



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“FORMACIÓN DE PELÍCULAS
PROTECTORAS PARA UNA ALEACIÓN BASE
COBRE”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA**

P R E S E N T A:

JAZMÍN GUADALUPE MILLÁN CASTAÑEDA

DIRECTOR DE TESIS

Dr. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ



CIUDAD UNIVERSITARIA, Cd. Mx., 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



Agradecimientos



Esta tesis de Licenciatura fue realizada gracias a los recursos otorgados por el Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología con la referencia: Proyecto Ciencia Básica 239938.



Agradecimientos	1
Capítulo 1	5
Introducción	5
Hipótesis	6
Objetivos	6
Capítulo 2: Marco teórico	7
2.1 Arqueometalurgia	7
2.1.1 Análisis químico en la arqueometalurgia	8
2.2 Cobre (revisión histórica y técnica)	10
2.2.1 La metalurgia del cobre	10
2.2.2 Propiedades químicas y físicas del cobre	11
2.2.3 Aleaciones base cobre	14
2.3. La edad de Bronce (2500-1500 a.C.)	17
2.3.1 Bronce antiguo (1500 – 1200 A.C)	18
2.3.2 Bronce medio (1200 – 1000 A.C)	19
2.3.3 Edad de bronce final o reciente (1000 – 900 A.C)	20
2.4 Esculturas	21
2.4.1 Técnicas de formación de esculturas (bronce)	21
2.4.1.1 Fusión a la cera perdida	22
2.4.1.2 Técnica a trazos.....	23
2.4.1.3 Micro fusión con cáscara cerámica: técnica de crisol incorporado.	23
2.4.1.4 Método directo con cáscara cerámica	24
2.4.1.5 Técnica a la arena.....	25
2.5 Pátinas del bronce	25
2.5.1 Técnicas de pátina para bronce	25
2.5.2 Tipos de pátinas	26
2.5.2.1 Formación natural de pátinas en bronce.....	26
2.5.2.2 Formación artificial de pátinas en bronce.....	26
Formación de pátinas a bajas temperaturas.	27
2.5.3 Agentes oxidantes empleados en la formación de pátinas artificiales	28
2.5.3.1 Peróxido de Hidrógeno	28
2.5.3.2 Permanganato de potasio	30
2.5.3.3 Nitrato de plata	31



2.5.3.4 PermaBlue	31
2.5.4 Características de las pátinas generadas en esculturas de bronce	32
2.5.4.1 Cuprita.....	33
2.6 Corrosión	33
2.6.1 Tipos de corrosión	33
2.7. Corrosión atmosférica	34
2.7.1 Factores que favorecen la corrosión atmosférica	34
2.7.1.1 Humedad relativa.....	34
2.7.1.2 Efectos de los iones cloruro (Cl^{-}) en la atmósfera.	35
2.7.1.3 Gases en la atmósfera (SO_2 ó SO_3).....	36
2.7.1.4 Cantidad de partículas contaminantes en la atmósfera.....	37
2.7.1.5 Frecuencia de las lluvias.....	38
2.8 Técnicas electroquímicas	39
2.8.1 Seguimiento de potencial vs tiempo	39
2.8.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	39
2.8.2.1 Circuitos eléctricos equivalentes para sistemas en corrosión	
.....	42
2.8.3 Resistencia a la polarización	43
2.8.4 Polarización potenciodinámica	44
2.9 Análisis químicos empleados	45
2.9.1 Espectrometría de emisión atómica (o de chispa).	45
2.9.2 Técnica de difracción de rayos X con incidencia en ángulos rasantes	46
Capítulo 3: Metodología experimental	48
3.1 Probetas metálicas	48
3.2 Preparación de superficies	48
3.3 Condiciones de oxidación	49
3.4 Secuencia de técnicas electroquímicas	50
3.4.1 Condiciones de trabajo	51
3.4.2 Arreglo electroquímico	51
Capítulo 4: Resultados y análisis	52
4.1 Caracterización de la aleación	52
4.2 Técnicas electroquímicas	56
4.2.1 Seguimiento de potencial vs tiempo:	56



4.2.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica	59
4.2.3 Simulación con circuitos eléctricos equivalentes con el programa ECCLab.....	62
4.2.4 Resistencia a la polarización.....	66
4.2.5 Polarización potenciodinámica.....	67
4.3 Análisis químico.....	70
4.3.1 Análisis por la técnica de difracción de rayos X con incidencia en ángulos rasantes.	70
Capítulo 5: Conclusiones	74



Capítulo 1



Introducción

El presente trabajo tiene como objetivo la formación de películas de óxidos (también llamadas pátinas) para una aleación base cobre, esto con el fin de conservar el patrimonio cultural metálico. Las películas generadas serán evaluadas a través de técnicas electroquímicas.

Este tipo de aleación fue sumamente empleada durante la edad del bronce para la elaboración de esculturas, que actualmente se encuentran colocadas en espacios públicos, quedando expuestas a la degradación atmosférica.

Con base en lo anterior el uso de técnicas electroquímicas puede considerarse especialmente adecuado para el estudio de fenómenos de corrosión, que va íntimamente relacionado a la formación natural de pátinas a su vez las técnicas electroquímicas empleadas en este trabajo (no destructivas), nos permiten considerar también sistemas de protección.

El origen de estas pátinas, en muchos casos, se debe a tratamientos de protección que se aplicaban en la antigüedad, de forma rutinaria, para proteger e igualar el color de diferentes ornamentos. En otros casos su origen es debido a procesos de envejecimiento natural en metal, ya sea que fueron producidos por actividad biológica o por reacciones físico-químicas entre la superficie del metal con el medio ambiente



Hipótesis

La protección anticorrosiva ofrecida por capas o películas de cuprita puede ser considerada para la estabilización de esculturas realizadas con aleaciones base cobre.

Objetivos

- Determinar la protección anticorrosiva de capas generadas por diferentes oxidaciones químicas, a través de técnicas electroquímicas.
- Identificarla formación de cuprita en cada oxidación química realizada a la aleación Cu-Pb-Sn y Zn mediante Difracción de Rayos X.



Capítulo 2: Marco teórico

2.1 Arqueometalurgia

La metalurgia es la disciplina que se centra en el estudio de los metales a partir de minerales y la producción de diversas aleaciones.

Las primeras aplicaciones de la metalurgia han desempeñado un papel muy importante a través de la historia ya que puede afirmarse que la historia de la metalurgia y la de la civilización se encuentran íntimamente relacionadas.

Por lo que la arqueometalurgia se puede definir como el estudio de los procedimientos de producción aplicados al trabajo de los metales a través del tiempo.

La arqueometalurgia tiene como campo de investigación el estudio de los procesos derivados de la obtención de piezas metálicas. Estas pueden proceder de minería, hornos de reducción y fundición, procesos de moldes, procesos de forja en frío o en caliente y de procesos de acabado.

También se interesa por el estado en que se encuentran las piezas metálicas en la actualidad, estudiando:

- el ambiente geoquímico del suelo en que han sido hallados
- la caracterización de la capa de corrosión o pátina
- la observación del envejecimiento estructural del metal en la aleación
- la variación de las propiedades mecánicas con el tiempo



De la investigación arqueometalúrgica sobre un producto acabado puede obtenerse bastante información: desde cómo se ha dado forma al objeto y en caso de haber sido expuesto a algún tipo de tratamiento térmico, termoquímico o físico.

El resultado final de este análisis es la reconstrucción del proceso completo de producción, cuyas huellas, por tanto, siguen siendo evidentes en el objeto analizado.

Mientras que, para examinar la estructura interna del metal y su composición, existen dos tipos distintos de análisis: los invasivos, que provocan la destrucción parcial del objeto analizado, y los no invasivos.[1]

2.1.1 Análisis químico en la arqueometalurgia

Como se mencionó anteriormente los análisis químicos empleados en la arqueometalurgia se dividen en dos grupos los invasivos y no invasivos, debido a que este trabajo se encuentra centrado en esculturas metálicas, que tienen un alto valor cultural se recurrió al uso de los no invasivos.

Los análisis químicos invasivos son numerosos y muy diversos teniendo como objetivo el estudio de la composición y valoración de las características de la estructura interna, por lo que a continuación se mencionarán las técnicas que fueron empleadas en este trabajo.



Difracción de rayos X:

“La difracción de rayos X es la resultante de los diferentes rayos de los múltiples átomos que forman la red cristalina. Estos quedan registrados en una película radiográfica situada alrededor de la muestra, o revelados a través del detector que gira en torno a ella. Los análisis pueden efectuarse a partir de un micro muestreo, que evidentemente implica un daño menor al objeto analizado”. [2]

A partir de este análisis se puede conocer la composición química de la escultura sin modificar la estética, ya que esta técnica proporciona como resultados, la cantidad de cada elemento presente en la aleación.

Con base en los resultados del análisis se procede a realizar el balance metalúrgico y finalmente la fusión de los elementos que se encuentran presentes. El procedimiento antes mencionado fue llevado a cabo para la elaboración de la réplica de la aleación empleada en el desarrollo de este trabajo de investigación.

Análisis metalográfico:

Para proceder a este tipo de análisis es importante conocer la composición de la aleación para poder revelar la micro estructura, por lo que el examen metalográfico se volvió cada vez más frecuente en la arqueometalurgia.

El principio de este análisis se basa en el hecho de que los metales antiguos conservan su micro estructura así como tratamientos térmicos y mecánicos que tras un tratamiento metalográfico de la muestra, podrán observarse empleando un microscopio metalográfico.



La técnica clásica consiste en el desbaste mecánico con papel de carburo de silicio a distintos tamaños de partícula, hasta que la superficie quede totalmente lisa y con acabado a espejo.

Posteriormente se ataca con ácidos diluidos de acuerdo a la composición química de la aleación, (ASTM E407 - 072015 Standard Practice for Microetching Metals and Alloys) con el fin de “revelar” la microestructura, finalmente mediante un microscopio óptico se reconocen: defectos, impurezas, precipitados, morfología de los granos y fases.

A través del estudio metalográfico también se obtiene información sobre la elección de técnicas realizadas, y la homogeneidad o heterogeneidad de la aleación con sus inclusiones, fisuras y óxidos.

“La arqueometalúrgia debe estar en grado de estructurar la información obtenida de los análisis realizados con los diversos materiales, y de presentar una síntesis que tenga en cuenta los diferentes datos que le proporciona un determinado yacimiento: el concepto estratigráfico y los datos procedentes de la historia”. [3]

2.2 Cobre (revisión histórica y técnica)

2.2.1 La metalurgia del cobre.

“La palabra griega que define al cobre (khal-kos) se denomina una etapa de la prehistoria que se origina en las regiones del centro y este de la actual Turquía y el occidente iraní a finales del V milenio a.C., y que desde mediados del IV milenio a.C., se desarrolla en Mesopotamia, comenzando también a manifestarse en el continente europeo, en dónde



perdurará hasta final del III milenio a.C. con importantes variaciones cronológicas según las regiones”. [Fernández, H., Maíllo F.]

Las primeras técnicas reportadas son de conformado mecánico con cobre nativo y fueron: martillado en frío o en caliente, conforme avanzó el tiempo se implementó la técnica de fusión de minerales de cobre que concluía con la obtención del cobre metálico, siendo lo más nuevo y característico de esta época.

A finales de esta etapa, también llamada calcolítica hubo un aumento en cuanto a cantidad y calidad de los objetos metálicos, incorporando una variedad de armas tipológicas, a comparación del inicio en donde se dedicaban exclusivamente a ornamenta.

Con base en lo anterior es importante mencionar la existencia de hornos fabricados con materiales cerámicos, que pudieran alcanzar temperaturas tan elevadas que permitirán la fusión de los minerales de cobre, sin sufrir ninguna modificación.

Con todos estos elementos, la obtención y la transformación de minerales cúpricos, mediante un proceso de fusión de mineral en metal con el que elaborar objetos, representa un nuevo paso en la evolución de grupos humanos.

2.2.2 Propiedades químicas y físicas del cobre

El cobre es un metal de color rojizo que se puede encontrar en estado puro en la naturaleza o combinado con otros elementos. Es un elemento químico cuyo símbolo dentro de la tabla periódica es (Cu), tiene un número atómico de 29, un peso atómico de 63.54 g/mol. Es un metal



muy maleable, su punto de fusión es de 1083 °C y su punto de ebullición es de 2350 °C.

Es uno de los metales que el hombre conoció y utilizó primero, gracias a que se encuentra en estado "nativo" o puro en la naturaleza. Se conoce su uso (en estado puro) desde la antigüedad en regiones de oriente próximo (actuales Irak y Turquía), usándose para fabricar armas, joyas y diversos utensilios, siendo sustituido en gran parte de esos usos por el bronce que es una aleación de cobre y estaño, y posteriormente por otros metales como el hierro.

En la actualidad gracias a las distintas cualidades físicas y químicas que posee, es muy utilizado en diversos campos, por ejemplo, en electrónica por ser un metal que permite fácilmente la conductividad eléctrica, así como en química, entre otras cosas por sus propiedades catalizadoras.

Características físicas

El cobre comparte junto con otros metales varias características físicas, entre las que se cuentan las siguientes:

Conductividad eléctrica.- El cobre es uno de los metales que tienen mayor conductividad eléctrica; (la conductibilidad eléctrica es la capacidad de un material para conducir corriente eléctrica, dejando circular libremente cargas eléctricas gracias a que dentro de su estructura hay muchos electrones con vínculos débiles que permiten el movimiento de las partículas), tiene una conductividad de $59,6 \times 10^6$ S/m, en un hilo de cobre puro de un metro de longitud y un gramo de masa tiene una resistencia eléctrica de $0,15388 \Omega$ a una temperatura de 20 grados centígrados, siendo asignado como medida estándar de conductividad eléctrica. A pesar de que el cobre en sí no es magnético,



al pasar electricidad, a través de hilos de cobre en bobinados se produce un campo magnético.

Conductividad Térmica. - El cobre, igual que los demás metales es un buen conductor de calor; tiene una conductividad de 385 k (W/mK) debido a esa peculiaridad ha sido usado desde la antigüedad para fabricar utensilios para cocinar alimentos.

Dureza. - Es duro a temperatura ambiente y temperaturas frías; presenta resistencia a distintas alteraciones físicas, tales como a ser cortado, golpeado o al recibir fuerzas de tracción y empuje. Esa dureza es menor a la de otros materiales como algunos minerales metálicos y no metálicos. Igual que otros metales se vuelven frágiles al ser sometidos a temperaturas extremadamente bajas.

