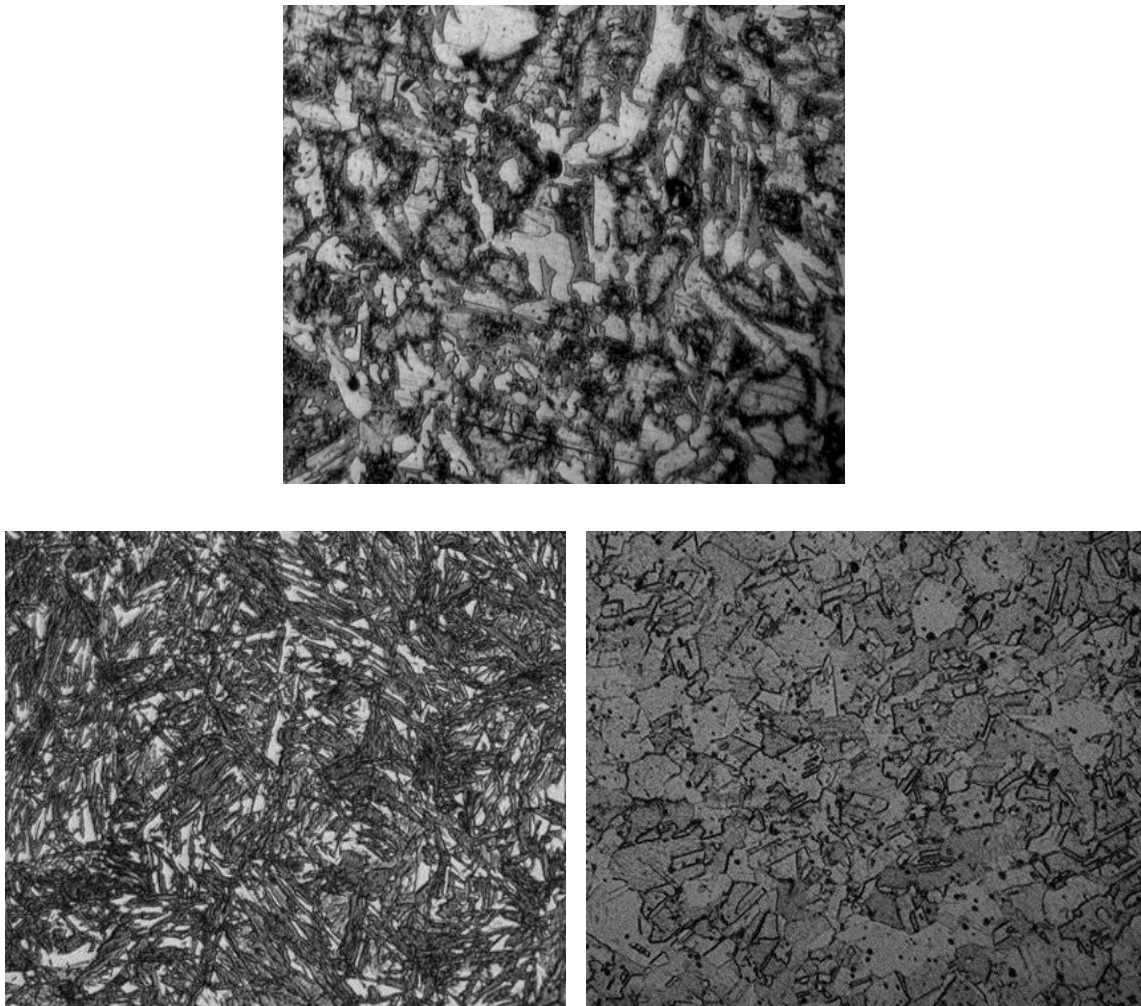


Figura A1. Comparación de las microestructuras del bronce fabricado en laboratorio. Bronce colado sin ningún tipo de tratamiento térmico (arriba). Bronce con tratamiento térmico de temple (abajo derecha) y Bronce con tratamiento térmico de recocido (abajo izquierda).

En la figura A2 se puede observar el comportamiento del material Br25 después de aplicado el tratamiento térmico de recocido. Después de dicho proceso el material presenta una estructura de solución sólida similar al observado en el bronce de la campana aunque de menor granulometría. Se observa que el potencial de corrosión se hace más negativo y la velocidad de corrosión disminuye con respecto a su propio comportamiento cuando no hubo aplicación de ningún tipo de procedimiento de transformaciones de fase.

