



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**TESIS**

***“Construcción de una celda electroquímica portátil de limpieza  
en continuo para restauración de artefactos metálicos”***

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

**PRESENTA**

**Mariana Quiroz Serrano**



**CDMX**

**AÑO 2022**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: RODRÍGUEZ GÓMEZ FRANCISCO JAVIER

**VOCAL:** Profesor: LÓPEZ LEÓN SERGIO

**SECRETARIO:** Profesor: RONCAGLIOLO BARRERA PAOLA

**1er. SUPLENTE:** Profesor: FLORES ÁLVAREZ JOSE FERNANDO

**2° SUPLENTE:** Profesor: ESPINOZA VÁZQUEZ ARACELI

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:** Laboratorio 211 "Corrosión", Edificio D, Facultad de Química, UNAM- Coordinación Nacional de Conservación del Patrimonio Cultural y Escuela Nacional de Conservación Restauración y Museografía "Manuel Castillo Negrete"

**Asesor del tema:** RONCAGLIOLO BARRERA PAOLA

---

(nombre y firma)

**SUSTENTANTE:** QUIROZ SERRANO MARIANA

---

(nombre y firma)

# Índice

Resumen .....	4
Hipótesis .....	5
Objetivos .....	5
1. Antecedentes .....	6
1.1 Tipos de limpieza .....	8
1.1.1 Limpieza mecánica .....	8
1.1.2 Limpieza Química .....	9
1.1.3 Limpieza electroquímica .....	11
1.2 Técnicas electroquímicas .....	14
1.2.1 Polarización potenciodinámica .....	15
1.2.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica .....	16
1.3 Celda electroquímica portátil PLECO .....	18
2. Metodología experimental .....	22
2.1 Diseño de celda .....	22
2.1.1 Cuerpo del dispositivo .....	22
2.2 Membranas .....	23
2.3 Ensamble y pruebas del equipo .....	24
2.4 Caracterización de muestras por microscopia electrónica de barrido .....	26
2.5 Limpieza catódica en muestras de plomo .....	26
3. Resultados y Análisis .....	28
3.1 Membranas .....	28
3.1.1 Esponja de celulosa .....	29
3.1.2 Esponja convencional de PVA .....	29
3.1.3 Corcho .....	31
3.2 Electroodos .....	32
3.3 Validación del PLECO .....	33
3.3.1 Estático .....	34
3.3.2 Dinámico .....	36
3.3.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) .....	39
3.4 Ficha documental Galeón de Manila .....	40
3.4.1 Limpieza catódica con PLECO .....	41
3.5 Caracterización Analítica MEB .....	45
4. Conclusiones .....	54
5. Referencias .....	54

## Resumen

Esta investigación y construcción del PLECO se pensó y estructuró de la forma habitual de redactar un proyecto en restauración, donde antes de realizar cualquier tipo de intervención sobre un objeto a restaurar, tiene que hacerse un estudio previo del mismo, donde se recopile toda la información posible sobre su procedencia, puesto que, todos estos datos históricos que logren obtenerse sobre dicho objeto a preservar, da una noción más amplia sobre el uso que se le dio a la pieza, el metal del cual estaba fabricado y procesos metalúrgicos mediante los cuales fue elaborada, lo que facilita su restauración, intervención y preservación futura; es por ello que la ficha documental de la pieza no es puesta en el resumen del presente trabajo, sino hasta la parte donde se pondrá a prueba el dispositivo portátil.

Los procesos de restauración en el patrimonio cultural metálico implican una gran responsabilidad, puesto que se trata con objetos invaluableles que al ser sometidos a distintas pruebas pueden sufrir daños si no se tienen los cuidados adecuados. Uno de los procesos más utilizados en la restauración de metales, es la limpieza catódica, que consiste en sumergir el objeto de metal en un baño electroquímico que contiene una solución (que puede ser ácida o básica según el tipo de metal) y que posteriormente se suministra corriente eléctrica a través del baño, la cual hace que los productos de corrosión en la superficie de la pieza se disuelvan.

Este método de inmersión electroquímica, puede causar daños severos, puesto que muchas de las piezas sujetas a este proceso se encuentran acompañadas de otros objetos de distinto material, los cuales pueden sufrir un grave deterioro, además de que por este método es poco viable limpiar piezas de gran formato como esculturas o monumentos.

Es por ello que se propone la construcción de una celda electroquímica portátil para realizar limpiezas in situ, la cual fue ensamblada con un tubo de plástico

que en su interior tiene dos electrodos de platino que funcionan como pseudo electrodo de referencia y contraelectrodo, una pared física que divide ambos electrodos y evita el contacto entre ellos y dos mangueras por las cuales se realiza un recirculado que fue implementado después de haber hecho evaluaciones electroquímicas en la celda, pues este disminuye la resistencia que se genera entre la pieza y la parte de la membrana que está en contacto con la muestra, mejorando el paso de iones desde la membrana hasta la superficie de la muestra, ya que aumenta la densidad de corriente y el potencial.

El dispositivo permite limpiar zonas de manera localizada en piezas de gran formato, dichas limpiezas pueden realizarse en el laboratorio o de forma in situ, en el lugar donde este la efigie.

### **Hipótesis**

El dispositivo electrolítico efectúa limpiezas catódicas locales tan eficaces como una limpieza electrolítica por inmersión, pues es capaz de limpiar una zona específica e ir haciendo mediciones de potencial, con el que se puede cerciorar que efectivamente se están eliminando los productos de corrosión y no hay un contacto del electrolito tan agresivo con la pieza, como cuando se realiza un proceso electroquímico por inmersión.

### **Objetivos**

- Diseñar un dispositivo electrolítico para limpiezas locales PLECO (Electolytic Pencil for Local Cleaning) y validar su funcionamiento comparando los resultados de una celda electroquímica típica en inmersión a través de técnicas electroquímicas.
- Efectuar limpiezas catódicas con el dispositivo (PLECO) sobre superficies corroídas de plomo para probar su efectividad.

## 1. Antecedentes

La restauración del patrimonio cultural metálico representa una gran responsabilidad respecto a la conservación de objetos históricos, ya que al ser sometidos a distintas técnicas pueden presentar daños severos si no se tienen las medidas adecuadas para tratar dichos objetos.

Muchos de estos objetos metálicos encontrados en grave estado de deterioro están dañados principalmente por el proceso de corrosión, característico de los metales en contacto con ambientes marinos o atmosféricos. Este proceso se origina al presentarse una diferencia de potencial entre el metal y el medio (disolución acuosa o humedad), lo que provoca que el metal quede cargado negativamente y genere la oxidación de los metales y de no existir una reacción química que neutralice la carga en el sistema, el proceso de corrosión se acelera. (España, Montiel, López–Segura, & Aldaz, 1985)

Es por ello que antes de realizar un proceso de restauración, se deben seguir una serie de métodos previos para evaluar si es posible hacer una intervención en la pieza bajo alguna técnica de limpieza.

Primero se hace una caracterización analítica de los productos de corrosión que han invadido al objeto. Esta caracterización analítica se realiza mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), que permite la identificación de los productos de corrosión y de los elementos metálicos presentes mediante espectroscopia de rayos X (EDX) o fluorescencia de rayos X. (Ipohorski & Bozzano, 2013) Esta técnica microscópica permite hacer “mapeos” superficiales de las características microestructurales y de la composición de los productos de alteración presentes en las muestras.

Muchas veces los objetos que se restauran vienen directos de excavaciones, pero también suelen tratarse de piezas ya intervenidas, es por ello que debe tenerse información sobre los distintos procedimientos existentes para realizar los distintos tipos de limpieza, pues muchas veces, estos objetos suelen estar intervenidos ( el estado físico de la pieza pudo haberse alterado con procedimientos o

recubrimientos mal implementados antes de una restauración) por métodos de limpieza ya obsoletos; de esta forma, a las alteraciones naturales se le suman las alteraciones producidas por los distintos tratamientos a los que se pudo haber sometido la pieza, como en algunos casos de intervenciones con sesquicarbonato de sodio o amoniaco. (Martínez & Alonso, 2011)

Un error común es considerar y tratar las alteraciones superficiales con tratamientos mal planteados, los cuales evidentemente nunca podrán dar un resultado satisfactorio. Cabe aclarar que no hay un tratamiento estándar para las limpiezas de los metales y sus aleaciones, ya que hay distintas composiciones para los distintos lugares, épocas y diversos problemas originados por los ambientes donde hayan permanecido dichos objetos.

Una vez que se ha analizado el tipo de productos de corrosión se realiza un estudio de la pieza proveniente, se recopila toda la información histórica existente sobre el objeto y por último se investiga cuál es el método más eficaz y viable para eliminar los contaminantes de la pieza.

Ya que la corrosión de los metales en ambientes húmedos es de naturaleza electroquímica, una aproximación lógica para detener el proceso de corrosión y eliminar sus productos de una superficie metálica, sería el usar métodos electroquímicos de conservación y de limpieza.