Ductilidad. - Es junto con el oro y el plomo uno de los metales más dúctiles; sus moléculas pueden deslizarse unas sobre de otras logrando estirarse sin romperse, propiedad por la que es usado para la fabricación de cableado y diversos artefactos que constantemente son sometidos a fuerzas como presiones, estiramientos y al movimiento.

Maleabilidad. - El cobre es uno de los metales más maleables junto con el Oro y el Plomo; a temperatura ambiente puede deformarse sin romperse o agrietarse; puede ser transformado estando a temperatura ambiente, como al ser martillado o mediante estiramiento, y presiones continuas. [4]



Características químicas:

El cobre puede tener valencia (estado de oxidación) +1 o valencia +2. La solución acuosa de iones cobre en estado de oxidación +2 presentan un color azul, mientras que el ion cobre en estado de oxidación +1, suele ser incoloro.

El cobre y los compuestos del mismo les confieren un color verdoso a las llamas.

El cobre y las aleaciones de cobre son especialmente resistentes a la corrosión en comparación a otros metales de uso común, gracias a su capacidad para formar compuestos estables que le ayudan a protegerse contra los ataques de la corrosión. Cuando se expone a la atmósfera, en la superficie del cobre y sus aleaciones se forman capas protectoras de óxido y sales básicas poco solubles. El cobre puede alearse con algunos elementos que influyen de forma positiva en la formación de dichas capas. [5]

2.2.3 Aleaciones base cobre

El objetivo de una aleación es ejercer un efecto sobre el metal base, con el fin de potenciar o inhibir sus propiedades, para mejorarlas para un fin deseado.

Las aleaciones de cobre son aquellas que utilizan como base a este metal. Existe una gran diversidad, cuyas composiciones determinan particulares características técnicas y, en consecuencia, su disímil utilidad y función. Entre las principales aleaciones del cobre se encuentran:



- Latón (45-95% de cobre y el resto de zinc. Con el posible agregado en cantidades de pequeñas de elementos como estaño, plomo, manganeso, níquel, aluminio y silicio). Es más duro que el cobre, aunque fácil de mecanizar, grabar y fundir. Es resistente a la oxidación y a las condiciones salinas.
- Bronce (Cobre con 2 a 22% de estaño. Puede contener además otros elementos como aluminio, berilio, cromo o silicio). Es la primera aleación metálica fabricada deliberadamente por el hombre. Es resistente a la corrosión y altamente conductor del calor, por lo que se utiliza en baterías eléctricas, turbinas, válvulas, tuberías y uniones de fontanería.
- Alpaca (50-70% de cobre, 13-25% de níquel, y 13-25% de zinc). Sus propiedades varían ampliamente de acuerdo a la proporción de los elementos que la componen. Llega a máximos de dureza y a mínimos de conductividad.

Otros elementos aleantes del cobre utilizados con aplicaciones técnicas son: cadmio (mayor resistencia), cromo (alta conductividad eléctrica y térmica), hierro y fósforo (buenas propiedades mecánicas, alta conductividad eléctrica y resistencia térmica), aluminio (buenas propiedades mecánicas y elevada resistencia a la corrosión), plata (más dureza y resistencia térmica con la misma conductividad eléctrica), berilio (gran resistencia a la corrosión).[6]



2.3. La edad de Bronce (2500-1500 a.C.)

Las primeras aplicaciones del cobre tuvieron lugar en herramientas y armas, que durante el desempeño mostraron el defecto básico de este metal: su baja dureza. Aproximadamente en esta época el hombre aprendió a corregir las propiedades del cobre metálico añadiendo distintos elementos aleantes, particularmente con estaño.

De esta manera, alrededor del año 2,500 a.C. se dio comienzo a la edad del bronce en el mundo civilizado.

No existe información directa que indique el lugar donde aparecieron los primeros bronce, pero se considera a la ciudad de Troya, en Asia Menor, como su patria más probable.

“Los bronce que se obtuvieron en el mundo antiguo contenían normalmente 8 y 15% de estaño. Esta cantidad no sólo certificaba la dureza del metal, sino que también mejoraba considerablemente la fluidez, lo que era de gran importancia para la fundición de piezas, arte en que la habilidad de los griegos aún no ha sido superada.”

En Europa se han encontrado bronce muy antiguos, tal vez por la abundancia de minas de estaño en este continente, haciendo énfasis en España e Inglaterra.

Aparte del estaño, muchos bronce antiguos, contienen arsénico, que endurece el cobre. En distintos bronce el contenido de arsénico varía entre 0.5 y 5%.

“Otros bronce antiguos contienen también antimonio, níquel y plomo, este último se encuentra en cantidades más considerables a comparación de los otros dos, ya que el cobre y el plomo son sólo



parcialmente miscibles en estado líquido y prácticamente insoluble en estado sólido generando la formación de precipitado, este aleante incrementa la maquinabilidad por lo que fue sumamente empleado en esculturas.

La Edad del Bronce se divide en tres periodos cronológicos: el Bronce Antiguo, el Bronce Medio, y el Bronce Final”. [6]

2.3.1 Bronce antiguo (1500 – 1200 A.C).

Es una sociedad primitiva dedicada a la caza y la pesca. Surgen las primeras actividades agrícola-ganaderas y la comercialización de los metales. En cuanto al armamento aparecen las primeras hachas planas similares a las de piedra.

A nivel metalúrgico, encontramos un ámbito internacional marcado por un alto potencial en recursos minerales, que se concentran en yacimientos de cobre en la zona que actualmente sería Eslovaquia; en yacimientos de oro en Transilvania; y estaño, en Bohemia. El desarrollo de la metalurgia y la minería perfectamente organizada que encontramos a partir de esta fase permite asistir a una producción estandarizada.

Tenemos la aparición de la navegación fluvial a vela, que implica que los desplazamientos comerciales sean cada vez más cortos. A la vez, es un periodo marcado por la producción armamentista, con grandes diferencias socioeconómicas que generan un nuevo patrón de asentamiento marcado por las ciudades fortificadas, ya que los conflictos bélicos son frecuentes. [8]



Para las guerras aparece un nuevo diseño de movilidad, el carro de combate, formado por el caballo y la rueda de ratio. Esto forma un nuevo modelo de poder, el caballero, que es aquel que tiene capacidad económica para tener caballo y armamento propio. El nuevo diseño en el modelo de armamento personal viene marcado por la daga y el puñal, además de contar con la aparición de los remaches. [9]

2.3.2 Bronce medio (1200 – 1000 A.C)

Los seres humanos de esta era comienzan a viajar con fines comerciales. Surgen los primeros edificios. Aquí se nota un salto en cuanto a la evolución en las armas de guerra y su organización bélica/militar pues sus armas ya son más individuales. Así se forjan espadas y estoques.

Es solo a partir de ahora cuando se inicia la verdadera metalurgia del Bronce, y encontramos productos de aleaciones de cobre y estaño. El instrumental metálico producido está dirigido a tres focos principales: producción de armamento, con la desaparición de los puñales y alabardas, y la presencia de espadas y una tipología variada de hachas; todo un bagaje de productos de adorno, como expresión de las diferencias socioeconómicas, como puñales y brazaletes, y los torques, que son gargantillas de oro; y en tercer lugar una producción basada en artículos de primera necesidad, como las vajillas domésticas. En la producción cerámica, encontramos un renacimiento de la cerámica decorada.

Se generaliza el uso del bronce, con producciones en serie, realizadas con moldes de piedra. La base económica fundamental fue la metalurgia, ya que permitía la aparición de mejoras en el armamento y en el utillaje. Los adornos en metal proliferan. Los lugares de habitación



no son muy grandes, y están situados en zonas altas, con defensas naturales, a veces rodeados de murallas de madera y tierra, con uno o más fosos. Las viviendas son de planta rectangular o trapezoidal, construidas con madera y materiales perecederos. [8]

2.3.3 Edad de bronce final o reciente (1000 – 900 A.C)

Es el periodo de transición hacia la edad de hierro. Hay una gran transformación cultural. Surgen las tumbas como símbolo de poder y status social. También aparecen asentamientos en lugares elevados con murallas y grandes fuertes. Desde el punto de vista bélico surge mayor variedad de espadas y puntas de lanza. También se fabrican vestimenta de guerra (corazas, escudos, cascos, etc).

Es en estos momentos cuando aparece un nuevo desarrollo metalúrgico, con transformaciones a todos los niveles. En primer lugar, aparecen unos hornos que son capaces de llegar a temperaturas de hasta 1500 grados. Además, se inicia el uso de un mineral que ahora no precisa de hacer grandes prospecciones, es decir, el hierro.[9]

Todos estos grandes cambios en el mundo metalúrgico traen consigo el inicio de la producción metalúrgica en serie, que a su vez trae como consecuencia un proceso de abaratamiento de los costes de producción, y una socialización de la metalurgia, permitiendo su llegada a casi todos los sectores de la sociedad sin estar vinculados exclusivamente a la religión y a demostración de poder o riqueza.

Hay una nueva gama de productos metalúrgicos, donde el armamento tiene un papel fundamental, puesto que aparecen las primeras armaduras, las cuales se suman a las ya existentes espadas, cascos y escudos. Con las armaduras nos encontramos toda una serie de



elementos, puesto que cubren gran parte del cuerpo, como las espinilleras, rodilleras, chalecos para el torso.

Los grandes núcleos de población tienen sus propios centros de producción metalúrgica, lo que significa que la producción metalúrgica se va especializando por zonas cada vez más pequeñas.[10]

2.4 Esculturas

“La escultura tiene por objeto crear formas y armonizar volúmenes en el espacio. El escultor al hacer formas, trabaja con las tres dimensiones. La escultura existe en el espacio, son cuerpos en el espacio, tiene sus propios medios de expresión y los volúmenes y las masas están sometidas a disciplina de técnica y de ritmo”. [11]

A través de los tiempos se han empleado diversos metales para la producción de objetos escultóricos, siendo evidente que algunos de ellos han gozado de preferencia tanto por razones estéticas como prácticas. El bronce es naturalmente, la aleación más popular debido a su durabilidad, a su color natural y a la gama de pátinas que suelen formarse en la superficie.

Con base en lo anterior, esta aleación cumplió con lo requerido en cuanto a durabilidad frente al clima de la zona geográfica donde quedó colocada.[12]

2.4.1 Técnicas de formación de esculturas (bronce)

“Los principios en que se basa el vaciado en bronce son plenamente similares a los demás metales. Existen dos métodos básicos, el directo y el indirecto, ambos con las modalidades de vaciado sólido y vaciado en hueco. Normalmente, los vaciados sólidos son más limitados en tamaño,



debido al hecho de que un vaciado en bronce no debe tener más de 2.5 cm de grosor. Las secciones de un mayor grosor darán como resultado una mala contracción y distorsiones difíciles de reparar. En consecuencia, cuando se quiere vaciar una figura, las limitaciones de grosor impedirán realizar un vaciado que supere los 25-30 cm de altura y si la figura es redonda, aún puede que tenga que ser más pequeña".

[13]

2.4.1.1 Fusión a la cera perdida

Esta técnica de fundición es utilizada en esculturas de bronce de tamaño grande y mediano. Este procedimiento consistía en recubrir el modelo original, por lo común bastante tosco, con una capa de cera, para, a continuación, elaborar sobre la misma los detalles más delicados. Concluida esta labor, se procedía a colocar en determinados puntos del molde unas varillas de cera, que se proyectaban hacia fuera, y se recubría todo con yeso. Al calentar el molde resultante, la cera derretida salía al exterior a través de los canales vacíos de las varillas. Entonces, se podía verter el bronce en el espacio libre que quedaba entre el núcleo y el revestimiento de yeso, dejando escapar el aire a través de los canales que habían permitido desalojar la cera. Si quedaba algo de aire atrapado en el interior, este impedía que el bronce líquido fluyese a través de todo el espacio hueco y el resultado fuera defectuoso. Puesto que el modelo de cera se habrá perdido en el momento de la fundición, cualquier fallo obligaba a reiniciar el proceso desde el principio. Cuando se enfriaba el bronce vertido, se procedía a romper el molde con el fin de extraer el objeto. En el siglo XVI los escultores consiguieron perfeccionar la fabricación de moldes, era necesario cortar las conducciones para el aire, ahora convertidas en filamentos de metal sólido, limar asperezas que cubrían toda la superficie, cincelarla, pulirla



y, además darle cierta pátina, a fin de realzar la luminosidad del metal. Antes de pintarlo se solían grabar los detalles delicados de la ropa o de los rasgos faciales, y se añadían los dorados, si la obra lo requería. Dadas las complicaciones técnicas de la fundición de bronce, a menudo eran profesionales (fabricantes de campanas o especialistas en artillería) quienes se encargaban del trabajo de dar su forma final a los modelos del escultor definiendo la naturaleza de la producción artística de este período.[14]

2.4.1.2 Técnica a trazos

Esta técnica fue diseñada para la formación de figuras pequeñas macizas, relieves, medallas y monedas, el bronce líquido se vertía en el interior de un molde, por lo común de yeso del modelo original. Teniendo cuidado, este molde se podía utilizar más de una vez. [14]

2.4.1.3 Micro fusión con cáscara cerámica: técnica de crisol incorporado.

Esta técnica procede de la creada por David Reid y desarrollada por Juan Carlos Albaladejo, combinando procedimientos tradicionales asiáticos unido a materiales de última tecnología industrial. Gracias al uso de la cáscara cerámica, podemos realizar piezas de un máximo de 1,5 kilos de bronce con dimensiones no superiores a 25 cm. aproximadamente.

Esta es una de las técnicas más seguras para la iniciación en el terreno de la fundición, dado que es una de las más fáciles de abordar, por la cantidad de metal empleado y sencilla infraestructura requerida.

Para esta técnica se tiene que realizar conjuntamente en cera el modelo+ el árbol de colada + el crisol, que posteriormente es abierto



para la observación directa de la fusión del metal. Todo ello no deberá superar los pesos y medidas indicados. A continuación, se estucará con material refractario, grafito y talco, descendiéndose por choque térmico usando una campana de descere. Finalmente, el proceso de fusión y colado se realizará introduciendo en el crisol el metal previamente pesado y proporcionado en relación al peso de la cera a fundir, y mediante extracción de la pieza del horno con tenaza volteándola sobre un lecho de arena. El metal pasará a ocupar el espacio del modelo por presión metalostática y sin la ayuda de ninguna fuerza adicional.