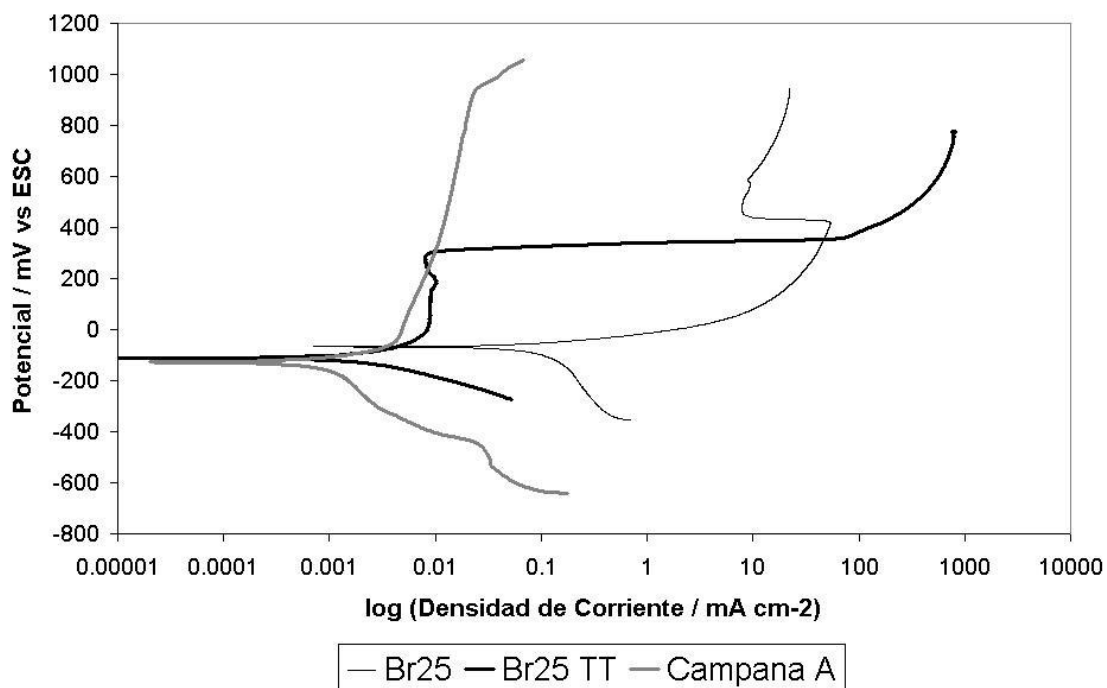


Figura A2. Comparación de las curvas de polarización del bronce fabricado en laboratorio sin tratamiento térmico, con tratamiento de recocido y del bronce histórico.

Anexo II

Campanas de la Catedral de Cuernavaca

Muestra Fotográfica



Figura A3. Fotografías de las campanas estudiadas en la torre de la catedral de Cuernavaca.

REGISTROS

Registro Gráfico y Visual

Tabla A1. Datos principales de las campanas bajo estudio.

Campana	Fecha de Manufactura	Diámetro (cm)	Altura (cm)	Ubicación	Daños
A	1858	58	49	2 ^{do} piso Cara Oeste	Grieta en el telar
B	1842	53	38	2 ^{do} piso Cara Sur	Grieta en el telar
C	1809	125	105	1 ^{er} piso Cara Norte	Aparentemente ninguno