El uso de estas técnicas y su optimización han conseguido mejorar la estabilización de los objetos deteriorados por procesos corrosivos de procedencia subacuática. Estos métodos de limpieza electroquímica se llevan a cabo mediante la aplicación de corriente eléctrica controlada y el uso de técnicas electroquímicas para evaluar que realmente se esté limpiando la superficie metálica extrayendo los iones contaminantes del objeto; además de que ayudan a tener un panorama más preciso del proceso de limpieza y de su eficacia, estas técnicas se describirán a continuación en el apartado 2.1. (Rodríguez, 2010)



## **1.1 Tipos de limpieza**

Muchos de los productos de corrosión que precipitan en las superficies metálicas de los objetos que estuvieron sometidos a un ambiente marino, suelen ser insolubles frente a otros, como es el caso de los carbonatos de calcio. Estos productos insolubles provocan un desequilibrio entre las concentraciones del dióxido de carbono disueltas en el agua y el precipitado insoluble, provocando que la capa corrosiva sea muy densa y adherente al metal, la cual, al ser tan gruesa, cubre a iones cloruro que siempre están presentes en ambientes subacuáticos y que son los promotores de la corrosión más agresiva para los metales, la corrosión por picadura.

Esto hace pensar que los principales agentes corrosivos en los metales son las sales presentes en el agua de mar, llevando al objeto a un estado de inestabilidad, la cual puede conducir a la desaparición total de la pieza.

Para que estos procesos corrosivos cesen su avance en el metal pueden ser controlados mediante distintas técnicas de conservación. Sin embargo, se busca primero eliminar la capa corrosiva de la superficie metálica mediante procesos de limpieza, de los cuales hay distintos tipos, como lo son la limpieza mecánica, química y electroquímica que se describen a continuación.

### **1.1.1 Limpieza mecánica**

La limpieza mecánica es una de las técnicas más utilizadas en restauración para la eliminación de óxidos, en este tipo de limpieza se emplean herramientas manuales.

- **Vibroincisores**

Esta técnica permite un mayor control sobre los depósitos a eliminar ya que no produce cambios en la composición de los objetos y es la única opción para mantener las improntas (relieves que tiene una pieza o escultura y que le proporciona textura). El usar vibroincisores de forma manual para eliminar los precipitados corrosivos puede ser muchas veces un error, ya que en la mayoría

de los casos las piezas tienen secciones y grosores muy finos, por lo que la presión ejercida en este método promueve rayaduras o levantamientos en zonas del metal base

### **Microesfera de vidrio**

La limpieza abrasiva con microesfera de vidrio es una técnica que consiste en impactar microesferas que salen a presión de una pistola sobre la superficie metálica, eliminando los óxidos o impurezas. Si el método es bien aplicado, las microesferas sólo desprenderán la capa de óxido que se desea eliminar sin remover el metal base y sin dejar incrustaciones en la superficie. Este método suele dejar un acabado superficial mate, pero depende mucho del metal o aleación que se esté interviniendo.

La limpieza por este método no es una opción tan efectiva, ya que puede llegar a ser un proceso agresivo para las piezas sino se regula la presión de la pistola por la que salen las microesferas.

## **1.1.2 Limpieza Química**

- **Limpieza con solventes**

Una opción alterna al método mecánico es la limpieza por solventes, en la cual se hace un lavado con agua, soluciones alcalinas, emulsiones jabonosas, detergentes o solventes orgánicos, también se pueden utilizar abrasivos vegetales con distinta granulometría y dureza que no perjudiquen las alteraciones superficiales que no se quieren remover. Este tipo de limpieza solo funciona si se quieren eliminar contaminantes como grasa, aceites, polvo o sales solubles en la solución limpiadora.

- **Tratamiento de la pieza con ácido oxálico o complexonas**

Con este tratamiento, los óxidos depositados en la superficie de un metal se disuelven por formación de complejos, comúnmente llamados complexonas, con el ion oxalato.

- **Método del sexquicarbonato sódico**

El sexquicarbonato sódico (mezcla de carbonato y bicarbonato sódicos), permite la eliminación de los cloruros y protege a la pieza de la humedad al formarse una capa de un carbonato sobre la superficie de metales como el cobre, plomo etc, (principalmente se utiliza sesquicarbonato para limpiezas electrolíticas en objetos de cobre)

- **Método Thouverin**

Consiste en la eliminación de los cloruros incrustados mediante el uso de gases tales como el amoníaco o el vapor de acetona.

- **Método de Calgon y Cormawall Glyde**

Cuando las piezas presentan depósitos de sales cálcicas y magnésicas se utiliza el método de Calgon (hexametáfosfato sódico) que disgrega los depósitos de carbonato de calcio. Si las piezas presentan recubrimientos de silicatos el método de Cormawall Glyde (carbonato sódico anhidro) es el más adecuado para la descomposición de estos silicatos.

- **Método Caley para plomo y plata**

En las piezas de plomo la eliminación de los productos de corrosión se hace a través de su disolución con acetato amónico y por último las piezas de plata que presentan productos de corrosión tales como las sales de cobre o los sulfuros de plata se limpian con ácido fórmico y bicarbonato sódico respectivamente.

A pesar de que los métodos mencionados anteriormente logran tener cierta efectividad en eliminar los productos de corrosión y que, además, suelen ser más económicos que otros métodos, la restauración ha optado por realizar intervenciones cada vez menos agresivas y más selectivas hasta intervenir únicamente lo necesario, por lo que utilizar métodos electroquímicos ha sido la solución más viable, esta técnica de limpieza se describirá a fondo en el capítulo 1.1.3.

### 1.1.3 Limpieza electroquímica

Los métodos electroquímicos se basan en el principio de la limpieza catódica. Este tipo de limpieza se fundamenta en una reacción de reducción de óxidos, sometiendo la pieza a un proceso de electrolisis, en el cual, ésta asume el papel de cátodo.

Una explicación más precisa de dicha técnica es que consiste en sumergir el objeto de metal en un baño electroquímico que contiene una disolución (que puede ser ácida o básica según el tipo de metal) a la que posteriormente se le suministra corriente eléctrica, estableciendo una diferencia de potencial entre los electrodos (ánodo-cátodo) empleando una fuente de corriente continua.

De esta forma, se produce en el cátodo, la reducción de los óxidos a su estado metálico y la formación de hidrógeno en la superficie de la pieza. Durante estos tratamientos electroquímicos, el potencial eléctrico de la pieza metálica varía, favoreciendo en ciertos tipos de metales, su pasivación frente a los procesos de corrosión.

Dentro de esta técnica electroquímica, existen dos formas de aplicación en restauración:

- **En inmersión**

Este método consiste en la electrólisis de la pieza en una celda convencional que puede ser un recipiente de vidrio. El ánodo consiste en dos barras de pasta de grafito u otro material que rodea la pieza (Cátodo) , con lo que se consigue así la restauración simultánea de ambos lados del objeto. La separación entre electrodos conviene que sea la menor distancia posible.

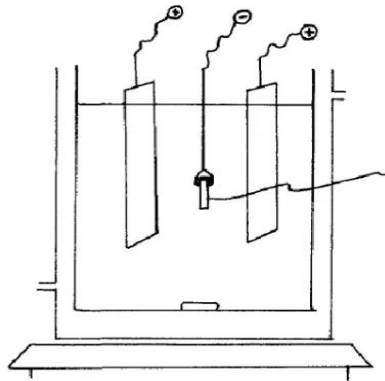


Figura 1.1 Sistema de electrolisis en disolución. (Beatrixie, P. Restauración y Conservación de Metales)

- **Vía Húmeda**

El proceso denominado vía húmeda figura 1.2 Consiste en el empleo de una celda tipo sandwich con un separador (algodón, tela, etc.) empapado de electrolito que rodea al objeto, estando envuelto a su vez por un ánodo rígido (grafito) o moldeable (papel de aluminio). Este proceso ha sido desarrollado con el objetivo de tratar piezas de formas irregulares, en las que una distribución anómala de la corriente puede perjudicar la restauración.

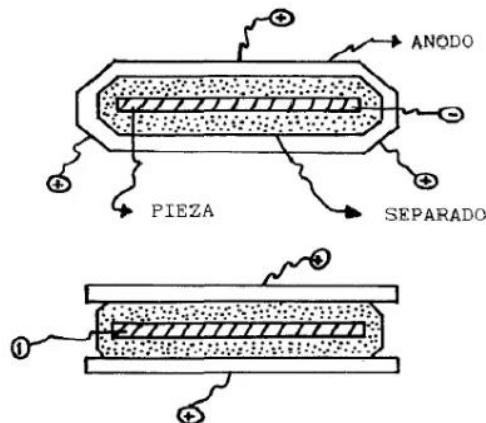


Figura 1.2 Sistema de Vía Húmeda. (Beatrixie, P. Restauración y Conservación de Metales)

Las mejores condiciones para este método electroquímico son:

- Ánodo: Grafito o papel de aluminio.
- Electrolito: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% (en disolución acuosa).
- Separador: Tejido de algodón.
- Densidad de corriente: Desde 50 mA/dm<sup>2</sup> hasta 1 A/dm<sup>2</sup>.
- Tiempo de electrólisis: 2-48 h. (depende del estado de la pieza)

A pesar de que estos dos métodos electroquímicos han dado buenos resultados en la restauración de objetos del patrimonio cultural metálico, suelen ser técnicas en las que, si no se tiene el cuidado adecuado puede causar daños graves a las piezas, puesto que muchas de estas se encuentran unidas a otros objetos de distinto material, las cuales son susceptibles a deteriorarse si se someten a los procesos anteriormente descritos, además de que es poco viable limpiar piezas de gran formato como esculturas o monumentos.