2.4.1.4 Método directo con cáscara cerámica

Esta técnica permite la realización de piezas más grandes mediante la fusión del metal en un crisol aparte. Requiere igualmente que se preste gran atención a la hora de aplicar convenientemente las sucesivas capas de material refractario (sílice coloidal más caolinita o alúmina...), evitando la dilatación de la cera en un secadero ventilado hasta su descere, minimizando de esta forma el riesgo de fuga del metal en la colada y por consiguiente la posibilidad de pérdida de la pieza, que en ocasiones puede ser un modelo único.

Árbol de colada + bebederos se colocan en vertical, de manera directa y sin apenas necesidad de respiraderos, mientras que el modelo es normalmente colocado en horizontal. La colada se suele realizar en caliente mediante la aplicación de calor al molde; facilitando la entrada y fluidez del metal en el vertido.[15]



2.4.1.5 Técnica a la arena

Esta es la técnica más extendida en las fundiciones industriales profesionales, aunque tradicionalmente también se ha empleado en el terreno artístico, por su bajo costo.

Esta técnica es empleada para la fundición de modelos, es decir, que la pieza y vaso de colada se fabrican con poliestireno expandido. El material refractario empleado para la confección de las cajas necesarias para los procesos a la arena es, a diferencia del moldeo en verde tradicional, el de la arena con moldeo químico (sílice tratado de granulometría específica más una resina furánica o fenólica).[15]

2.5 Pátinas del bronce

Debido a la formación espontánea de pátinas, el cobre y sus aleaciones tienen una buena resistencia a la corrosión atmosférica. La formación del óxido de cobre es muy rápida al inicio pero una vez que la película de óxido alcanza un espesor suficientemente elevado la velocidad de crecimiento disminuye considerablemente debido a la lenta difusión de los iones cobre desde la superficie metálica a través de la capa de óxido. La capa formada, generalmente de color marrón, comienza a experimentar diversos cambios.

2.5.1 Técnicas de pátina para bronce

El bronce es una aleación constituida principalmente por cobre, estaño y zinc que en conjunto dan una apariencia de colores dorados y marrones, lo cual se define a través de la cantidad de cada uno de los elementos aleantes mencionados. Una pieza de bronce de alta calidad frecuentemente contiene tanto como un 90 o 95 por ciento de cobre. Y



como con el cobre, la pátina se da en la capa exterior del bronce cuando se oxida, lo cual cambia su color original. El proceso de oxidación y cambio de color puede suceder de muchas formas, lo cual afecta el resultado de la pátina. Ya que el bronce es uno de los metales favoritos usados por artistas para esculturas, el proceso de pátina es frecuentemente detallado y preciso, para obtener un resultado específico en la misma.

2.5.2 Tipos de pátinas

2.5.2.1 Formación natural de pátinas en bronce.

La formación natural de pátinas se da cuando, la escultura queda expuesta a ciertos factores ambientales que favorecen la aparición de óxidos en forma de película.

El proceso depende totalmente del medio en que se encuentre, es decir condiciones climáticas, calidad del aire, en algunos casos si es un ambiente marino.

Las pátinas naturales varían el color si el bronce está cubierto con tierra o agua, y según la cantidad de tiempo que lo este y los colores se limitan generalmente a azules, verdes, blancos y a veces tonos rojizos, que son: nitratos, fosfatos, sulfatos de cobre.

2.5.2.2 Formación artificial de pátinas en bronce

La formación artificial de pátinas consiste en aplicar tratamientos químicos reportados en la literatura y aplicados sobre la superficie, lo que se buscaba es reproducir revestimientos de aproximadamente la misma composición química, que de las pátinas producidas durante la corrosión natural del cobre y sus aleaciones.



Utilizando agentes oxidantes como permanganato de potasio, dicromato de potasio, ácido sulfúrico diluido, etc. que reaccionan con la superficie para formar una capa delgada de corrosión de color tal y como se formarían naturalmente.

La pátina puede ser transparente u opaca y a veces se aplica en cierto número de capas para producir efectos muy variados.

“Tradicionalmente las esculturas se han patinado en distintos tonos de marrones y verdes como imitación de los colores que forman naturalmente el bronce y el cobre expuestos a la intemperie para crear la simulación del paso del tiempo”. [16]

Formación de pátinas a bajas temperaturas.

El proceso de formación de pátina es similar a la técnica de pátina en caliente, excepto que los químicos se aplican sobre una pieza sin calentar. El color de la pátina tarda horas o días en mostrar resultados, y alcanzar el tono deseado puede requerir varias aplicaciones de químicos.

Las ventajas que muestra este proceso en comparación al anterior es que la intensidad de colores suele ser más profunda, de manera muy similar a la formación de pátinas naturales. [16]

Formación de pátinas a altas temperaturas.

Este tipo de pátinas es muy popular entre los artistas que se dedican a trabajar con esta aleación, ya que la formación de la pátina se da con relativa rapidez, en comparación con las demás.



El proceso consiste en elevar la temperatura de la pieza con un soplete o algún otro método, posteriormente se aplica un agente oxidante sobre la superficie, mientras esta aún se encuentra caliente y “porosa”, esto con el fin de acelerar la reacción de óxido-reducción.

La aplicación del agente oxidante se realiza con un pulverizador o un pincel, hasta alcanzar los colores de la pátina deseada, en algunos casos no se llegaba a tener una superficie homogénea o con el acabado deseado debido a que algunas áreas se enfriaban rápidamente y debían volver a calentarse.

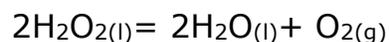
En cuanto a la elección del agente oxidante dependerá de la pátina que desee formarse, ya que hay una amplia variedad de fórmulas químicas que ofrecen diversos tonos de marrón, algunos de verde, azul, rojos, negro y la combinación de cualquiera de éstos.

2.5.3 Agentes oxidantes empleados en la formación de pátinas artificiales.

La selección de agentes oxidantes empleados a lo largo de este trabajo fue con base en su poder oxidante, el cual se describirá a continuación.

2.5.3.1 Peróxido de Hidrógeno

La descomposición del peróxido de hidrógeno para formar oxígeno y agua con la evolución de calor se expresa con la siguiente ecuación:



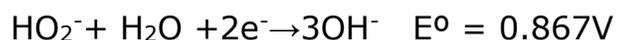
Los grados comerciales de peróxido de hidrógeno son bastante estables, normalmente pierden menos del 1% de concentración por año. A esta velocidad de descomposición, el calor se disipa fácilmente en los



alrededores y el peróxido de hidrógeno permanece a temperatura ambiente. Sin embargo, varios factores pueden aumentar la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno por unidad de tiempo, misma que normalmente es lenta. Los factores primarios que deben ser controlados para impedir un aumento en la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno son la temperatura, la contaminación y el pH. La temperatura de la solución de peróxido de hidrógeno es una variable importante ya que la velocidad de descomposición se duplica aproximadamente por cada 10°C de aumento.

La descomposición homogénea se incita por los contaminantes disueltos, tales como álcalis, ácidos fuertes y sales de metales de transición (níquel, cromo, cobre, hierro, etc.). La descomposición heterogénea del peróxido de hidrógeno está localizada en la superficie de contaminantes catalíticos sólidos, usualmente metales. El contacto del peróxido de hidrógeno con materiales de construcción impropios (cobre, latón, zinc, acero dulce, etc.) es una causa primaria de la descomposición heterogénea. [17]

La estabilidad inherente del peróxido de hidrógeno también es afectada por el pH. Normalmente, la estabilidad es mejor en la región del pH neutro. La disminución de estabilidad a un pH menor normalmente no es considerable, pero a un pH más alto ésta se deteriora muy rápidamente y el peróxido de hidrógeno alcalino puede ser muy inestable presentándose la siguiente reacción:



“Estos potenciales positivos tan altos sitúan al peróxido en el grupo de los más poderosos agentes oxidantes. No solamente este peróxido es inestable con respecto a la oxidación del agua pero también a su propia



oxidación y reducción en ambas soluciones ácidas y alcalinas, actuando como agente oxidante o reductor".(Higuera Cobos & Trsitrancho Reyes, 2016)

2.5.3.2 Permanganato de potasio

El Permanganato de Potasio es uno de los compuestos de manganeso más importantes y es irremplazable en numerosos procesos. Es sólido a temperatura ambiente, sus cristales son de color púrpura oscuro, con frecuencia su apariencia es violeta azulada debido a una pequeña reducción superficial.

Tiene un sabor dulce astringente aunque no posee olor. El calor genera su descomposición a 240 °C, liberando oxígeno e incrementando la temperatura, debido a que es una reacción exotérmica. Es soluble en agua formando soluciones desde rosadas hasta púrpura oscuro dependiendo de la concentración; también es soluble en alcohol metílico, ácido acético, acetona y piridina.

El permanganato de potasio es una sustancia estable en condiciones ordinarias de uso y almacenamiento. Es un oxidante fuerte y en contacto con otros materiales puede causar fuego, con formación de vapores metálicos tóxicos. El permanganato de potasio no es combustible, pero la sustancia es un oxidante fuerte y su calor de reacción con agentes reductores o combustibles puede provocar ignición. El contacto con sustancias oxidables puede provocar combustión extremadamente violenta. Los oxidantes fuertes pueden explotar cuando son agitados o expuestos al calor, llamas, ó fricción. También pueden actuar como fuente de iniciación para explosiones de polvo o vapores. El contacto con sustancias oxidables puede provocar combustión extremadamente violenta. Los contenedores sellados



pueden romperse al calentarse. Es corrosivo y causa quemaduras al contacto.[18]

2.5.3.3 Nitrato de plata

“El nitrato de plata (AgNO_3) se utiliza en fotografía, fabricación de espejos, plateado, teñido, coloración de porcelana y grabado del marfil. Además, es un reactivo importante en química analítica y un intermediario químico. Se emplea en la fabricación de tintas simpáticas e indelebles, como inhibidor de la estática en alfombras y materiales tejidos y como desinfectante del agua”.[19]

El nitrato de plata es un poderoso agente oxidante, además de ser sumamente cáustico, corrosivo y dañino para la salud.

2.5.3.4 *PermaBlue*

El *PermaBlue* es sumamente empleado en el pavonado de diversas piezas que suelen ser aceros, para generar la formación de magnetita y proporcionar un acabado más estético.



2.5.4 Características de las pátinas generadas en esculturas de bronce

En la tabla 1 se muestran las características de las principales pátinas o productos de corrosión que se pueden obtener en aleaciones de cobre

Tabla 1 Características de los principales productos de corrosión del cobre ó pátinas. [20]

NOMBRE	CARACTERISTICAS
Tenorita.	Óxido de cobre CuO Color oscuro. Se forma por reacción con el oxígeno.
Cuprita.	Óxido de cobre Cu_2O Color rojo. Es un estado más avanzado de la tenorita, con más presencia de agua
Malaquita.	Carbonato de cobre $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ Color verde oscuro
Azurita	Carbonato de cobre $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ Varias tonalidades de azul. Es químicamente similar a la malaquita.
Atacamita	Oxicloruro de cobre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ Color verde esmeralda a verde oscuro. Se forma a partir de otros minerales de cobre primarios, como los sulfuros.
Brocantita.	Sulfato de cobre $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$. Color verde. Está asociado a un estrato inferior de la cuprita.



2.5.4.1 Cuprita

La cuprita (Cu_2O) óxido de cobre (I) se presenta en cristales octaédricos de color rojo sangre, que tienden a oscurecerse con la luz solar, en masas granulares o terrosas.[21]

“La generación de estas películas se explica mediante la reacción que se lleva a cabo entre el metal y el medio ambiente por la interacción con el oxígeno, azufre u otras sustancias”. [23.]

2.6 Corrosión

“La corrosión es el deterioro que sufre un material a consecuencia de un ataque químico por su entorno, mientras que a la formación de una película artificial sobre ciertas esculturas se le llama pátina”. [24]

2.6.1 Tipos de corrosión

Los tipos de corrosión suelen clasificarse de acuerdo con la morfología del metal corroído, pero finalmente se encuentran interrelacionadas de alguna manera.[24]

General o Uniforme

Es aquella corrosión que se produce con el adelgazamiento uniforme producto de la pérdida regular del metal superficial. A su vez, esta clase de corrosión se subdivide en otras.

Corrosión por Picadura o “Pitting”

Es altamente localizada, se produce en zonas de baja corrosión generalizada y la reacción anódica que se lleva a cabo produce unas pequeñas marcas con profundidad sobre la superficie. Puede observarse



generalmente en superficies con poca o casi nula corrosión generalizada. Ocurre como un proceso de disolución local donde la pérdida de metal es acelerada por la presencia de un ánodo pequeño y un cátodo mucho mayor.

2.7. Corrosión atmosférica

Este tipo de corrosión se da mediante un mecanismo de naturaleza electroquímica refiriéndose a que el electrolito está constituido por una película de humedad extremadamente delgada o una película acuosa, cuando el metal aparece perceptiblemente mojado. Bajo la película de electrolito la mayoría de los metales expuestos en la atmósfera se corroen por medio del proceso catódico de reducción de oxígeno. Únicamente en el caso de un alto grado de contaminación por productos ácidos adquiere importancia la reacción de descarga de iones hidrógeno. El proceso de corrosión atmosférica es la suma de los procesos parciales (individuales) de corrosión que tienen lugar cada vez que se forma la capa de electrolito sobre el metal. Las precipitaciones acuosas (lluvia, nieve o niebla) y la condensación de humedad por cambios de temperatura son, sin duda, los principales promotores de la corrosión en la atmósfera. [24]

2.7.1 Factores que favorecen la corrosión atmosférica

2.7.1.1 Humedad relativa

La humedad relativa es el porcentaje de vapor de agua en el aire a una temperatura dada en comparación con el valor de saturación ó máxima solubilidad de agua que puede estar presente a esa misma temperatura. Se expresa porcentaje a esa misma temperatura. Un valor de humedad



relativa del 100% indica máxima saturación de agua en la atmósfera y se denomina como el punto de rocío.

Se ha comprobado que este factor es de gran importancia en la corrosión atmosférica ya que esta ocurre por un proceso electroquímico. Los millones de micro-zonas que se encuentran en zonas catódicas en un material metálico necesitan de un electrolito a fin de establecer el contacto eléctrico correspondiente necesario para que ocurra el intercambio de electrones asociados en un proceso corrosivo.[22]

2.7.1.2 Efectos de los iones cloruro (Cl^-) en la atmósfera.

Los cloruros contenidos en el medio al cual es expuesto son los grandes responsables del gran nivel de corrosión de los materiales metálicos en ambientes marinos ya que:

Los productos de corrosión formados entre el metal y el ión cloruro son muy solubles en agua en comparación con la capa de óxido formada sin iones cloruros. Lo anterior indica que la capa de productos de corrosión formadas en ambientes salinos no tenderá a proteger al metal ya que tiende a disolverse con la humedad y/o el agua presente, generando el crecimiento gradual de este fenómeno a lo largo de la superficie.