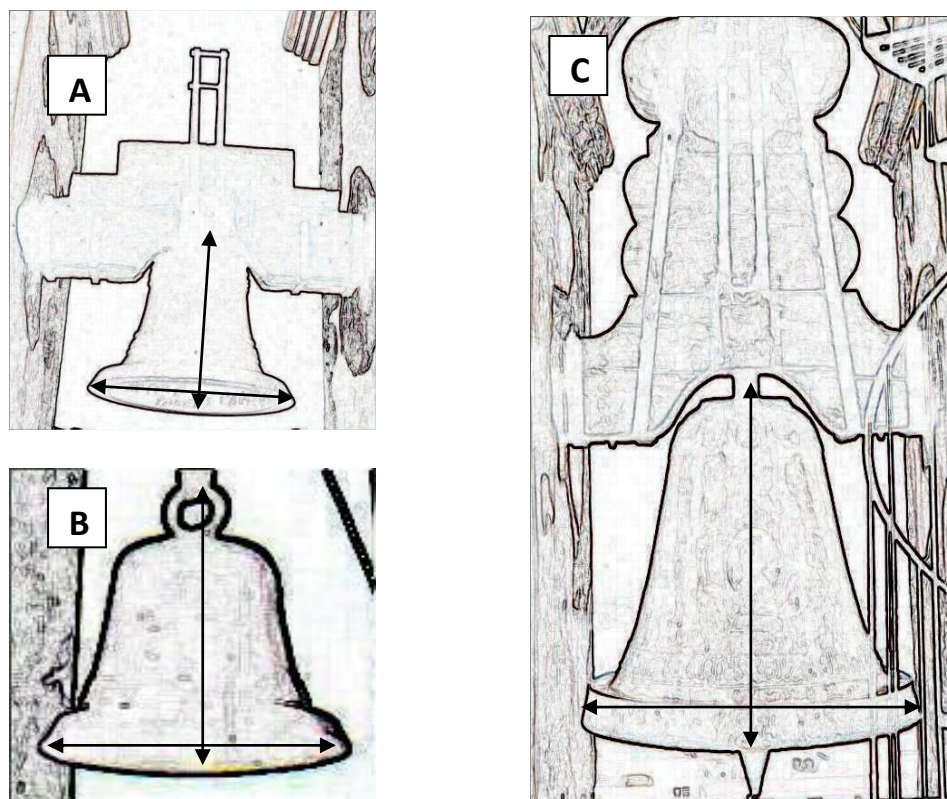


Figura A4. Morfología de las campanas estudiadas.

Tabla A2. Composición porcentual de elementos aleantes de los bronce de las campanas obtenidos por Espectrometría de Absorción Atómica.

Campana	Cobre %	Estaño %	Plomo %	Hierro %
A	72.5	25.0	2.0	0.5
B	74.5	23.0	2.0	0.5
C	72.5	25.5	1.5	0.5



Figura A5. Detalle de la fractura de la campana A. Ubicación: 2do piso, lado oeste del campanario.

Anexo III

Sistema colorimétrico de Munsell

El sistema colorimétrico de Munsell es una disposición del color basada en tres dimensiones: *tono o matiz* (la longitud de onda dominante del color y la cualidad que lo distingue de los demás – hue), *valor o luminosidad* (claridad u oscuridad – value) y *saturación* (intensidad o pureza – chroma). Esta distribución del color fue creada por Albert H. Munsell en la primera década del siglo XX siendo la primera vez que se estructuraban a los colores dentro de un espacio tridimensional. (MacEvoy, 2005; Kuehni, 2002; Nickerson, 1976; Nickerson, 1940) Este sistema se fundamenta en experimentación científica en mediciones rigurosas de las respuestas visuales humanas. Al día de hoy, este sistema es de amplio uso a pesar de que otros modelos colorimétricos como el CIECAM02 y el Espacio de color Lab (CIELAB y Hunter Lab) se han desarrollado sin basarse en la percepción visual humana. (Landa y Fairchild, 2005).

El sistema consiste en tres dimensiones independientes que pueden ser representadas cilíndricamente como un sólido irregular de color: el matiz se mide en grados alrededor de círculos horizontales; la luminosidad se mide verticalmente del 0 (negro) al 10 (blanco); y la saturación se mide radialmente hacia afuera del eje vertical. (Munsell, 1912)

Matiz

Munsell dividió cada círculo horizontal en cinco principales matices: Rojo (**R**ed), Amarillo (**Y**ellow), Verde (**G**reen), Azul (**B**lue) y Morado (**P**urple) con cinco matices intermedios entre cada matiz principal. (Cleland, 2004) Cada una de estas 10 secciones a su vez se subdivide en otras 10 partes, por lo que se

tienen 100 tipos de matices. En la práctica, los cuadros de colores normalmente tienen 40 matices en incrementos de 2.5.

En este sentido, los colores complementarios son dos colores con misma luminosidad e intensidad, pero en posiciones opuestas en el círculo de matiz.