Es por ello que se ha propuesto diseñar una celda electroquímica portátil, llamada PLECO (Electolytic Pencil for Local Cleaning), que haga limpiezas catódicas *in situ*, donde presente las siguientes ventajas:

- Ser transportable al lugar donde se encuentra la escultura
- Realizar mediciones electroquímicas para corroborar su eficacia
- Realizar limpiezas catódicas locales de la pieza, sin dañar otras partes que no requieren ser restauradas
- Que proporcione estabilidad al restaurador al momento de ejecutar un proceso de limpieza
- Que su uso sea práctico y fácil

## 1.2 Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas son herramientas utilizadas para medir y observar mediante gráficos el comportamiento de un metal respecto a un medio. Para que se puedan llevar a cabo este tipo de mediciones es necesaria una celda electrolítica que consiste en tres electrodos (trabajo, referencia, contraelectrodo) que se encuentran sumergidos en un recipiente que contiene un electrolito. El electrodo de trabajo es el metal o la muestra que se requiere estudiar. A través de este sistema se hace pasar corriente eléctrica, la cual causará una perturbación en el sistema, y dependiendo de esta perturbación será la magnitud de su respuesta.

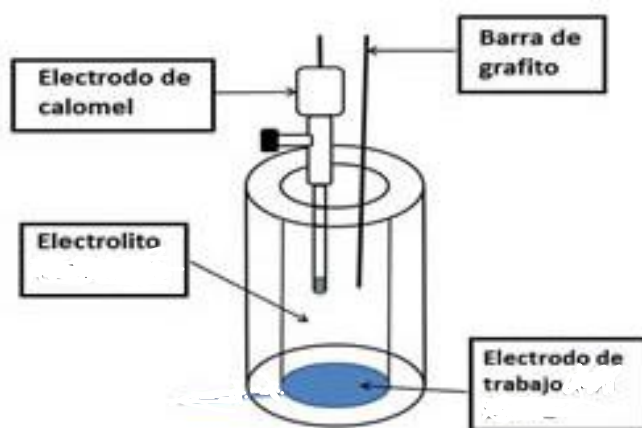


Figura 1.3 Celda típica de tres electrodos

El uso de estas técnicas electroquímicas depende de la información que se quiera obtener y examinar de la pieza problema, sin embargo, una de las primeras técnicas electroquímicas que ha sido utilizada por más de 50 años es la polarización potenciodinámica.

### 1.2.1 Polarización potenciodinámica

La polarización ocurre cuando el potencial eléctrico de una superficie corroída cambia al ser conectada a una fuente de alimentación externa (potenciostato), de esta forma, el metal queda polarizado.

Como consecuencia de una amplia diversidad de sistemas de corrosión, existen muchas correlaciones entre la corriente y el potencial, que se representan en curvas de polarización. Para generar estas curvas, el metal que será investigado es conectado como el electrodo de trabajo junto con un contraelectrodo, un electrodo de referencia y un electrolito, conformando una celda electroquímica mostrada en la figura 1.3 (Marcus & Mansfeld, 2005)

Existen dos grupos principales de métodos electroquímicos de acuerdo con el potencial de corrosión:

- Mediciones cercanas al potencial de corrosión:  
Se utilizan mediciones cercanas al potencial de corrosión cuando se requiere obtener información sobre resistencia a la polarización ( $R_p$ ), potencial y medidas de corriente.
- Mediciones alejadas del potencial de corrosión ( $>100$  mV):  
Se utilizan este tipo de mediciones cuando es necesario caracterizar un sistema específico de corrosión, la determinación de potenciales por picadura, potenciales de pasivación y repasivación, así como procesos de corrosión localizada como corrosión por crevice, corrosión por fatiga y corrosión intergranular.

Cuando se utiliza un potenciostato como fuente de alimentación externa para realizar estas técnicas electroquímicas, se tiene la ventaja de mantener un potencial eléctrico predeterminado y constante entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, que resulta en un flujo de corriente, así, el potenciostato es capaz de producir cualquier función de tiempo-potencial requerida.



A pesar de que la polarización potenciodinámica ha brindado información importante sobre los sistemas de corrosión, se han desarrollado herramientas experimentales que son más complejas y ofrecen información más concisa, frente a la técnica de polarización potenciodinámica, como lo es la espectroscopía de impedancia electroquímica.

### **1.2.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica**

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) es una técnica en donde las propiedades del sistema electrodo-electrolito son evaluadas como función de la frecuencia de una pequeña señal de corriente alterna aplicada a un electrodo, determinando la respuesta correspondiente.

En la evaluación experimental más usada, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide la respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias, sin embargo, también puede aplicarse una señal en corriente y obtener respuestas de potencial. De esta forma, el equipo procesa mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a la frecuencia. Esta relación de valores impedancia-frecuencia, se le denomina espectro de impedancia.

En los estudios de corrosión donde se utiliza la técnica EIS, se obtienen espectros de impedancia que suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (I) etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia, a estos circuitos eléctricos se les denomina circuito eléctrico equivalente. En términos generales, la impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica, utilizado en circuitos de corriente alterna. (Juan, M. F., Rubén, D. R., & Joan G. L. (2020)). Los datos obtenidos de los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica son reportados en dos formas:

- Gráficos de Bode

Son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra la frecuencia y existen diferentes variantes, entre los gráficos de Bode más comunes están los siguientes

- a) Logaritmo base 10 del módulo de impedancia ( $|Z|$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ). Figura 1.4.

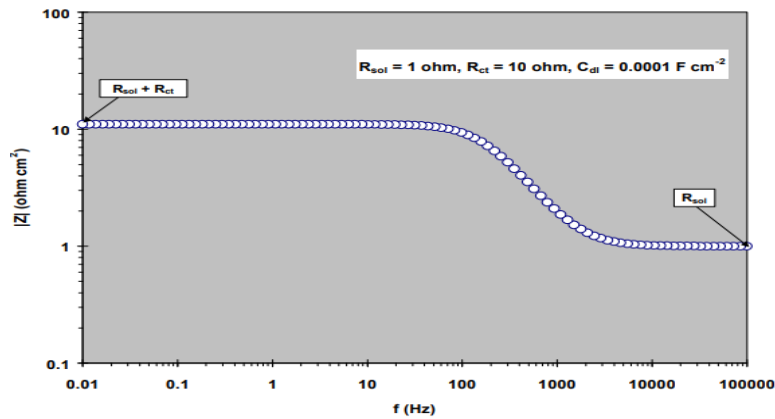


Figura 1.4 Ejemplo de un gráfico de Bode de  $|Z|$  vs  $f$ , correspondiente a la impedancia de circuito en serie-paralelo a diferentes frecuencias. (Juan, M. F., Rubén, D. R., & Joan G. L. (2020))

- b) Ángulo desfase ( $\gamma$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ). Figura 1.5.

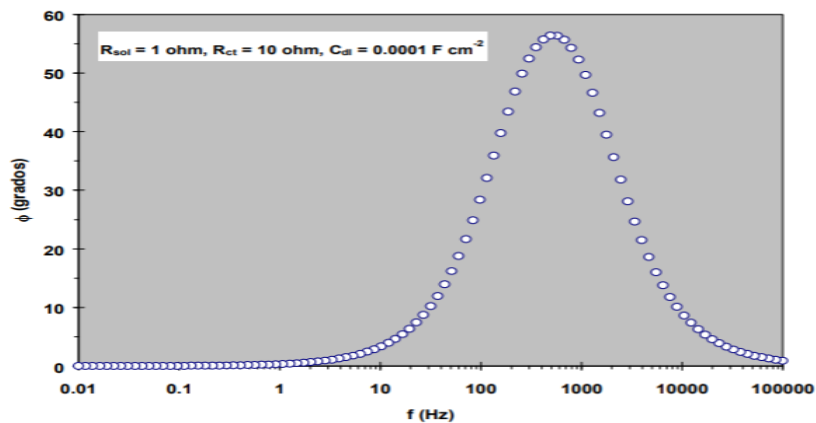


Figura 1.5. Ejemplo de un gráfico de Bode de ángulo de fase ( $\gamma$ ) vs  $f$ , correspondiente a la impedancia de circuito en serie-paralelo a diferentes frecuencias. (Juan, M. F., Rubén, D. R., & Joan G. L. (2020))

- Gráficos de Nyquist

Este tipo de gráfico también es conocido como gráfico de plano compuesto y corresponde al graficar  $-Z''$  (componente imaginaria de la impedancia total) contra  $Z'$  (componente real de la impedancia total). Figura 1.6.