El cloruro de sodio y otras sales son sustancias muy higroscópicas, es decir, muy absorbentes de agua. Esta característica conduce a una mayor retención del agua (de la humedad condensada) sobre las superficies metálicas cuando hay sales o salitres depositados sobre las estructuras, equipo y materiales expuestos a medios marinos. Mientras mayor es el tiempo de contacto entre la humedad y el material metálico, mayor es la corrosión atmosférica.[25]



Finalmente, la presencia de cloruros en una solución acuosa disminuye la resistividad de dicha solución lo cual promueve la conducción eléctrica (iones y electrones) y facilita el contacto entre las diversas micro-zonas anódicas y las micro-zonas catódicas del material metálico, lo cual, unidos al hecho de una capa húmeda de mayor permanencia sobre dicho material, conduce a una mayor corrosión que la observada en el caso de no existir salitre.

Cada día es transportada una cantidad enorme de sal desde el mar hacia tierra adentro. Dicha cantidad disminuye rápidamente mientras mayor es la distancia de separación a la costa o playa respectiva. Investigaciones realizadas en varios sitios marinos muestran que la corrosión es varias veces mayor a cero metros de la playa en comparación de la medida a 500 metros.

2.7.1.3 Gases en la atmósfera (SO_2 o SO_3)

En el caso de SO_2 o de SO_3 , se ha comprobado experimentalmente que atmósferas con dichos gases son más corrosivas que en el caso de atmósferas libres de estos compuestos. También se observa un mayor deterioro de los recubrimientos y pinturas al aumentarse el nivel de SO_2 o de SO_3 .

Cuando el SO_2 o el SO_3 son absorbidos sobre la superficie metálica, al reaccionar con la húmeda presente se forman ácidos (sulfúrico y sulfuroso) las cuales atacan y disuelven los óxidos formados exponiendo de esta forma, mas metal fresco a la corrosiva atmósfera. De allí que un equipo eléctrico, por ejemplo, expuesto a alta humedad y a gases de combustión (alto contenido de SO_2 o de SO_3) sufrirá más corrosión y por lo tanto deberá ser ideado un programa de mantenimiento adecuado así como el uso de recubrimientos o sistemas de pinturas resistente a este



tipo de atmósferas. El mecanismo de corrosión de los metales por el SO_2 implica varias etapas. Primero ocurre una captación de SO_2 de la atmósfera por el metal. No hay que olvidar en esta fase la condición superficial, por ejemplo, la rugosidad, que determina el número de centros catódicamente activos y que pueden influir en el grado de absorción del SO_2 . Este gas puede ya sea absorberse sobre la superficie metálica seca o en la película acuosa, cuando el metal está humedecido, con formación de un electrolito de baja resistencia. La oxidación del SO_2 por el oxígeno de la atmósfera y su disolución en la capa de humedad produce SO_3 y el ácido sulfuroso y sulfúrico, que reaccionan, por ejemplo, con el hierro para dar sulfato ferroso y otros productos, como sulfito y tiosulfito. El mecanismo hidrolítico de corrosión por SO_2 se puede resumir en la siguiente secuencia:

SO_2 (gas) Absorción sobre metal SO_2 (absorbido)

SO_2 (absorbido) + O_2 (gas) + humedad

H_2SO_4 + H_2SO_3 + SO_3 + metal

2.7.1.4 Cantidad de partículas contaminantes en la atmósfera

Además del efecto visible de los contaminantes atmosféricos al ensuciar las superficies metálicas, las partículas de carbón, polvo, tierra y/o arena tienden a retener la humedad y sales, lo cual conduce a una mayor corrosión o deterioro del material al depositarse sobre la superficie del mismo, en comparación con la misma superficie, pero limpia de sólidos.

El efecto primordial de los contaminantes sólidos es el de disminuir el nivel crítico de humedad relativa a la cual se inicia la corrosión



atmosférica. En el caso del hierro, si este está sucio, la corrosión atmosférica, comienza a valores menores al 60% que viene a ser el valor crítico cuando el material está limpio.

Los contaminantes sólidos tienden a aumentar la corrosión del mismo, al retener una mayor cantidad de cloruro y/o de agua sobre la superficie metálica.[26]

2.7.1.5 Frecuencia de las Lluvias

Las lluvias pueden contribuir a aumentar la corrosión atmosférica o pueden disminuirla, todo depende del grado de contaminación sobre las superficies metálicas respectivas.

La aleación con la cual se elaboró este trabajo se encuentra expuesta a una atmósfera urbana; en donde la lluvia presenta un pH bajo, característico de lluvias ácidas.

Todos los factores antes mencionados, contribuyen decisivamente en la corrosión atmosférica, sin embargo, hay otros parámetros, no dependientes de la naturaleza, que poseen un gran peso en la velocidad de corrosión de materiales metálicos expuestos a la atmósfera. Estos parámetros, dependientes del hombre, son los siguientes: el diseño de la estructura, una mala selección y/o aplicación del recubrimiento o pintura y un programa de mantenimiento mal diseñado desde el punto de vista de la corrosión. [27]



2.8 Técnicas electroquímicas

Debido a que los fenómenos de corrosión que suelen afectar al patrimonio cultural metálico son casi de manera exclusiva electroquímica, el uso de técnicas electroquímicas puede considerarse especialmente adecuado para el estudio de los mismos, considerando también sistemas de protección.

2.8.1 Seguimiento de potencial vs tiempo

Esta técnica consiste en medir las variaciones de potencial que experimenta el proceso en determinado tiempo. El gráfico generado representa a relación de potencial vs tiempo. [30]

2.8.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Es una técnica relativamente moderna, ya que se comenzó a aplicar en los años setenta. Debe su existencia a la aparición de circuitos electrónicos suficientemente rápidos y sensibles para generar y analizar una señal de frecuencia y fase variable. Se trata de una técnica no destructiva (cuando se trabaja en condiciones de equilibrio), particularmente sensible a pequeños cambios en el sistema, que permite la caracterización de las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos incluso en medios poco conductores. La técnica consiste en la aplicación de una perturbación senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica.

En muchos materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales. Esto se debe a la



estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos. Por consiguiente, si se hace una medida de impedancias en un rango de frecuencias adecuado y los resultados se representan en unos ejes acorde a los datos obtenidos es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos. A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado (Z^*) [31].

La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado pero diferente magnitud y fase.

$$Z^* = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi)} = Z_0 \cdot \frac{\sin(\omega \cdot t)}{\sin(\omega \cdot t + \varphi)} \quad (\text{ec. 1})$$

Donde E_0 es el potencial, I_0 es la intensidad, ω es la frecuencia y φ es el desfase. De este modo, la impedancia puede expresarse en función de una magnitud Z_0 y un desfase φ .

$$Z^* = a \cdot \cos(\varphi) + b \cdot \text{sen}(\varphi)i = Z' + Z'' \cdot i = \frac{1}{G} - \frac{1}{\omega \cdot C} \cdot i \quad (\text{ec. 2})$$

$$|Z| = \sqrt{a^2 + b^2}$$

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{b}{a} \right)$$

La admitancia, que es la inversa de la impedancia, es la función de transferencia del sistema cuando la perturbación senoidal se superpone al potencial aplicado en modo potencioestático, mientras que la impedancia representa la función de transferencia del sistema en modo



galvanostático, es decir, cuando la perturbación senoidal se superpone a la intensidad aplicada (ec.2).

Existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos de un ensayo de EIS:

1) Diagrama de Nyquist, donde se representa la parte imaginaria multiplicada por -1 ($-Z''$), frente a la parte real (Z'). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros.

2) Diagramas de Bode, donde se representan el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log |Z|$) y el desfase (φ) en función del logaritmo de la frecuencia ($\log \omega$). La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminada al comportamiento en función de la frecuencia.

Se dispone de varias técnicas para la obtención del espectro de impedancias. El método más preciso para medir impedancias es la técnica de correlación de una onda seno, que mide una frecuencia cada vez y el espectro se construye barriendo la frecuencia de la señal aplicada. La señal medida se multiplica con una onda seno y una onda coseno de referencia obtenida del generador e integrada sobre el total del número de ciclos. El uso de esta forma de trabajo reduce significativamente el ruido aleatorio y las respuestas armónicas. Los barridos de medidas automáticos se producen fácilmente utilizando un control por microprocesador. [32]

La interpretación del espectro de impedancias requiere la selección de un modelo eléctrico apropiado que se ajuste a los datos experimentales. A través del modelo, las medidas obtenidas utilizando esta técnica



proporcionan información relacionada con la resistencia de la disolución, la resistencia de polarización y la capacitancia de la doble capa de Helmholtz. La resistencia de la disolución se obtiene a altas frecuencias y los datos adquiridos a bajas frecuencias dan información de la cinética de la reacción. Según el modelo que se proponga y la forma de proponerlo, se puede obtener información de los parámetros característicos del mismo. [30]

2.8.2.1 Circuitos eléctricos equivalentes para sistemas en corrosión

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta, a toda frecuencia, de una celda de corrosión.

Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente, se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión.

El número de circuitos equivalentes que pueden cumplir el comportamiento de una celda de corrosión es prácticamente infinito. No obstante, existe una condición esencial para la selección de un circuito equivalente: tanto los componentes del circuito, como el circuito eléctrico en sí mismo, deben tener explicación física. Esto es de particular importancia ya que usualmente pueden existir varios circuitos equivalentes que describan con la misma exactitud los datos experimentales.[33]



2.8.3 Resistencia a la polarización

Excitar una interfase, en estado estacionario, hace necesario utilizar una señal de excitación suficientemente pequeña (campo eléctrico pequeño), de tal manera que no cambien el estado eléctrico de la interfase. De aquí nace la resistencia a la polarización (R_p) o polarización lineal la cual es una de las técnicas electroquímicas que ha sido más utilizados en los últimos 50 años. Es una técnica no destructiva debido a que emplea bajas perturbaciones, proporciona velocidad de corrosión instantánea. Se fundamenta en la ecuación desarrollada por Stern y Geary la cual lleva su nombre donde la velocidad de corrosión (i_{corr}) estará dada por la relación de las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente con la resistencia a la polarización.

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{ec. 3})$$

Esta ecuación recuerda la conocida Ley de Ohm, donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia.

La constante B presenta la proporcionalidad y una relación entre las pendientes de Tafel, en el cual debe quedar claro que debe existir un comportamiento Tafeliano para que la ecuación de Stern y Geary sea aplicable. Por otra parte, se ha dicho que la mayor parte de las pendientes de Tafel para metales libres de óxidos, se encuentran alrededor del valor de 60 y 120 mV/década, en donde en la literatura se ha optado por considerar el valor de 120 mv/década para ambas pendientes, obteniéndose un valor de manera de $B= 26 \text{ mV}$ ya que normalmente las pendientes no están limitados a tener estos valores.



Ciertamente la resistencia a la polarización se encuentra limitada al estudio de bajo campo, esto quiere decir que solo será aplicable cuando exista el control activacional o por transferencia de carga, debido a que es en la intermediación del potencial de corrosión en donde se puede asumir que el comportamiento es lineal. [32]

2.8.4 Polarización potenciodinámica

Las curvas de polarización potenciodinámicas son aquellos diagramas que presentan las reacciones anódica y catódica de un sistema en proceso de corrosión en un determinado intervalo de señal de amplitud, mediante las curvas de polarización potenciodinámicas se puede determinar cuándo un metal es susceptible a la corrosión uniforme y a la corrosión por ataque localizado.

Las curvas de polarización potenciodinámicas son herramientas muy útiles para estudiar la cinética y los mecanismos de reacción del proceso de corrosión, su aplicación consiste en el control del potencial o la corriente, aplicando un barrido a velocidad constante, registrando el barrido de potencial en el rango seleccionado y graficando la corriente generada entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, este método electroquímico es llamado curva de polarización potenciodinámica, se representa gráficamente mediante el potencial con respecto al electrodo de referencia (en este caso Ag/AgCl) contra la densidad de corriente.

De manera práctica, el potencial de electrodo es reportado con respecto a los electrodos de referencia.



Así, cuando el potencial es positivo significa que el sistema metal-electrolito actúa como cátodo en la celda electroquímica, mientras que si el potencial es negativo el electrodo actúa como ánodo.[33]

2.9 Análisis químicos empleados

2.9.1 Espectrometría de emisión atómica (o de chispa).

La espectrometría de emisión atómica (AES) por sus siglas en inglés es considerada como un método estándar para el análisis de metales. Las restricciones a la hora del tipo de muestra son pocas, para determinadas aleaciones o cenizas provenientes de compuestos orgánicos presentes en el medio ambiente.

Es una técnica muy utilizada para determinar constituyentes inorgánicos en todo tipo de muestras, pero sobre todo para muestras en estado sólido. En la espectrometría de emisión atómica una cantidad representativa y reproducible de muestra se sitúa en el camino de la radiación. Los propios átomos o iones libres constituyen la fuente de radiación, este tipo de técnicas suelen ser multielementales, ya que cada elemento presente en la celda de atomización emite su propio espectro.

Debido a lo anterior esta técnica es óptima para la determinación de elementos que se encuentran en las mismas condiciones de trabajo. Mientras que la energía requerida para producir el proceso de vaporización y excitación es proporcionada por arcos eléctricos o de chispa, o incluso plasmas compuestos por gases inertes.

El espectro atómico emitido por la muestra se usa para determinar la composición elemental de la misma, mientras que la longitud de onda a la cual se mide la intensidad de radiación sirve para identificar al analito



y la intensidad de la radiación emitida sirve para cuantificar la proporción del elemento a analizar.

El equipo empleado en esta técnica está principalmente constituido por tres partes: a) el sistema de muestreo y atomización, b) el monocromador y c) el detector y sistema de lectura.[28]

2.9.2 Técnica de difracción de rayos X con incidencia en ángulos rasantes

La difracción de rayos-X (DRX) es el método más común para la determinación de la estructura cristalina de los materiales. La geometría más empleada en un equipo de difracción convencional es la geometría Bragg-Brentano en la cual el ángulo de incidencia del haz de rayos-X es igual al ángulo de difracción respecto a la muestra. Los sistemas convencionales de DRX presentan desventajas cuando se emplean en el análisis de películas delgadas puesto que la profundidad de penetración de los rayos-X sobre la superficie puede ser mayor que el espesor de la película. Para películas delgadas policristalinas, la solución al problema es aplicar la geometría de ángulo rasante, donde el ángulo del haz incidente sobre la superficie de la muestra es pequeño y permanece fijo durante el análisis. [28]

Este método es conocido como difracción de rayos-X de haz rasante (GIXRD). El ángulo de incidencia garantiza que la trayectoria recorrida por los rayos-X se incremente significativamente, de tal forma que la información estructural del difractograma proviene de la película delgada y no del sustrato.