Luminosidad

La luminosidad o valor, varía verticalmente a lo largo del sólido de color, del negro (valor 0 en la parte inferior), al blanco (valor 10 en la parte superior). Los grises neutros se encuentran a lo largo del eje vertical entre el negro y el blanco. (Cleland, 2004)

Saturación

La saturación se mide radialmente del centro de cada círculo y representa la pureza del color relacionada con la intensidad. Menor saturación implica menor pureza (más deslavado como en los colores pastel). (Cleland, 2004)

Se considera que no hay un límite superior para esta dimensión. Diferentes áreas del espacio del color tienen diferentes máximos en sus coordenadas. Esto se debe a la naturaleza del ojo y la física relacionada con los estímulos del color, por lo que se tiene un amplio rango de posibles niveles de saturación.

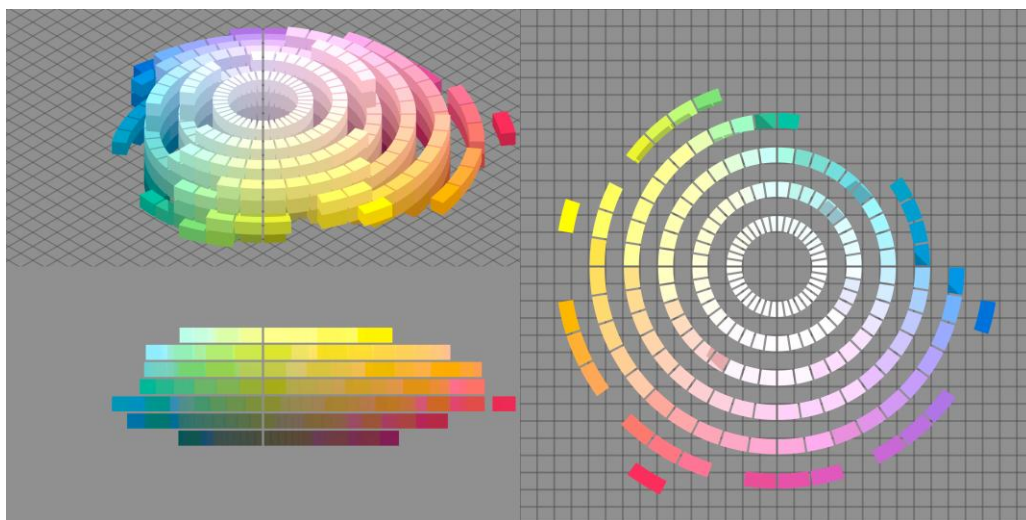
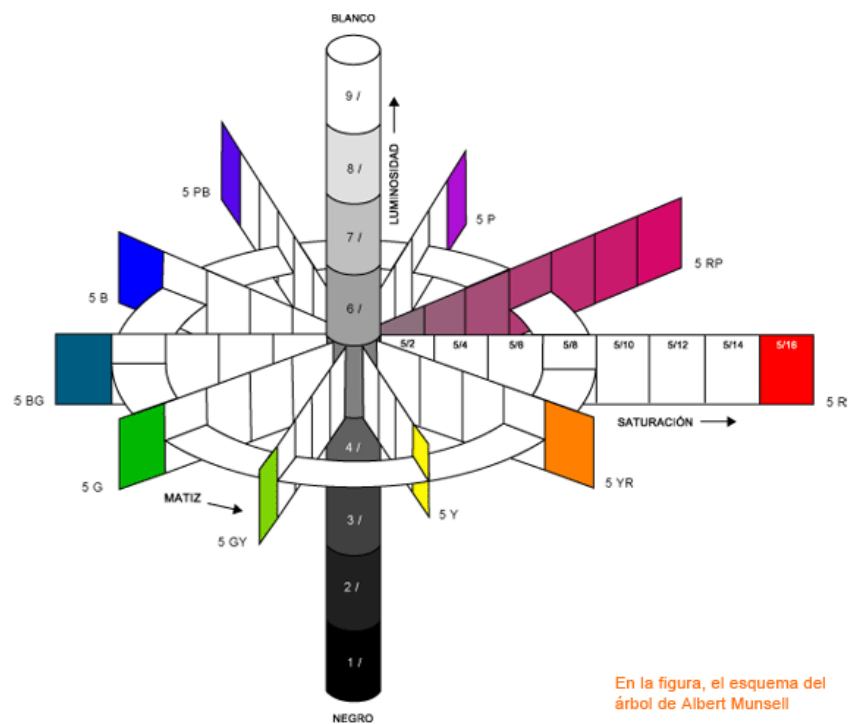


Figura A6. Esquematización de las tres dimensiones del espacio de color de Munsell (arriba) y diferentes perspectivas del sólido irregular del color (abajo).