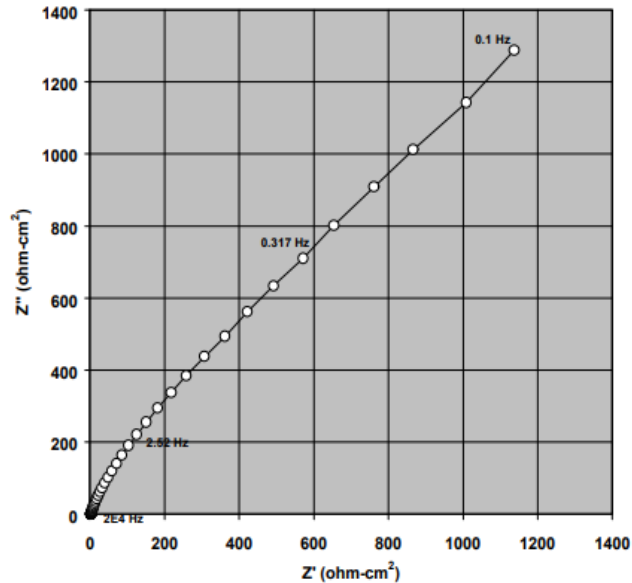


Figura 1.6. Ejemplo de un gráfico de Nyquist de un electrodo de acero inoxidable 316 en un electrolito de  $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ . (Juan, M. F., Rubén, D. R., & Joan G. L. (2020))

### 1.3 Celda electroquímica portátil PLECO

Como se ha mencionado en los capítulos anteriores, la limpieza catódica es uno de los métodos de inmersión electroquímica más utilizados en la restauración de metales, puesto que tiene la efectividad suficiente para remover en su gran mayoría los contaminantes de un objeto, con la particularidad de que se pierde menos material que con otras técnicas de limpieza. Sin embargo, entre las limitaciones de este procedimiento se tiene, la inviabilidad para limpiar efigies y la dificultad de no ser un proceso lo suficientemente preciso, llegando a causar daños severos a los distintos materiales unidos al metal base del objeto. Por lo anterior, se propone la construcción de una celda electroquímica portátil (PLECO) para realizar limpiezas catódicas in situ.

La construcción de esta celda surge también de la dificultad a la que se enfrentan los restauradores de realizar las limpiezas, ya que muchas veces estos tienen que trasladarse al lugar donde se encuentran los objetos encontrándose con el obstáculo de tener que llevar dichas piezas a un laboratorio, arriesgándolas en el traslado y aumentando el tiempo que conlleva la intervención.

Diseñar una celda portátil que tenga el mismo principio electroquímico que una celda típica de tres electrodos, que sea capaz de realizar limpiezas locales y ser transportable, implicaría una gran ventaja sobre las técnicas por inmersión. Es por ello que en este trabajo de investigación, se pretende hacer la validación y el diseño de una celda electroquímica, que además de ser portátil, tendrá el implemento de un recirculado del electrolito.

Esta investigación, se basa en estudios hechos y publicados en el artículo “*A new electrolytic pencil for the local cleaning of silver tarnish*” por distintas instituciones como la Haute Ecole Arc Conservation-restauration, donde a la celda construida se le denomina PLECO. (Degrigny et al., 2016)

Para comenzar con la construcción de la celda portátil, se pensó primero en el cuerpo del equipo, el cual debía ser un cuerpo cilíndrico con un diámetro menor a 5 cm para que este, tuviera practicidad al momento de utilizarlo para realizar una limpieza. Al tener un bosquejo general de la forma del dispositivo, se planteó el funcionamiento interno, el cual parte del principio de funcionamiento de una celda típica de tres electrodos la cual contiene un electrolito en el que se encuentran sumergidos el electrodo de referencia y el contraelectrodo, y por fuera de la celda, el electrodo de trabajo, a estos tres electrodos se les suministra corriente eléctrica a través de un potencióstato y al pasar la corriente eléctrica por el electrolito, se producen reacciones de óxido reducción en la pieza metálica, provocando la separación (en este caso) de óxidos del metal.

Estos tres electrodos son de suma importancia para realizar evaluaciones con técnicas electroquímicas como resistencia a la polarización, impedancia

electroquímica y polarización potenciodinámica, es por ello que la celda portátil debe contener electrodos lo más parecidos posibles a los electrodos de una celda típica, para que logren tener la sensibilidad suficiente y realizar mediciones y limpiezas al mismo tiempo.

Los electrodos son de los componentes más importantes que conforman una celda electroquímica, pues estos deben cumplir con ciertas especificaciones para que los procesos de reacciones electroquímicas ocurran efectivamente, que el potencial pueda mantenerse constante y que, junto con el electrolito, permitan realizar el proceso electroquímico y las mediciones correspondientes al sistema de trabajo

En una celda se utiliza un electrodo de trabajo (ET), que sirve para la caracterización de las reacciones electroquímicas de interés y para aplicar la imposición del potencial o la corriente, un contraelectrodo u electrodo auxiliar (CE), que funciona para cerrar el circuito eléctrico de la celda y el electrodo de referencia (ER), que se emplea para fijar la variación de los parámetros utilizados para caracterizar las reacciones electroquímicas como producto de la mediación del potencial eléctrico que se genera en el electrodo de trabajo, además de tener un potencial constante que permite controlar el potencial eléctrico del electrodo de trabajo.

Estos tres electrodos suelen ser grafito como (CE), Calomel como (ER) y el metal de estudio como (ET).

La construcción de la celda portátil se basa en el principio de funcionamiento de la celda típica de tres electrodos, sin embargo, para los fines con los que será utilizado el PLECO y al tamaño requerido del dispositivo portátil, no sería posible introducir un electrodo de referencia de calomel y un contraelectrodo de grafito, así que tuvo que pensarse un material que se adaptara al interior de la geometría del dispositivo y simulara lo mejor posible el comportamiento del grafito y el. A través de investigaciones y referencias, se seleccionó al platino como el material más adecuado, ya que este permite el paso de corriente

eléctrica (CE), realizar mediciones (RE), limpiezas catódicas y, además, su grosor es de 1 mm de espesor, lo cual es bastante conveniente para el interior del dispositivo y evitar que los electrodos choquen entre ellos y provoquen una mala lectura del potencial o paso de corriente.

Para que esta celda diseñada logre emular el principio de una celda típica, aparte de contener los electrodos y el electrolito adecuado, es necesario establecer un medio de contacto por el cual exista la migración de iones hacia la muestra y para ello se requiere del uso de membranas que sean capaces de retener el líquido durante la prueba y al mismo tiempo tener la porosidad adecuada para permitir el contacto entre el dispositivo y la pieza.

La membrana es el punto clave para lograr una limpieza efectiva. Una membrana ideal es aquella que favorece el transporte de especies, generalmente las membranas están constituidas por una película delgada de un polímero orgánico, material cerámico o líquido y una de sus características principales es el tamaño de poro. El hacer una buena selección de la membrana es primordial, puesto que de ella depende el flujo de salida de la solución limpiadora hacia la muestra. Si esta solución no puede ser regulada (por el tipo de poro que tenga la membrana) al punto de que solo humedezca la muestra durante el tiempo que dure la prueba electroquímica, es posible que ocurra la formación de halos de corrosión en la pieza, lo cual indica que al mismo tiempo que se está limpiando una zona, se están formando productos de corrosión en la misma debido al exceso de solución limpiadora en la pieza y ello puede causar graves deterioros estéticos en los objetos a restaurar.

Otro de los puntos importantes al momento de realizar una limpieza es la elección del electrolito, en restauración suelen utilizarse sesquicarbonato (solución alcalina) o ácidos muy diluidos y debido a que se trabaja con objetos susceptibles a la oxidación, es posible la formación de halos de corrosión, lo que obliga a tener bastante precaución en los procedimientos, lo que conlleva a cerciorar que el pH del electrolito se mantenga estable, que la solución no se contamine y determinar el tiempo adecuado de limpieza.

## 2. Metodología experimental

### 2.1 Diseño de celda

#### 2.1.1 Cuerpo del dispositivo

Para la elección del cuerpo del dispositivo se consideraron las siguientes características:

- No medir más de 15 cm de largo
- No medir más de 5 cm de ancho
- Ser de fácil manipulación
- Material del cuerpo resistente al pH del electrolito

El único cuerpo geométrico que cumplía con las características mencionadas anteriormente es el de un cilindro hueco.