La medición del difractograma se realiza manteniendo constante el haz de incidencia mientras que el detector se mueve alrededor de la



muestra, a diferencia de una configuración simétrica en la que el ángulo de entrada cambia constantemente. Al graficar la intensidad en función de 2θ se encuentra que las posiciones de las reflexiones de Bragg están en posiciones angulares similares a las obtenidas en un patrón medido en configuración simétrica. En la configuración de GIXRD las reflexiones con distintos ángulos θ_{hkl} son producidas por planos de red que no necesariamente son paralelos con la superficie de la película o paralelos entre sí. Para el caso de una orientación aleatoria de los cristales, como en una muestra en polvo, los difractogramas obtenidos en las configuraciones simétrica y asimétrica son comparables



Capítulo 3: Metodología experimental

Antes de que se iniciara cualquier evaluación u oxidación se procedió a realizar la caracterización de la aleación, es decir identificar su micro estructura (preparación metalográfica) e identificar el tipo de aleación al cual pertenece, esto con base en su composición (espectroscopia de emisión atómica).

Es importante mencionar que al final de este trabajo se realizó un análisis químico llamado: técnica de difracción de rayos X con incidencia en ángulos rasantes, a las superficies oxidadas esto con el fin de obtener las proporciones de las pátinas generadas: cuprita y tenorita

3.1 Probetas metálicas

La aleación fue preparada en el laboratorio de Fundición de FQ UNAM bajo la dirección del Dr. José Alejandro García Hinojosa. Los detalles de fundición no fueron objeto de este trabajo.

Las probetas metálicas se caracterizaron mediante metalografía y se determinó la composición química a través de Espectroscopía de emisión (Chispa) en el equipo spectrolab modelo M8.

3.2 Preparación de superficies

1. De la pieza proporcionada se corto en cinco secciones las cuales llamaremos probetas.
2. A cada probeta se le realizó una preparación de superficies con base en la norma ASTM G1 ASTM G1 "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens" que menciona la limpieza y decapado.



3. Se realizó la aplicación de agente oxidante de acuerdo a la tabla 1.
4. Para simulación del medio se preparo una disolución de Na_2SO_4 0.1 M.
5. Se montó el arreglo electroquímico utilizando: un electrodo de referencia de Ag/AgCl, contraelectrodo de grafito y un electrodo de trabajo (la aleación base cobre).
6. A cada probeta se le realizó la siguiente técnica electroquímica: Curva de polarización anódica, con un intervalo de sobrepotencial de 0 a 500 mV con una velocidad de barrido de 60mV/min.

3.3 Condiciones de oxidación

Las condiciones de oxidación se presentan en la Tabla 5.1, la selección y concentración de Peróxido de hidrógeno, Nitrato de plata y Permanganato de potasio se hacen con base en la literatura. [34]

En el caso específico del *PermaBlue*, se trata de una sustancia que se ha aplicado sobre acero al carbono para pavonar y se estudió por solicitud del personal del INAH involucrado en la restauración de la escultura.

El tiempo de oxidación fue definido mediante la aplicación a varios tiempos: 3 min, 5 min y 10 min, en este último se observó la formación de una capa más homogénea en todas las muestras.



Tabla 3.1 Condiciones de oxidación en la superficie de cada probeta.

Número de probeta	Oxidación química	Concentración	pH	Método de aplicación	Tiempo de oxidación (minutos)
1	Testigo				
2	Peróxido de hidrogeno comercial 11 volúmenes	3% en peso H_2O_2	5.1	Algodón	10
3	Nitrato de plata	0.1 M $AgNO_3$	5.4	Pincel	10
4	<i>PermaBlue</i> (HNO_3 , Ácido selénico)	HNO_3 Ácido selénico Cu_2SO_4	2.3	Algodón	10
5	Permanganato de potasio	0.1 M $KMnO_4$	9.62	Algodón	10

3.4 Secuencia de técnicas electroquímicas

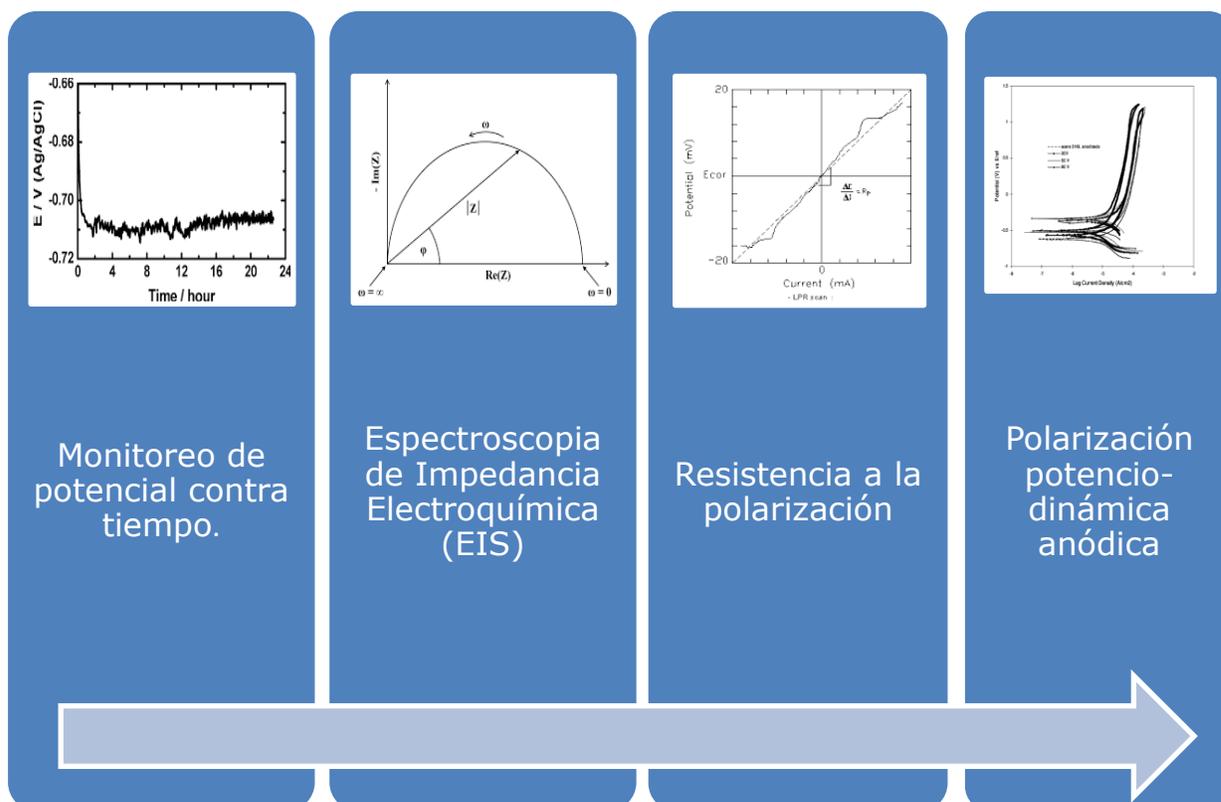


Figura 3.1 Diagrama de secuencia de técnicas electroquímicas



3.4.1 Condiciones de trabajo

- Seguimiento de potencial contra tiempo durante 15 minutos
- Espectroscopia de impedancias electroquímicas (EIS) con una amplitud de señal de 10 mV y un intervalo de frecuencias de 10 kHz a 10mHz.
- Resistencia a la polarización con sobrepotencial de +/-20mV con una velocidad de barrido de 10mV/min.
- Curva de polarización anódica, con un intervalo de sobrepotencial de 0 a 500 mV con una velocidad de barrido de 60mV/min.

3.4.2 Arreglo electroquímico



Figura 3.2 Representación gráfica del arreglo electroquímico.

El sistema fue conectado a un potenciostato/galvanostato Gill AC para realizar la secuencia de técnicas electroquímicas antes mencionadas.



Capítulo 4: Resultados y análisis

4.1 Caracterización de la aleación

Es importante mencionar que la aleación con la cual se elaboró este proyecto, tiene la siguiente composición química (Tabla 4.1), obteniéndose a través de Espectroscopia de Emisión Atómica (o de chispa).

Tabla 4.1. Composición química de la aleación empleada.

%Cu	%Pb	%Sn	%Zn	%Fe	%Mn	%Sb	%Si	%Cr
94.59	4	0.83	0.45	0.096	<0.002	0.005	<0.002	<0.001
95.07	3.71	0.76	0.31	0.088	<0.002	0.005	<0.002	<0.001

Con base en la información anterior se consultó en la literatura el reactivo adecuado para el ataque químico y así hacer visibles las características microestructurales de la aleación, las cuales se muestran a continuación:

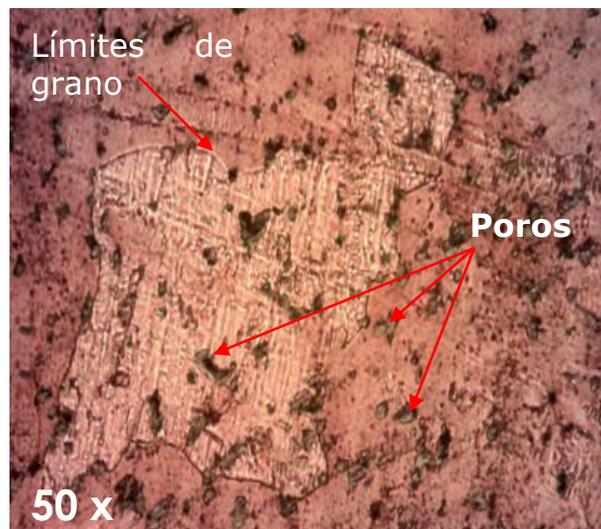


Figura 4.1 Metalografía de la aleación empleada, la cual fue atacada con ácido sulfúrico y dicromato de potasio, tomada a 50x.



En la figura 4.1 se observa el límite de grano así como la presencia de poros, esto es debido a que la superficie no es totalmente lisa por ello el ataque no fue homogéneo y se generó una oxidación mayor dentro de los poros.

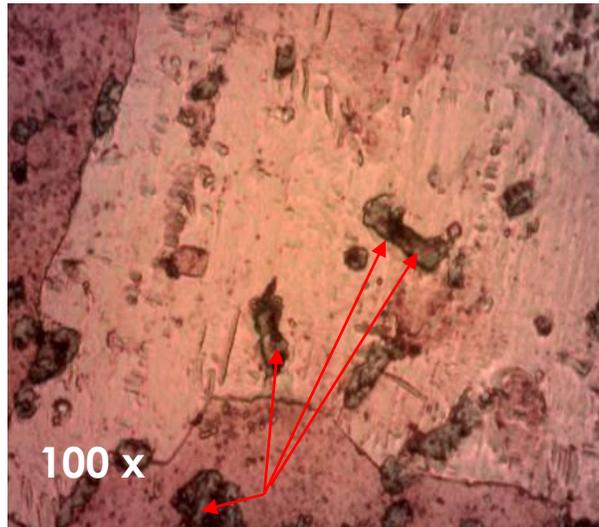


Figura 4.2 Metalografía de la pieza atacada con ácido sulfúrico y dicromato de potasio tomada a 100x.

En la Figura 4.2 se observó la profundidad de los poros y el sobre ataque que se generó dentro de ellos, así como la diferencia de tonalidad entre los granos.



La Figura 4.3 que se muestra a continuación contiene las imágenes de las superficies con las diferentes oxidaciones aplicadas sobre la aleación Cu-Pb-Sn-Zn.



a) Testigo sin agente oxidante



b)Peróxido de Hidrógeno 11 vol



e)Permanganato de potasio



d)*PermaBlue*



c)Nitrato de plata

Figura 4.3 Superficies preparadas con distintos agentes oxidantes.



Se observó la formación de una capa de óxido en cada muestra, donde el peróxido de hidrógeno y el permanganato de potasio forman una película muy fina sin modificar demasiado la apariencia original de la aleación, mientras que con nitrato de plata y *PermaBlue* se genera una capa más oscura, la cual se identificó más adelante.

Se realizó el análisis anterior ya que se pretende que los resultados obtenidos en este trabajo, sean relevantes en la conservación del patrimonio cultural metálico y una de las más importantes variables a considerar es mantener la estética y originalidad de cada escultura.



4.2 Técnicas electroquímicas

4.2.1 Seguimiento de potencial vs tiempo:

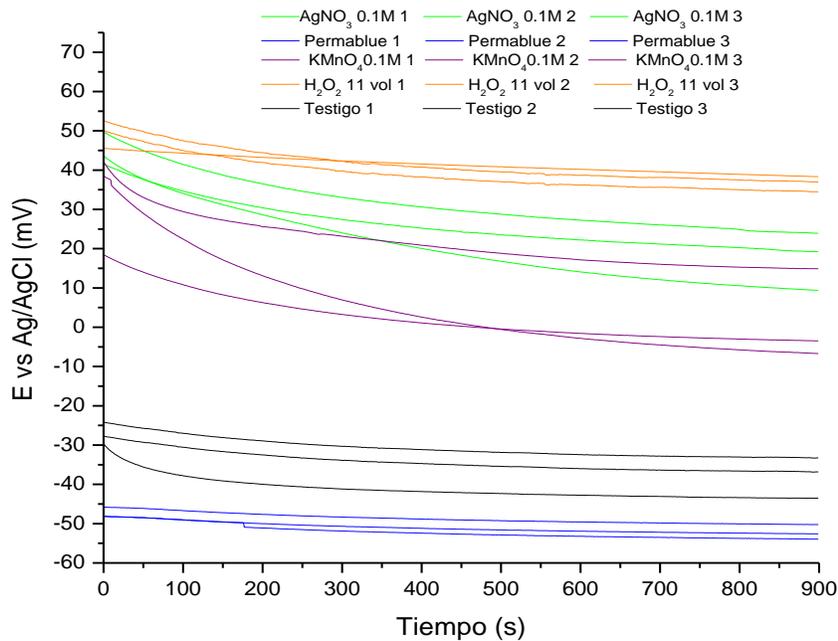


Figura 4.4 Monitoreo de potencial vs tiempo de las diferentes condiciones experimentales en solución de Na₂SO₄ 0.1M.