- a) Primero se probó una jeringa de 60 ml figura 2.1, a la cual se le quitó el émbolo y la parte inferior donde va la aguja, para posteriormente adaptar la membrana. Esta celda presentó la limitación de no tener una tapa donde pudiesen entrar los electrodos, ya que estos deben estar sujetos en la parte superior, además de que el tener una tapa, facilita la manipulación del dispositivo, por si este requiere limpiarse por dentro o simplemente revisar alguna anomalía que ocurra durante el proceso.



Figura 2.1 Jeringa de 60 mL

b) Debido a las desventajas de utilizar la jeringa como medio transportable para el dispositivo, decidió probarse un contenedor de muestras biológicas líquidas (Figura 2.2), el cual cumplió con las características que debía tener el cuerpo del dispositivo, además de que este proporcionó la facilidad de la tapa enroscable.



Figura 2.2 Contenedor de muestras biológicas líquidas

## 2.2 Membranas

Se realizaron diversas pruebas en distintos materiales para determinar la membrana más adecuada para el dispositivo (Apartado 3.1). Los materiales elegidos se propusieron como una alternativa a la membrana de alcohol polivinílico utilizada en el artículo citado del capítulo 1 del que se basa esta investigación y con base en una de las características principales de las membranas, que es permitir el paso controlado del electrolito sin derramarlo en la pieza y el correcto intercambio iónico electrolito/muestra.

Las membranas estudiadas fueron:

- Esponja de celulosa
- Corcho (espesor de 6 mm)
- Esponja tratada con alcohol polivinílico (PVA):



El procedimiento para el PVA fue realizado en el laboratorio con la siguiente metodología; se pesaron 2.59 g de alcohol polivinílico, los cuales se diluyeron en 51 ml de agua desionizada, la mezcla contenida en el vaso de precipitados se introdujo en un baño ultrasónico por 30 min para liberar el nitrógeno de la mezcla y posteriormente se calentó a 85°C durante una hora dejándose enfriar a temperatura ambiente. Una vez enfriada la mezcla, se mantuvo en agitación durante 24 horas para garantizar la polimerización del PVA y dar paso a la formación de un gel en el que después se sumergieron esponjas convencionales durante 24 horas para que pudieran absorber la mezcla en su totalidad.

Ya que se hubo verificado la saturación completa de la esponja, se sometieron a un tratamiento térmico de 80°C por 16 horas, el resultado final de este tratamiento se muestra en la figura 3.2. del capítulo 3.1.1 (Vázquez Bonilla R. A. ,2015).

La membrana que reportó un mejor comportamiento fue el corcho (sección 3.1), de esta manera las pruebas electroquímicas se realizaron únicamente con esta membrana que debido a su superficie rígida se le adaptó un paño como medio de contacto entre la membrana y las superficies de las muestras.

### **2.3 Ensamble y pruebas del equipo**

#### **Ensamble:**

- a) Se usaron como electrodo de referencia y contra electrodo, dos alambres de platino de 10 cm de largo con espesor de 1 mm, cada electrodo se introdujo en una manguera de plástico para que no hubiera contacto entre ellos y la parte inferior de cada alambre se enroscó para que tuviesen mayor superficie de contacto con el electrolito.
- b) El electrolito que se eligió para realizar las mediciones fue sulfato de sodio ( $\text{NaSO}_4$ ) 0.5 M (Martínez & Alonso, 2011) y con el prototipo de forma austera se realizó una primera medición con multímetro para verificar si había paso de corriente entre la membrana y el metal.

c) Una vez que se confirmó la existencia del paso de corriente y del contacto membrana-metal, se realizó el implemento de un recirculado con una bomba de 110 v, (es importante que la bomba tenga como mínimo este voltaje, ya que este proporciona la potencia eléctrica suficiente para que el electrolito ascienda por la manguera) y dos mangueras que se acondicionaron en la parte superior de la tapa del cuerpo del dispositivo; una manguera actuó como medio para inyectar el electrolito en el contenedor cilíndrico y la otra para expulsar el electrolito devolviéndolo al vaso de precipitado donde se contuvo. El dispositivo armado se sujeta en un soporte universal a una altura de 20 cm por encima del recipiente que contiene el electrolito, de esta manera el sistema de recirculado funciona por el principio de diferencias de presión. Debido a esta diferencia de alturas y la fuerza que provee la bomba, es posible que el electrolito suba por la primer manguera llenando el cuerpo de la celda portátil y a su vez extraiga el electrolito por la segunda manguera, manteniendo el nivel adecuado de electrolito en la celda portátil.

#### **Pruebas:**

Para realizar las pruebas de la celda diseñada, se utilizaron piezas de plomo obtenidas de un proceso de fundición, las cuales fueron oxidadas para generar productos de corrosión en la superficie y probar la efectividad del PLECO

- d) Las piezas de plomo (Pb) se sumergieron durante 2 minutos en ácido acético 0.1 M y una mezcla de (FeCl<sub>3</sub> HCl H<sub>2</sub>O Etanol).
- e) Una vez teniendo preparadas las muestras y el PLECO listo se utilizaron las siguientes técnicas electroquímicas:
- Resistencia a la polarización con un sobrepotencial de +-20mV con respecto al potencial de corrosión.
  - Espectroscopia de impedancia electroquímica con una amplitud de 20 mV en un intervalo de frecuencias de 10<sup>4</sup> a 10<sup>-2</sup> Hz, tomando 10 puntos por década.

## **2.4 Caracterización de muestras**

a) Microscopía Electrónica de Barrido MEB en piezas oxidadas de Pb:

Las muestras de plomo fueron caracterizadas en microscopio electrónico de barrido (MEB) antes y después de ser sometidas a las pruebas electroquímicas para la validación del PLECO, a estas se les realizó:

- Microanálisis de composición química de rayos X (RX)
- Caracterización de superficie con electrones retrodispersados (BSE)
- Caracterización de superficie con electrones secundarios (SE)

b) Microscopía electrónica de barrido en muestra de Pb del Galeon de Manila

Se realizó un análisis de caracterización en la pieza de plomo proveniente del naufragio de un Galeón de Manila antes y después de la limpieza catódica con el dispositivo PLECO:

- Microanálisis por mapeo de rayos X (RX)
- Microanálisis puntual de rayos X (RX)
- Caracterización de superficie con electrones retrodispersados (BSE)
- Caracterización de superficie con electrones secundarios (SE)

## **2.5 Limpieza catódica en muestras de plomo oxidadas**

a) Con las curvas de polarización proporcionadas en la parte de la validación capítulo 3.3 se realizó un análisis cinético para seleccionar la densidad de corriente ideal para limpiezas catódicas en plomo.

b) La celda se mantuvo a una distancia mínima de 27 cm del contenedor para que el sistema de recirculado funcionara correctamente y la celda pudiera ser fácilmente manipulada al momento de la limpieza; puesto que, si esta distancia no se cumple, ocurre que la solución contenida en la celda comienza a derramarse y al no ser suficiente la distancia entre el recipiente

y la celda el electrolito no puede recircular por el principio de diferencias de presión.

- c) Una vez establecida esta distancia, se conectaron los dos electrodos de platino a la fuente de poder junto con el electrodo de trabajo que es la pieza de plomo.
- d) Se utilizó como fuente de poder un potencióstato-galvanostato para hacer mediciones del potencial en la superficie del metal, ya que esta fuente tiene un mejor control de la corriente y permite hacer mediciones de potenciales de celda, lo que ayuda a obtener mediciones del potencial mixto o de corrosión a través de una punta electrométrica. Al usar este tipo de fuente de poder en modo galvanostato, se logran hacer lecturas de potenciales en sentido catódico.

Se verifica el paso de corriente, midiendo el potencial de corrosión inicial de la pieza corroída, el cual es de  $-0.259$  V. Una vez que se comprueba que el sistema hace mediciones se realiza la siguiente metodología con la fuente de poder anteriormente descrita:

- El potencióstato-galvanostato se pone en control (C)
  - Se suministra la cantidad de mA (0.74)
  - Se cambia a modo Galvanostato (G)
  - Cuando se está en este modo (G) comienza el proceso de limpieza catódica, se espera 30 min.
  - Se pone de nuevo en (C) y se mide el potencial
- e) Los pasos del inciso (d) se repiten hasta que el potencial sea cada vez más negativo y se acerque al potencial del plomo, lo que indicaría que están siendo removidos los contaminantes.

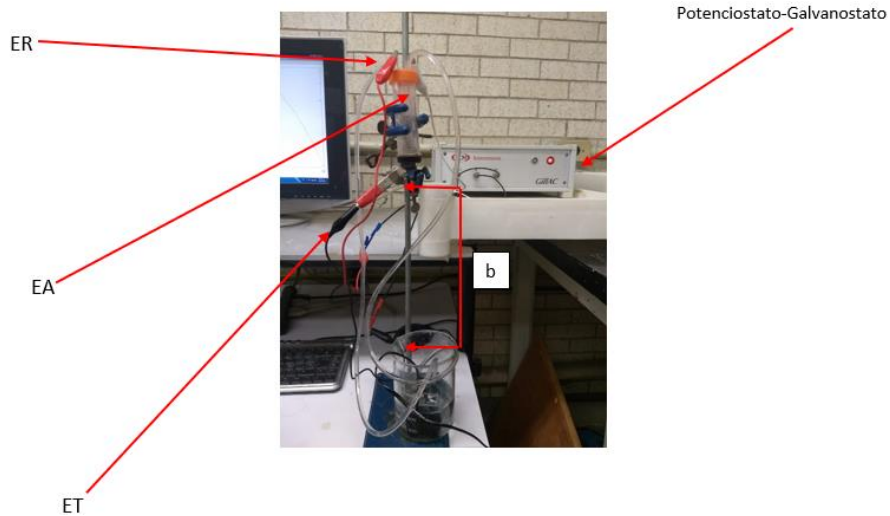


Figura 2.3. Dispositivo PLECO. (b) distancia del pleco hacia el sistema de recirculado

### 3. Resultados y Análisis

#### 3.1 Membranas

Se investigaron y probaron diferentes tipos de materiales para desempeñarse como una membrana de intercambio, los cuales tenían que cumplir con las características de permitir un transporte iónico electrolito-metal, tener una superficie de contacto uniforme, ser resistente a cualquier disolución química utilizada en restauración y no generar resistencia al paso de corriente.

A continuación se presentan las membranas estudiadas y su funcionamiento de acuerdo a las características antes mencionadas.

### 3.1.1 Esponja de celulosa



Figura 3.1 Esponja de celulosa

Se decidió partir de un material conocido como lo es la celulosa (Figura 3.1) la cual es de origen vegetal, tiene buena capacidad de absorción y son resistentes a muchas disoluciones. En la medida en que se fue experimentando con distintos grosores de esta esponja, resultó ser poco efectiva, pues al contrario de como se esperaba, no fue capaz de retener el líquido el tiempo suficiente que dura la medición, debido a que al llegar a la saturación máxima de líquido, la esponja permitía el libre paso de la solución contenida en la celda, lo que no ayudaba a controlar el sistema de trabajo.

Al observar que la capacidad de retención de la esponja era un obstáculo para ser utilizada, se propuso como solución, poner varias capas de esponja para reducir su porosidad y lograr retener por más tiempo el fluido, sin embargo, la respuesta a la saturación de la solución fue la misma, por lo cual se descartó el uso de este material como membrana.

### 3.1.2 Esponja convencional de PVA

Al no tener la posibilidad de adquirir una esponja de PVA fabricada, se realizó un tratamiento de Alcohol Polivinílico a una esponja convencional (Vázquez Bonilla R. A. ,2015) para evaluar su comportamiento frente al líquido y considerar su posible uso como membrana.



Figura 3.2 Esponja tratada con PVA

El tratamiento de la esponja con PVA se realizó con el fin de reducir el tamaño de poro de la esponja, aumentar su retención de líquido y generar un puente salino para el intercambio iónico. Una vez obtenida la esponja con el tratamiento de alcohol polivinílico, se sometió a una serie de pruebas y en efecto, el flujo de agua se retuvo durante más tiempo a comparación de la esponja de celulosa, así como también, logró que la superficie de la pieza en contacto con la esponja se mantuviera húmeda.

Sin embargo, ocurrió que al alcanzar el punto de saturación máxima permitía el paso de un gran flujo de solución descontrolado lo que conllevaba a dos problemáticas principales:

- a) Al llegar al punto de absorción máximo, la esponja pierde su firmeza pues el PVA entra en contacto con el líquido y vuelve viscosa a la esponja tapando sus poros.
- b) Aunque la retención del líquido en la esponja dura más tiempo para hacer la medición, no resiste varios experimentos seguidos ya que al establecer contacto sobre el área del metal se observa poco control del flujo, lo que impide que la medición electroquímica sea repetible.

### 3.1.3 Corcho

Se probó con un tercer material (figura 3.3) el cual permite el paso de iones a pesar de tener muy poca porosidad, haciendo posible una buena contención de líquidos.



Figura 3.3 Corcho utilizado como membrana final, (a) altura del corcho 6 mm (b) cara del corcho frontal

Se probaron distintos espesores y porosidades de corcho, de los cuales el espesor de 6 mm presentó las mejores características tanto electroquímicas como de permeabilidad, ya que en comparación con los otros materiales experimentados el corcho es el que mejor se adapta como membrana para el uso en la celda portátil (PLECO), pues soporta varias mediciones debido a que posee buena retención de líquido, lo que significa que tiene la ventaja de control del flujo humedeciendo la zona de contacto permitiendo un buen intercambio iónico y debido a que es fácilmente manipulable, es posible adaptarlo perfectamente al diámetro de la celda para que no existan fugas. Este tipo de material genera resistencia al paso de corriente, sin embargo, esta puede reducirse con la implementación de un recirculado, que se describirá a fondo en el capítulo 3.3.2.



Uno de los inconvenientes de este material es que su superficie áspera y rígida provoca un contacto agresivo con la muestra, sin embargo, para contrarrestar lo anterior, se sobrepuso un trozo de paño para que el medio de contacto fuera más adecuado.

### 3.2 Electrodo

Se eligió al platino como material para los electrodos debido a que es un metal que puede mantener estable su potencial y así mismo lograr drenar la corriente suficiente para realizar mediciones. A pesar de que tiene las características mencionadas con anterioridad, no logra comportarse totalmente como un electrodo de referencia, es por ello que, al utilizar el platino en la celda electroquímica construida, se consideró trabajar con ambos electrodos del mismo material, uno como pseudo-electrodo de referencia y otro como contraelectrodo, ambos hilos de 1 mm de espesor y un largo de 10 cm, cada alambre de platino fue enroscado de la punta para que tuviesen mayor área de contacto con el electrolito, ambos electrodos fueron insertados en dos mangueras para que no tuviesen contacto entre ellos (Figura 3.4).