En la figura 4.4 se muestran valores de potencial a circuito abierto para cada una de las condiciones de oxidación, donde a través del tiempo se observa el comportamiento de cada sistema.

El sistema llamado testigo que no sufrió ninguna modificación superficial presenta valores muy negativos de potencial en comparación a los sistemas en los que se utilizó permanganato de potasio, nitrato de plata y peróxido de hidrógeno, los cuales presentan un potencial más positivo en orden creciente (Tabla 4.2). Mientras que la superficie tratada con *PermaBlue* presenta un potencial más negativo en comparación a la superficie de la muestra testigo.



Se observó que a un tiempo de 500 segundos los sistemas llegan al estado estacionario.

Tabla 4.2 Valores de E_{corr} de los electrodos de trabajo inmersos en una solución de Na_2SO_4 0.1 M.

Muestra	E_{corr} vs (Ag/AgCl)
Testigo	-30 mV
H_2O_2	53 mV
KMnO_4	18 mV
<i>PermaBlue</i>	-49 mV
AgNO_3	42 mV

Las probetas a las cuales se aplicó nitrato de plata, peróxido de hidrógeno y permanganato de potasio presentan potenciales más positivos con respecto a la testigo, formando películas más estables que proporcionan protección frente a procesos de corrosión.

A través del diagrama de Pourbaix (Figura 4.5) se observó a que potenciales se daba la formación de cuprita, por lo que si alguno de los agentes oxidantes se encontraba fuera del rango, sería descartado.

El pH al que se debía formar la cuprita es de 9.3, este valor se obtuvo a través de un medidor de pH digital, el cual fue sumergido dentro de la solución de sulfato de sodio 0.1 M.

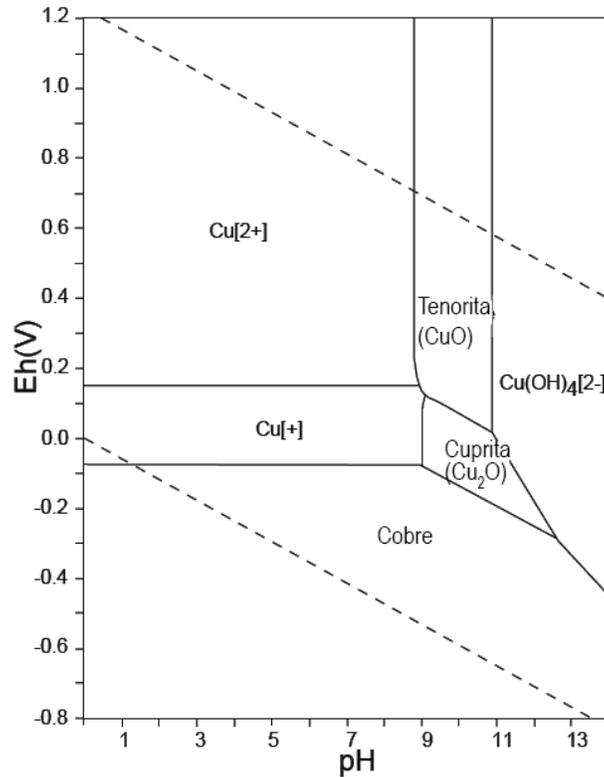


Figura 4.5 Diagrama de Pourbaix Cu-H₂O

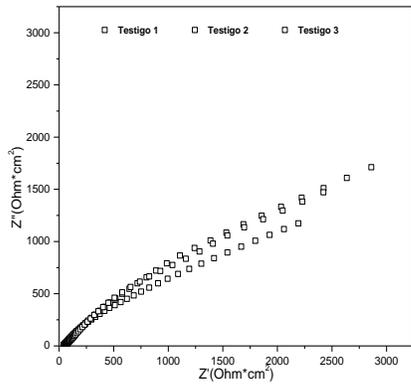
La formación de cuprita (Cu₂O) se presentará a valores de potencial que van desde 0.1 V a -0.1 V por lo que los valores reportados en la Tabla 4.2 recaen sobre el rango permitido.

Debido a que el nitrato de plata, permanganato de potasio y peróxido de hidrógeno presentan potenciales positivos se indican que se lleva a cabo un proceso de reducción y es lo que se busca, ya que son posibles formadores de esta capa de óxido con propiedades protectoras.

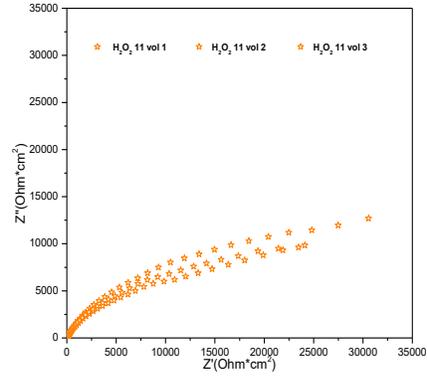


4.2.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica

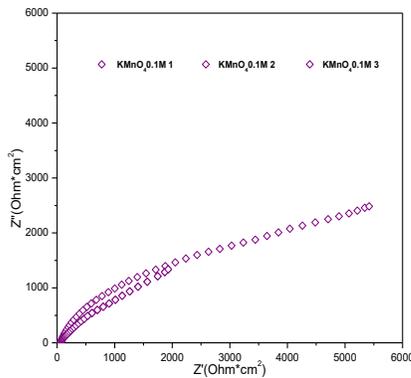
Se realizó la prueba de impedancia electroquímica y se obtuvieron los resultados que se muestran a continuación (Figura 4.6)



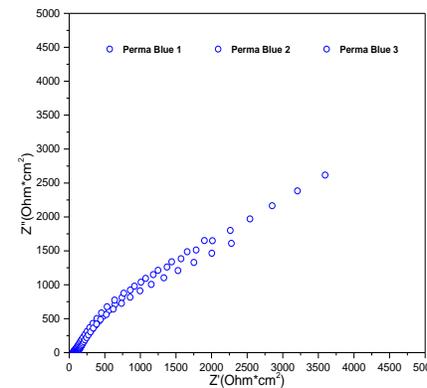
a) Testigo



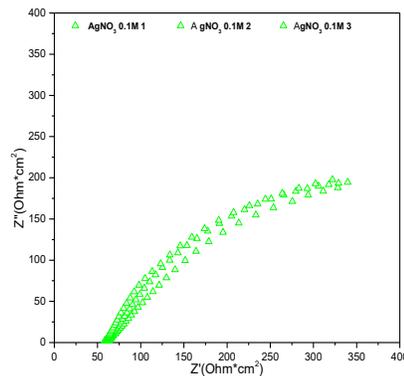
b) Peróxido de Hidrógeno



c) Permanganato de potasio.



d) PermaBlue



e) Nitrato de plata

Figura 4.6 Diagrama de Nyquist obtenido a partir de EIS en Na_2SO_4 0.1M.



En la figura 4.7 se muestra el triplicado de cada muestra, dónde se observa la reproducibilidad de los resultados obtenidos.

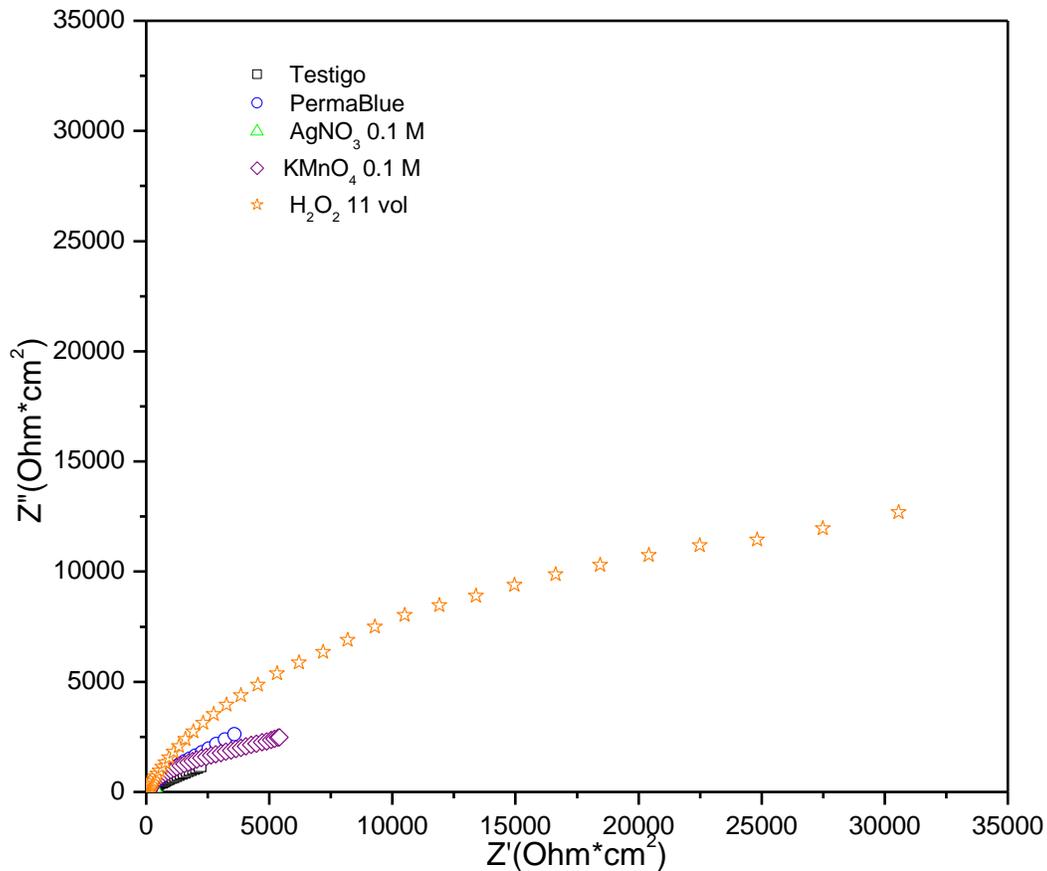


Figura 4.7 Comparación de diagrama de Nyquist obtenido a partir de EIS en 0.1M Na₂SO₄ con distintos agentes oxidantes.

A través de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se puede conocer el número de mecanismos involucrados, ya que permite separar las contribuciones de resistivas que se dan a lo largo del proceso.

Con base en lo anterior, dentro de la Figura 4.7 destaca el semicírculo de peróxido de hidrógeno, ya que alcanza altos valores de impedancia comparado con los demás agentes oxidantes, presentando una menor



salida de corriente y como consecuencia se tendrá una menor velocidad de corrosión en comparación a las demás muestras.

La geometría de los semicírculos no tiene un comportamiento ideal indicando un comportamiento resistivo en la intercara capa-metal.

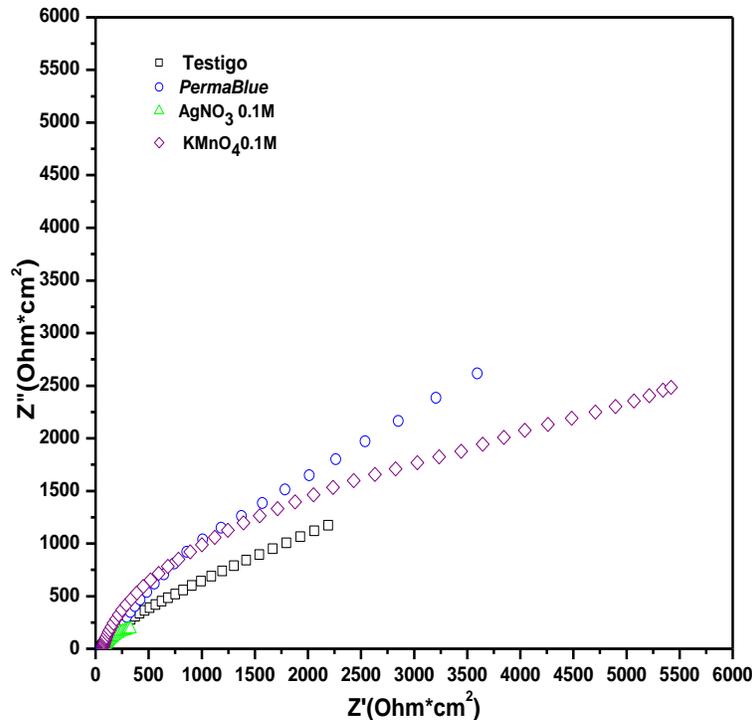


Figura 4.8 Comparación de diagrama de Nyquist obtenido a partir de EIS en 0.1M Na_2SO_4 con distintos agentes oxidantes, haciendo énfasis en valores más pequeños de impedancia.

Debido a que en la Figura 4.7 el semicírculo de peróxido de hidrógeno alcanza altos valores de impedancia obstaculiza el análisis de los resultados obtenidos en las demás muestras, por lo que se realizó un gráfico haciendo énfasis en los valores más pequeños, omitiendo los resultados de peróxido de hidrógeno.



En la Figura 4.8 el comportamiento de la muestra tratada con nitrato de plata 0.1 M es apenas visible ya que el proceso a valores tan bajos de impedancia indica que la superficie se encuentra activa en comparación a todas las demás, favoreciendo la interacción entre especies, es decir, que el electrolito entra en contacto con el metal y como consecuencia habrá una menor protección frente a procesos de corrosión.

Por otra parte, en los agentes oxidantes: *PermaBlue* y permanganato de potasio se observó un comportamiento muy similar con la pieza testigo ya que los valores de impedancia son cercanos.

4.2.3 Simulación con circuitos eléctricos equivalentes con el programa ECCLab.

Para obtener los valores de resistencia y capacitancia de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, se pueden proponer distintos circuitos eléctricos equivalentes, que representan la intercara electroquímica.

Un circuito muy empleado en este tipo de casos es el que se muestra en la Figura 4.9

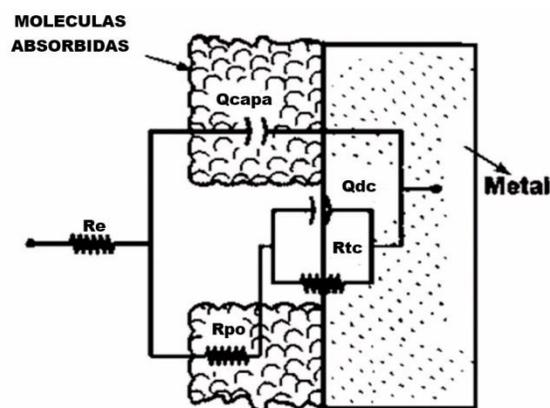


Figura 4.9 Representación gráfica del circuito eléctrico empleado en cada simulación.