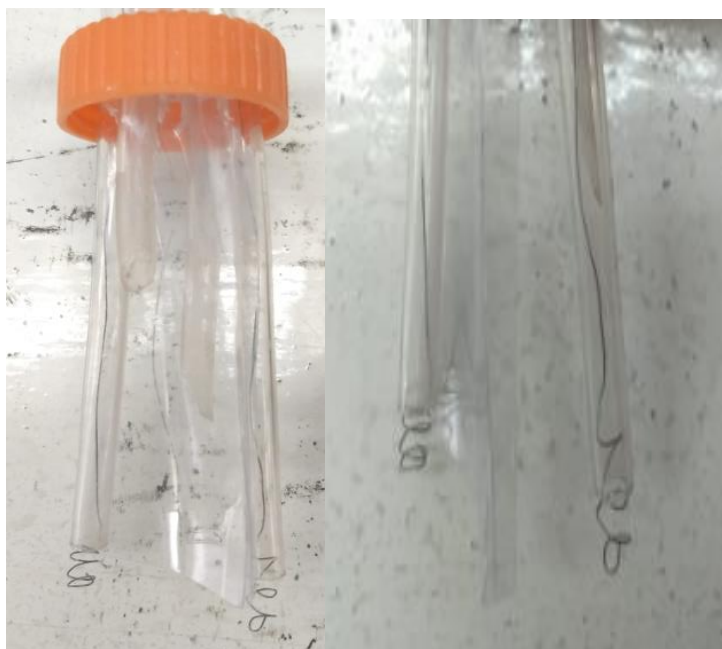


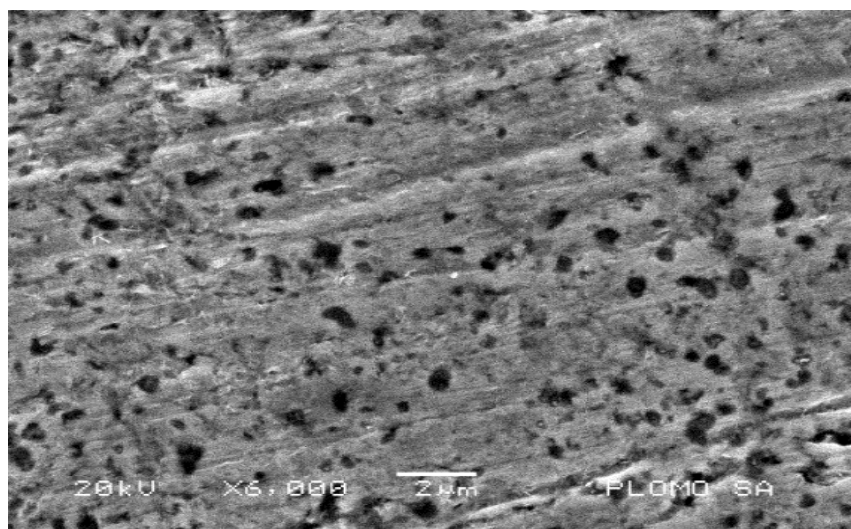
Figura 3.4 Electrodo de platino

### 3.3 Validación del PLECO

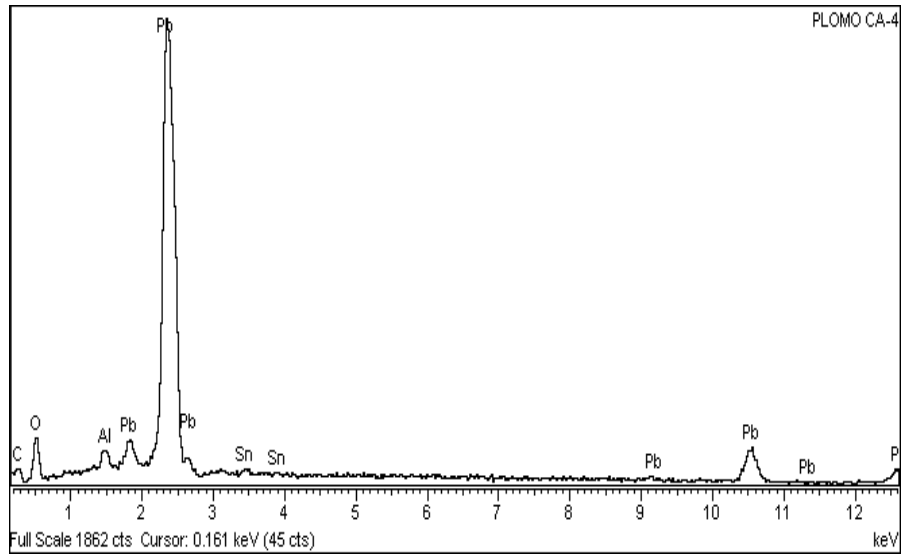
Para validar el funcionamiento de la celda electrolítica portátil (PLECO) se realizaron pruebas electroquímicas con probetas de plomo tanto en la celda típica de tres electrodos como en el PLECO.

Las muestras que se eligieron para aplicar las técnicas electroquímicas fueron piezas comunes de una fundición de plomo y no directamente en la pieza proveniente del Galeón de Manila, puesto que es una pieza única que hay que preservar y no debe de haber daños en la pieza causados por el mal funcionamiento del dispositivo.

Antes de hacer las evaluaciones electroquímicas se realizó la caracterización de las muestras a través de MEB con EDRx, con el fin de cerciorarse de que la composición química de dicha pieza fuera mayoritariamente plomo, ya que debido a la procedencia de las piezas de plomo estas pueden contener otro tipo de contaminantes en gran porcentaje que tal vez pudieran afectar a la interpretación de resultados en las pruebas. En la figura 3.5 se muestran las imágenes obtenidas a través de MEB.



(a)



(b)

Figura 3.5 Análisis de superficie MEB (a) superficie de plomo sin ataque (b) Espectro de emisión de rayos x

En la figura 3.5 (a) se muestra la superficie sin ataque de la pieza de plomo, en la que se observan poros provenientes de la fundición. En la imagen (b) se observa que el plomo es el elemento más abundante, asegurando que la pieza es en su mayoría es plomo, sin embargo, logran verse pequeños picos que indican presencia de estaño, lo cual es bastante usual en el proceso de fundición de plomo.

### 3.3.1 Estático

Se realizaron mediciones de potencial a circuito abierto con la técnica de polarización potenciodinámica, la cual permite obtener la relación que tiene el sobrepotencial con respecto a la corriente al perturbar la interfase metal-electrolito ya sea en sentido anódico o catódico.

Dicha técnica electroquímica, se aplicó sobre piezas de Pb en los dos tipos de celdas, la celda típica de tres electrodos y la celda portátil PLECO, con la finalidad de comparar el funcionamiento de ambas. Los resultados se muestran en la figura 3.6

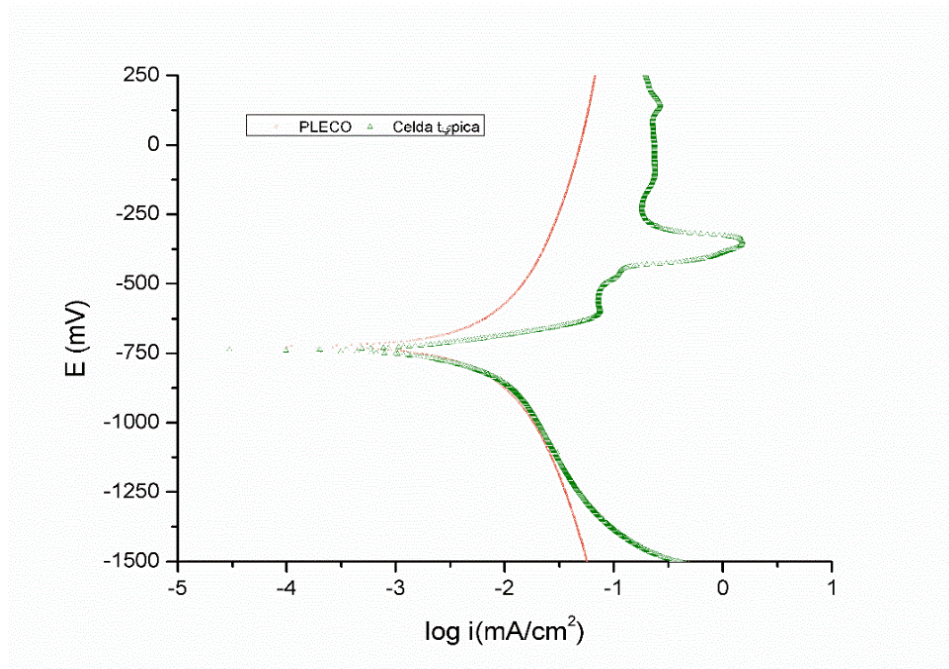


Figura 3.6 Comparación de las curvas de polarización de una celda típica vs celda portátil

En la figura 3.6 se observa que la curva de polarización generada por el PLECO muestra un comportamiento similar en la rama catódica en comparación con la curva generada por la celda típica, lo cual explica que, en ambas curvas, la rama catódica presenta una respuesta electroquímica semejante tanto en potencial como en densidad de corriente.

Por otra parte, en las ramas anódicas el comportamiento es distinto ya que las densidades de corriente entre las curvas generadas por ambas celdas son de diferente magnitud, además de que en la curva correspondiente a la celda típica se observa la pasivación generada por el plomo y cambios evidentes del mecanismo, los cuales no se pueden apreciar con la celda portátil PLECO, esto

debido a que el platino no drena la corriente eléctrica suficiente para hacer mediciones donde comienza la reacción de oxidación del plomo debido a la relación de áreas.

Lo que lleva a asegurar que el platino elegido como material para los electrodos es capaz de realizar mediciones en la zona de interés para futuras limpiezas, que es la parte catódica, aunque este material puede tener la misma sensibilidad que un electrodo de Calomel, no es posible que simule el desempeño total de un electrodo de referencia, por lo que es considerado como un pseudoelectrodo de referencia ya que no mantiene un potencial constante, sin embargo, si son conocidas las condiciones del sistema, el potencial puede variar de manera predecible.

### **3.3.2 Dinámico**

Una vez que se ha comprobado que la celda portátil PLECO cumple con las características que permiten generar una reacción electroquímica y mediciones de potencial (específicamente en la rama catódica) al igual que en una celda típica de tres electrodos, se hizo el implemento de un sistema dinámico (recirculado). El hecho de incorporar un recirculado en el PLECO, fue para garantizar que la concentración del electrolito fuese constante durante las pruebas electroquímicas, además de que un implemento de este tipo tiene como ventaja optimizar el consumo de la solución.

El diseño de la celda con el sistema de recirculado se muestra en la Figura 3.7. En la imagen (b) se observa como primera prueba, el implemento del recirculado en un vaso de precipitados, una vez que se hizo el registro de su funcionamiento, se transfirió el sistema del recirculado a un contenedor de plástico (Figura 3.7 (a)), de forma que éste fuera portátil.



(a)

(b)

Figura 3. 7 (a) Recirculado portátil (b) prototipo realizando mediciones con recirculado en vaso de precipitados

Para lograr añadir un funcionamiento de recirculado en la celda, fue necesario hacer uso de una bomba que lograra impulsar el electrolito, llenando la celda y al mismo tiempo vaciándola en el contenedor para regular el nivel.

Debido al diseño del sistema de la celda y el largo de las mangueras usadas para guiar el electrolito desde la bomba hasta la celda, se determinó que, es necesario tener una longitud de separación entre el contenedor del electrolito y la celda de 30 cm, esta distancia se ajustó sujetando la celda en un soporte universal como se muestra en la figura 3.7 (a).

Gracias a esta distancia mínima que favorece la diferencia de presión (principio de Bernoulli) y la potencia de la bomba sumergida en el electrolito, es posible generar un sistema dinámico.

Una vez establecidos los parámetros para el recirculado y después de diversas pruebas en las que finalmente se logró mantener controlado el sistema, se volvieron a realizar pruebas de polarización potenciodinámica para determinar el efecto del recirculado tanto en valores de potencial de reposo como en la densidad de corriente.