Dónde:



Re: Resistencia del electrolito

Rpo: Resistencia de poros

Rtc: Resistencia de transferencia de carga

Qdc: Capacitancia de doble capa

Qcapa: Capacitancia de capa

El valor de los parámetros se obtuvo con ayuda de simulaciones usando el programa ECC lab a través del ajuste de los datos experimentales.

Debido a que la respuesta por parte del sistema no es de un capacitor ideal, se empleó el uso de elementos de fase constante para realizar el ajuste y con ellos se realizó el cálculo de la capacitancia con el uso de la siguiente fórmula [33]:

$$\text{Capacitancia} = Q \left(\frac{1}{n}\right) R^{\left(\frac{1}{n}-1\right)}$$

Dónde:

Q: es Qcapa o Qdl

R: es Rpo o Rtc

El comportamiento de la capa formada en cada condición de trabajo se muestra en la Tabla 4.3, donde el valor de capacitancia será calculado con los resultados de la técnica de EIS.



Tabla 4.3 Parámetros electroquímicos obtenidos a través de la simulación de CEE y cálculo de capacitancia en la capa formada.

	Re (Ohm*cm²)	Rpo (Ohm*cm²)	Qcapa (F.s)	n	C capa calculada (F.s)
Testigo	66.1				
Peróxido de hidrógeno	77.06	8739	4.58×10^{-6}	0.78	1.8×10^{-6}
Permanganato de potasio	67.1	491.1	7.49×10^{-5}	0.82	3.6×10^{-5}
PermaBlue	59.56	484.1	7.41×10^{-4}	0.97	7.2×10^{-4}
Nitrato de Plata	66.1				

En la Tabla 4.3 se puede observar que la resistencia de poros es mayor al emplear peróxido de hidrógeno, esto puede atribuirse a que la capa formada es compacta y porosa, permitiendo la filtración mínima de electrolito a la superficie del metal, esto en comparación con permanganato de potasio y *PermaBlue*, como se discutió anteriormente los resultados de nitrato de plata fueron descartados debido a que la superficie se encontraba activa.

El valor de capacitancia en la muestra tratada con *PermaBlue* es más grande en comparación a las demás, decir tiene una alta capacidad para conservar la carga eléctrica a impedir que está entre en contacto directo con la superficie.



Tabla 4.4 Parámetros electroquímicos obtenidos a través de la simulación de CEE y cálculo de capacitancia en la doble capa.

	Rtc (Ohm*cm²)	Qdl (F.s)	n	Cdl Calculada (F.s)
Testigo	5678	7.17x10 ⁻⁵	0.80	5.7 x10 ⁻⁵
Peróxido de hidrógeno.	39126	7.92 x10 ⁻⁵	0.53	2.2 x10 ⁻⁴
Permanganato de potasio.	9196	2.55 x10 ⁻⁴	0.63	4.2 x10 ⁻⁴
<i>PermaBlue</i>	9426	1.47 x10 ⁻⁴	0.57	1.9 x10 ⁻⁴
Nitrato de Plata.	615.9	2.09 x10 ⁻³	0.67	2.4 x10 ⁻³

La capacitancia presente en peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio y *PermaBlue* se encuentra en orden de x10⁻⁴ esta similitud se atribuye a que el comportamiento de la doble capa es independiente de la composición química de la capa de óxido formada.

La resistencia a la transferencia de carga en la doble capa es mayor en la muestra tratada con peróxido de hidrógeno, en conjunto con la resistencia de poros (Tabla 4.3), lo cual indica que la capa formada con este agente oxidante contiene las mejores propiedades protectoras frente a procesos de corrosión y esto puede asociarse a que impiden la libre circulación de cargas.



4.2.4 Resistencia a la polarización

Tabla 4.5 Técnica de resistencia a la polarización por triplicado.

Agente oxidante	Prueba 1 (Ohm.cm²)	Prueba 2 (Ohm.cm²)	Prueba 3 (Ohm.cm²)	Promedio:
Testigo	5028.6	4756.8	5728.6	5171.3
Peróxido de hidrógeno.	27456.1	26896.3	28974.3	27775.5
Permanganato de potasio.	8022.9	7932.8	7763.1	7906
PermaBlue	8778.5	5253.5	6983.7	7005.2
Nitrato de plata	1242.9	1059.2	1305.9	1202.6

Los valores mostrados en la Tabla 4.5 fueron obtenidos directamente del equipo Gill AC.

Este ensayo suele ser muy práctico para el tipo de sistema que se está manejando, el cual es un sistema controlado por la transferencia de carga

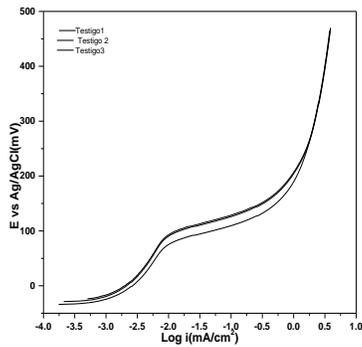
En la tabla 4.5 se muestra que el agente oxidante peróxido de hidrógeno presenta un mayor valor de R_p , esto podría atribuirse a un proceso de pasivación en el metal, indicando la formación de una película constituida principalmente por óxidos más estables (pátina).

La resistencia a la polarización es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión; el nitrato de plata podría considerarse un catalizador de este fenómeno.

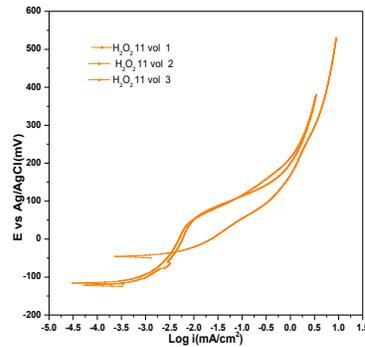


4.2.5 Polarización potenciodinámica

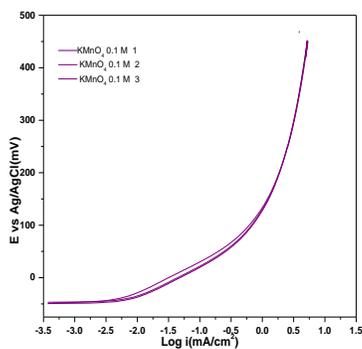
En la Figura 4.10 se muestran los resultados de la prueba de curvas de polarización enfocada a la parte anódica por triplicado.



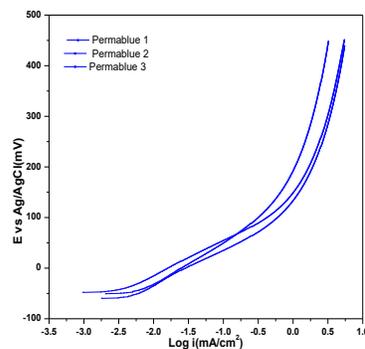
a) Testigo



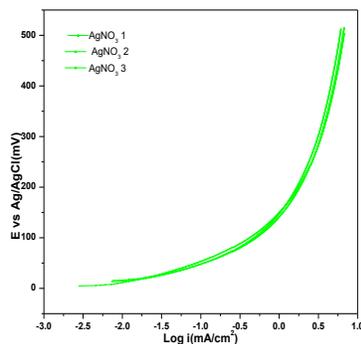
b) Peróxido de Hidrógeno



c) Permanganato de potasio.



d) *PermaBlue*



e) Nitrato de plata

Figura 4.10 Triplicado de curvas de polarización anódicas en Na_2SO_4 0.1M, para cada condición de oxidación.



En la Figura 4.10 se muestra la a reproducibilidad de los resultados y que en el caso b) peróxido de hidrógeno se observa el fenómeno de pasivación a bajos valores de densidad de corriente, explicando valor tan grande de R_p obtenido anteriormente.

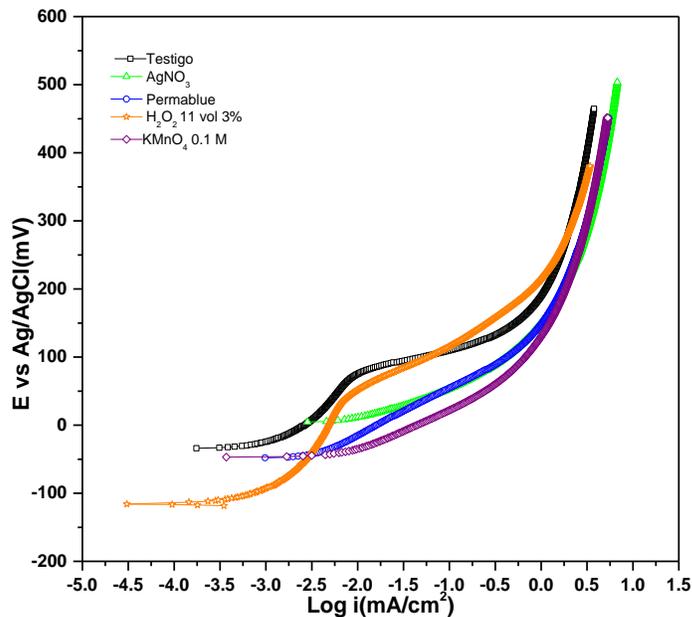


Figura 4.11 Polarización potenciodinámica anódica de cada probeta en 0.1M Na_2SO_4 .

Al analizar los resultados generados en la prueba de polarización potenciodinámica (Fig. 4.11) se observan las curvas anódicas con cada agente oxidante, la curva identificada con peróxido de hidrógeno muestra una menor densidad de corriente y una zona de pseudopasivación que se encuentra aproximadamente a la altura de - 50 mV lo cual indica que hay una buena protección comparada con todas las muestras por parte de la capa de óxido formada que no permite la interacción del sustrato con el electrolito.

Las curvas realizadas con *PermaBlue* y nitrato de plata presentan una densidad de corriente más positiva por lo que la velocidad de corrosión



se incrementará, es decir que la capa de óxidos generados ofrece muy poca protección frente al proceso de corrosión, se puede explicar a través del medio al cual está siendo expuesto (Na_2SO_4 0.1 M) ya que este podría estar reaccionando con la capa de óxido de manera que los productos generados sean inestables y comiencen a disolverse.



4.3 Análisis químico

4.3.1 Análisis por la técnica de difracción de rayos X con incidencia en ángulos rasantes.

Los difractogramas mostrados a continuación hacen referencia a la identificación de diversas especies entre ellas la cuprita, esta afirmación se hace con base en patrones proporcionados por el IIM por lo que en los siguientes análisis se emplearon los términos de: cuprita o cobre en estado de oxidación 1+ haciendo referencia a lo mismo.

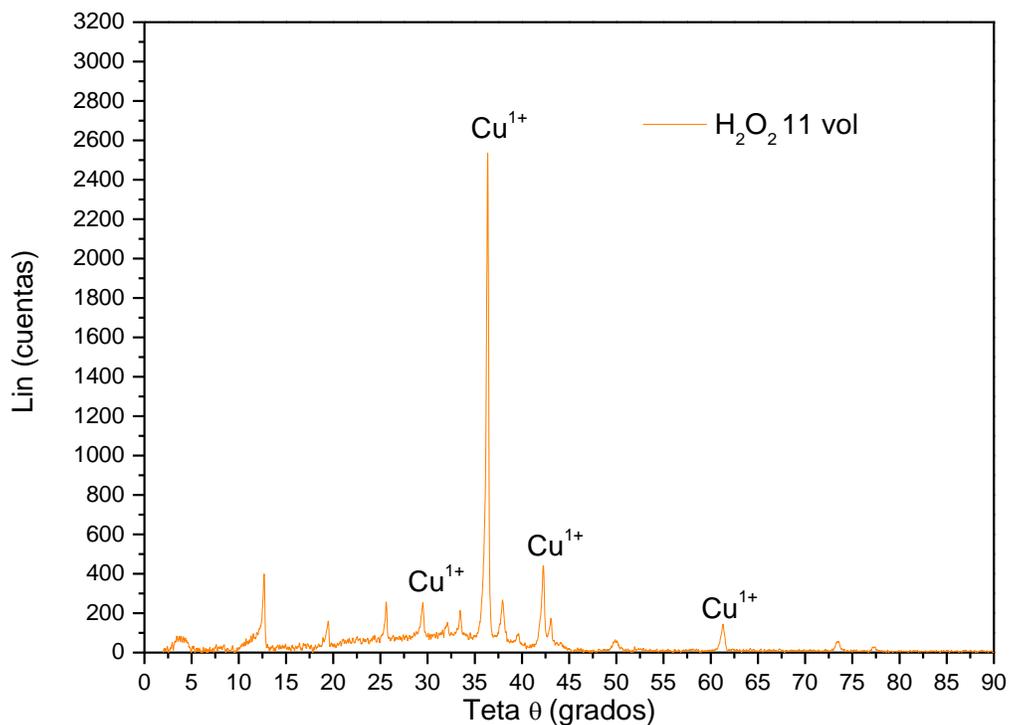
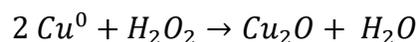


Figura 4.12 Difractograma de la composición en la capa formada sobre la probeta oxidada con peróxido de hidrógeno.

Al aplicar el peróxido de hidrógeno sobre la superficie se lleva a cabo la siguiente reacción de óxido-reducción:





La línea más alta pertenece al cobre en estado de oxidación 1+, la cual se formó en cantidades elevadas ya que pudo ser detectada con esta técnica, se aprecian líneas más pequeñas de cobre metálico, esto se debe a que la superficie no fue atacada homogéneamente y quedaron sitios que no entraron en contacto con el agente oxidante, pero también a que las capas de cuprita son muy delgadas.

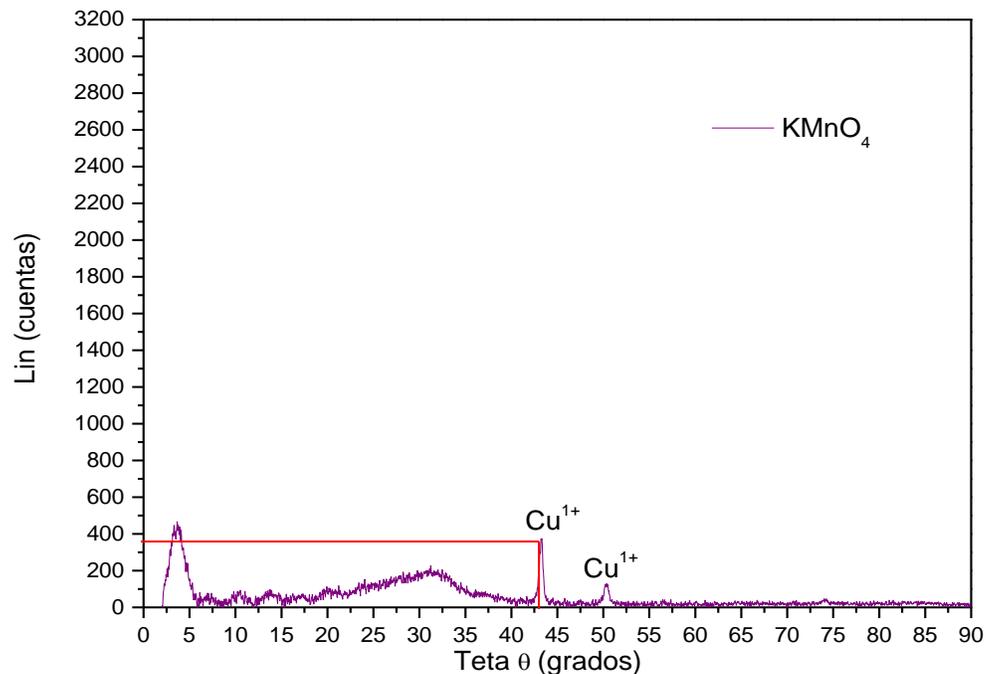


Figura 4.13 Difractograma de la composición en la capa formada sobre la probeta oxidada con permanganato de potasio.

En la figura 4.13 se observan dos líneas que muestran la cuprita en cantidades apenas detectables.

Las líneas son muy pequeñas por lo que la capa generada es muy delgada, se observó la formación de otras especies pero no fue posible su identificación debido a que se "empalmaban".

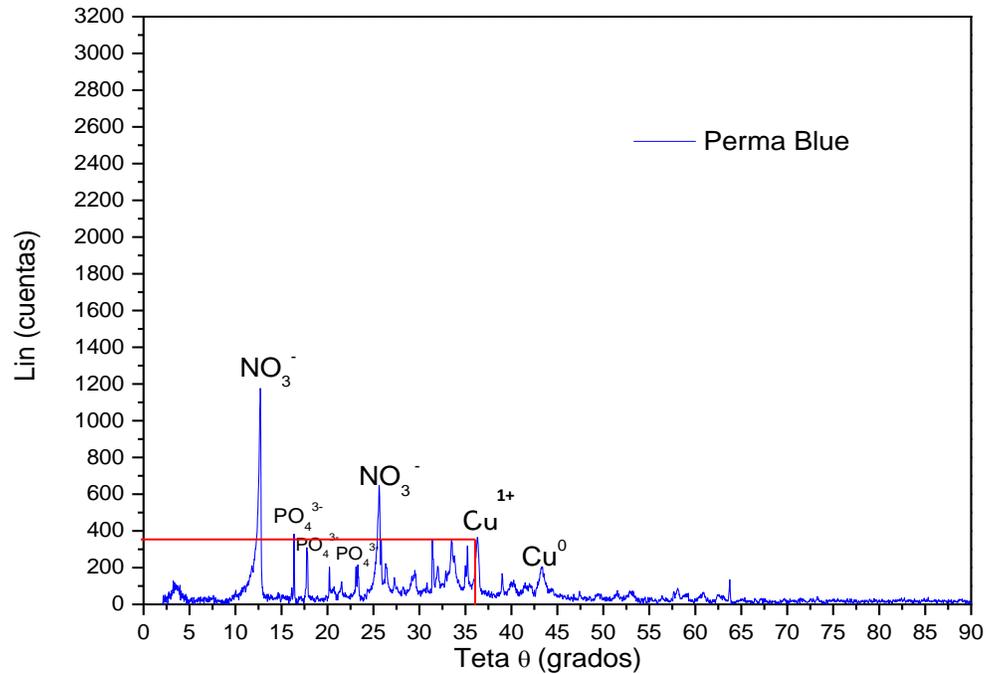


Figura 4.14 Difractograma de la composición en la capa formada sobre la probeta oxidada con *PermaBlue*.

En la figura 4.14 la línea que pertenece al cobre en estado de oxidación 1+ es semejante al pico en la Figura 4.13 que pertenece a la misma especie, esto puede explicar la semejanza en propiedades visto en la Tabla 4.6 Cálculo de parámetros electroquímicos calculados en cada capa.

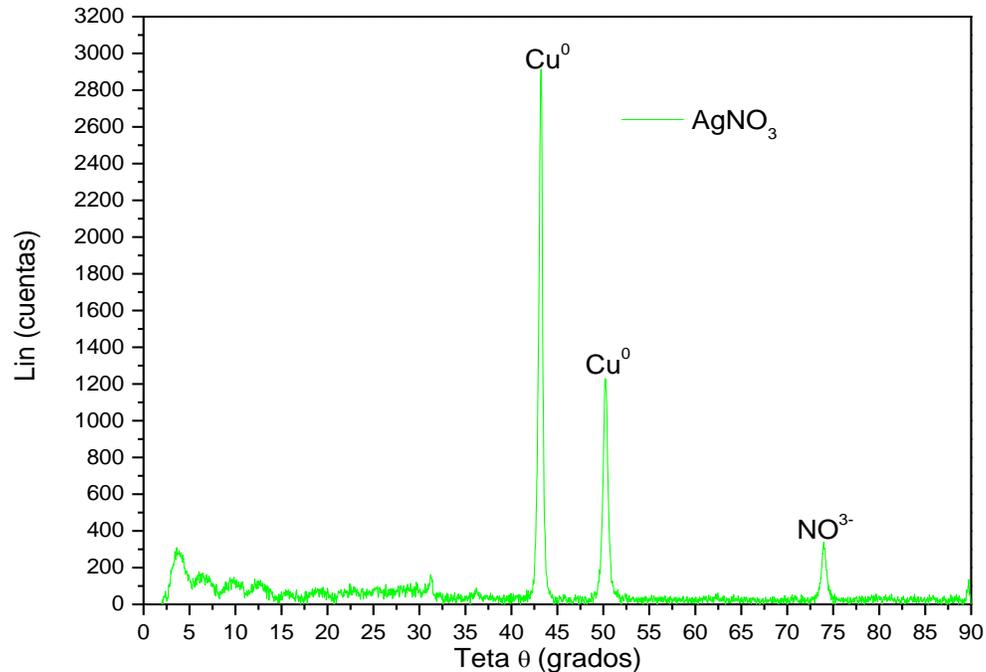
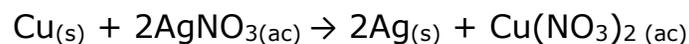


Figura 4.15 Difractograma de la composición en la capa formada sobre la probeta oxidada con nitrato de plata.

Se observa en los picos más altos la presencia de cobre metálico, es decir, que el agente oxidante de nitrato de plata no favoreció la formación de cuprita, o la generó en cantidades mínimas que no fueron detectadas.

También hay la presencia de nitratos, pero muy pocos en comparación a los que se encuentran en el espectro de la capa formada por el agente oxidante *PermaBlue*.



Al relacionar la curva de polarización de nitrato de plata con el espectro (Figura 4.9 inciso d), se observa que no hubo un proceso que diera inicio a la formación de algún tipo de película, esto se observa a través de que en la curva de polarización no hay algún cambio de pendiente.



Capítulo 5: Conclusiones

- La capa formada con peróxido de hidrógeno presentó los valores más altos de impedancia, dando como resultado un comportamiento protector.
- La aplicación de nitrato de plata sobre la superficie mostró los valores más bajos de R_p en comparación a todas las muestras, por lo que se considero un catalizador de la corrosión.
- Con base en las curvas de polarización se determina la pasivación de la muestra tratada con peróxido de hidrógeno.
- El nitrato de plata no presenta formación de cuprita, ni tampoco buena resistencia contra fenómenos de corrosión.
- La capa formada con permanganato de sodio y *PermaBlue* presentan comportamientos muy similares en cuanto a la protección de la aleación.
- De los agentes oxidantes evaluados, el peróxido de hidrógeno y permanganato de potasio y *PermaBlue* generan una capa de óxido (cuprita) en la superficie identificada a través de difracción de rayos X con incidencia en ángulos rasantes.



Capítulo 6: Bibliografía

[1]Arqueometría y Análisis Arqueológico

<https://www.ucm.es/arqueoanalisis/arqueometalurgia> [10 Sep 2017].

[2]Francovich Riccardo, Manacorda Daniele. (2001). Diccionario de arqueología: temas, conceptos y métodos . Madrid: Crítica S.L..pp 19-24

[3] Fernández Vega Ana, Hernando Grande Amparo, Maíllo Fernández José Manuel, Muñoz Ibáñez Francisco Javier . (2012). Prehistoria II: Las sociedades metalúrgicas. Madrid: Centro de estudios Ramón Areces, S.A. pp 150-165

[4]Características del Cobre

http://www.ejemplode.com/38quimica/3474caracteristicas_del_cobre.html [1 Oct. 2017].

[5]Propiedades Químicas

<http://www.copperalliance.es/elcobre/propiedades/propiedadesqu%C3%ADmicas> [9 Oct. 2017].

[6]Aleaciones del cobre.

<http://www.arkiplus.com/aleaciones-del-cobre> [25 Sep. 2017].

[7]Características del cobre, Edad de los metales | Cobre, bronce, hierro | Características. <http://caracteristicas.org/edad-metales/> [25 Sep. 2017].

[8]Características de la Edad de Bronce.

<https://www.caracteristicas.co/edad-de-bronce/> [25 Sep. 2017].

[9]El bronce antiguo.

<https://historiae2014.wordpress.com/2014/08/08/el-bronce-antiguo/> [27 Sep. 2017].

[10]El bronce final.

<https://historiae2014.wordpress.com/2014/08/19/el-bronce-final/comment-page-1/> [12 Sep. 2017].



- [11] Lozano Fuentes José Manuel. (2014). Historia del arte I . México: Grupo Editorial Patria. pp 22-24.
- [12]Introducción a los metales de cobre y aleaciones, https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:7CphihLHxTgJ:https://www.ing.unlp.edu.ar/catedras/M0624/descargar.php%3Fsecc%3D0%26id%3DM0624%26id_inc%3D2732+%&cd=1&hl=es419&ct=clnk&gl=mx&client=firefox-b-ab [2 Oct. 2017].
- [13]MidgleyBarry . (1982). Guía completa de escultura, modelado y cerámica : técnicas y materiales . España: HermannBlume. pp 80-85.
- [14]Paoletti John T., M. RadkeGary. (1997). El arte en la Italia del Renacimiento. Madrid, España: Akal. Pp 40-44.
- [15]Mayer Ralph . (1993). Materiales y técnicas del arte .España: Hermann Blume. pág 643
- [16] R. Hultgren and P.D. Desai, Selected Thermodynamic Values and Phase Diagrams for Copper and Some of Its Binary Alloys, IncraMonograph I, International Copper Research Association, Inc., New York (1971).
- [17] Higuera Cobos, Tristancho Reyes, "Estudio electroquímico de la reducción de peróxido de hidrógeno sobre aleaciones utilizadas en la industria joyera", <http://revistas.utp.edu.co/index.php/revistaciencia/article/viewFile/6583/3717>[16 Oct]
- [18]Desconocido, "Permanganato de potasio" <http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/018903/Links/Guia21.pdf> [3 de Oct]
- [19] Nordberg Gunnar, "Metales: Propiedades Químicas y Toxicidad" , <https://www.passeidireto.com/arquivo/20071602/metales-propiedades-quimicas-y-toxicidad> [26 Oct]



[20] Técnicas de pátina para bronce

<http://www.fundicionesbou.com/productos-tecnicas-de-patina-para-bronce.html> [3 Oct 2017].

[21] Fort, R., Gómez-Tubio, B., Ortega F, y Respaldiza, M. Análisis de Pátinas históricas del Patrimonio Arquitectónico mediante Fluorescencia de Rayos X Portátil. Resúmenes de la 6ª Reunión de la Red Temática del CSIC de Patrimonio Histórico y Cultural, Sevilla. 35-36.

[22] Fernández Caliani Juan Carlos. (2012). Patrimonio Mineralógico de la universidad de huelva, Madrid: AtlanticCopper.pp 57

[23] Díaz Martínez Soledad, García Alonso Emma. (2009). Técnicas metodológicas aplicadas a la conservación-restauración del patrimonio metálico .España: Ministerio de cultura. pp 14-17

[24] Tipos de corrosión

http://www.nervion.com.mx/web/conocimientos/tipos_corrosion.php [22 Sep].

[25] Corrosión atmosférica de metales, efecto de parámetros meteorológicos y de contaminación, (2017), Madrid, pp.1-3. http://digital.csic.es/bitstream/10261/75874/4/Corrosi%C3%B3n_atmosf%C3%A9rica_metales_par%C3%A1metros.....pdf [3 Oct 2017].

[26] Medina, D., Medina, D. and perfil, V. (2017). Factores que propician la corrosión atmosférica

[Corrosionatmosfericaingenieria.blogspot.mx](http://corrosionatmosfericaingenieria.blogspot.mx).<http://corrosionatmosfericaingenieria.blogspot.mx/2015/12/factores-que-influencia-la-corrosion-de.html> [3 Oct].

[27] Genescá J.,(2002):"Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión", 1ª Edición, XVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. Editorial, Facultad de Química, UNAM., 1ª Edición, México pp.9,28,40,53,93

[28] G. Parrish, J. Mater. Res., 2, 471 (1987).



- [29] Vázquez Gutiérrez José Luis, "Empleo de la técnica de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales, aplicación a una aleación biomédica Co-Cr-Mo, (2007), Universidad Politécnica de Valencia, pp 3-5
- [30] Cottis R., Turgoose S.(1999): Electrochemical Impedance and Noise; Series Corrosion Testing made easy; Syrett B.C editor; NACE International; USA;
- [31] Juttner, K.(1990): Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) of corrosion process on inhomogeneous surfaces. Electrochimical Acta, vol. 35, nº 10: pp. 1501-1508,.
- [32] García Inzunza, R. (2014): Inhibidores de corrosión de acero en medios ácidos a partir de extractos naturales. Doctorado. Universidad Autónoma de Baja California.
- [33] C. H. Hsu, F. Mansfeld,(2001) Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y_0 into a Capacitance, CORROSION. Pp 747-748.
- [34] Sigma-Aldrich. (2017). Oxidizing Agents, Sigma-Aldrich, <https://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemistry-products.html?TablePage=16277367> [12 dic. 2017].