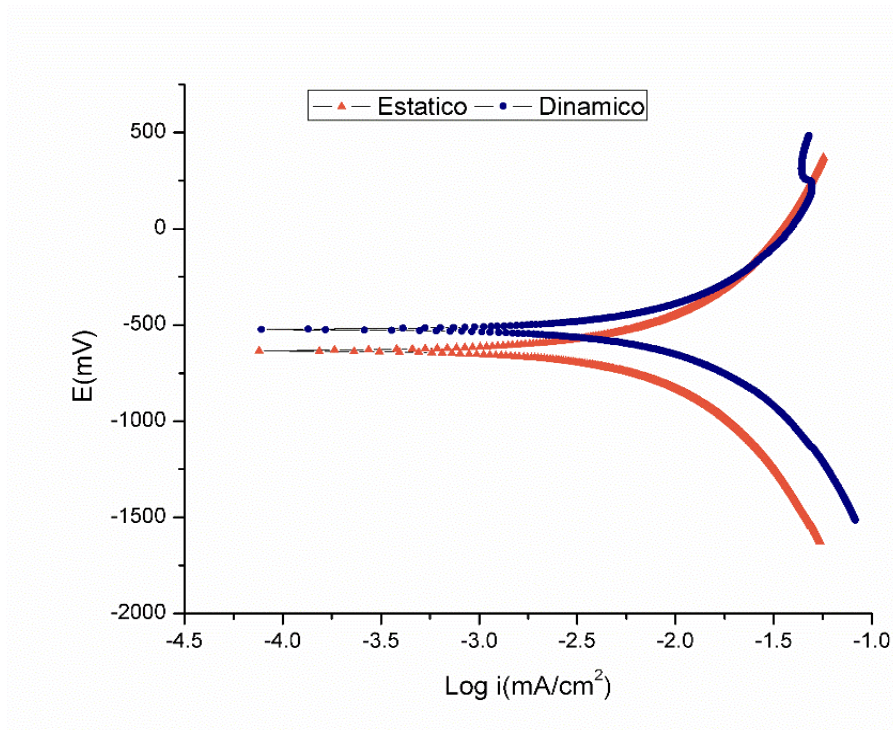


Figura 3.8. Comparación de las curvas de polarización de la celda portátil con sistema estático vs sistema dinámico

En la figura 3.8 se muestra la comparación de un sistema estático y un sistema dinámico para observar el efecto que tiene la incorporación de un recirculado en la celda portátil.

Las curvas de ambos sistemas presentan la misma tendencia activacional, sin embargo, en la curva que representa el sistema dinámico se observa un aumento del potencial de corrosión (aproximadamente 120 mV) y de la densidad de corriente, este aumento de potencial y de densidad de corriente refleja la disminución de la resistencia de la membrana.

Por tanto, el recirculado además de mantener estable el nivel del electrolito y de optimizar el uso de la disolución, ayuda a disminuir la resistencia que genera la membrana de corcho, lo cual es una característica muy importante ya que dicha oposición al paso de corriente generada en la interfase membrana-metal forma una doble capa, en la que existe una acumulación de iones positivos y negativos que causan entre sí una diferencia de potencial (potencial de unión líquida), la cual dificulta el transporte de carga hacia el metal y en este caso, solo es posible reducir el valor de esta acumulación de carga que sucede en la interfase anteriormente dicha con un sistema dinámico, en donde el movimiento del electrolito, mejora la migración de iones y aumenta la densidad de corriente.

### 3.3.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Para comprobar que la resistencia de la membrana disminuye con el recirculado, se aplicó una evaluación con espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) esta técnica que se basa en el uso de una señal de corriente alterna aplicada a un electrodo midiendo respuestas en corriente a diferentes frecuencias, es capaz de determinar los valores de resistencia. En la figura 3.9 se muestran los diagramas de Nyquist de ambas variables.

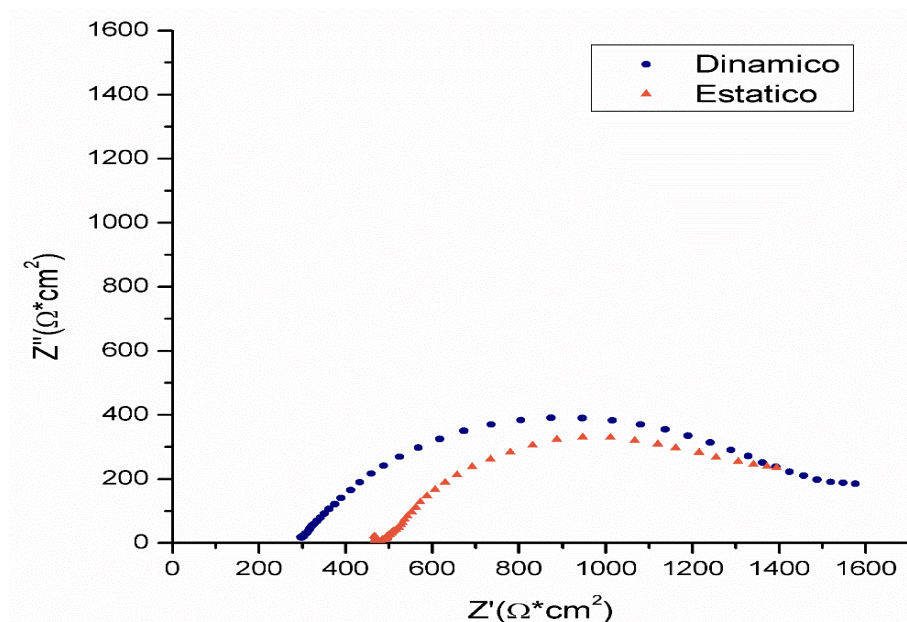


Figura 3.9. Diagramas de Nyquist comparación de la celda portátil con sistema dinámico vs sistema estático.



Esta técnica permite saber qué tan resistivo es un sistema y cómo puede afectar esta resistencia a la migración de iones.

Con las medidas de impedancia se busca analizar el comportamiento óhmico de la fase membrana-metal. En la figura 3.9 se observa que con el sistema dinámico la resistencia es de  $300 \Omega \cdot \text{cm}^2$  y con el estático de  $500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , lo que indica que el recirculado sí disminuye la resistencia en la membrana y permitirá hacer medidas de manera más eficiente y con menor interferencia.

### **3.4 Ficha documental Galeón de Manila**

En el presente trabajo, se realiza la limpieza electroquímica a un fragmento de una lámina de plomo proveniente del naufragio de un Galeón de Manila, de la cual se puede saber un poco más de su procedencia en el apartado 3.4.1 que, aunque es escasa, debido a que es un Galeón relativamente desconocido entre otros que se han hallado, se logró obtener la información que a continuación se muestra.

El Galeón de Manila o Nao de China enlazó a la Nueva España con Asia a través de Filipinas durante 250 años cuando el monje Fray Andrés de Urdaneta logró en 1565 descifrar el camino de regreso a América, siguiendo la corriente del Pacífico.

Una vez establecida la ruta de viaje, el galeón zarpó anualmente desde 1572 repleto de mercancías asiáticas hasta 1815. Varios de estos viajes terminaron en naufragios y de algunos se desconoce su ubicación. Sin embargo, hay otros que desaparecieron sin dejar rastro.

El número de sitios arqueológicos de Galeones de Manila localizados a la fecha es pequeño, sin embargo, en la segunda mitad del siglo XX se encontró en las costas de Baja California, láminas de plomo que forraban el navío, monedas de la Corona española, figuras de bronce y también fragmentos de grandes ánforas llamadas de Martabán y de porcelana china de la Dinastía Ming.

Las investigaciones sobre este naufragio continuaron y hacia el año 2000, instituciones internacionales como Santa Clara University, San Diego Maritime Museum, National Geographic Society y la Subdirección de Arqueología Subacuática del Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH) llevaron a cabo trabajos de magnetometría para localizar restos bajo las dunas, donde se localizaron dos grandes concentraciones de material en los que destacan, fragmentos de porcelana y terracota con su referencia geográfica. Como resultado de esta fase se concluyó que la colección de porcelana correspondía a un periodo de entre 1574 y 1576, situándola en la parte temprana de la ruta. Esto derivó en la posibilidad de que se tratase de alguno de los galeones perdidos en este periodo: el Espíritu Santo, el San Juan, el San Felipe o el San Antonio.

La tercera fase que comenzó en el año 2003 avanzó considerablemente el estudio del sitio. Se localizó al Norte de las primeras concentraciones, una serie de bloques de cera, 64 láminas de plomo algunas con restos de clavo de hierro que testimonian parte de la construcción naval de la época para contrarrestar el célebre "*Teredo navalis*", gusano comedor de madera. Los trabajos siguen a la fecha con la hipótesis de que se trata del Galeón de Manila, San Felipe.

#### **3.4.1 Limpieza catódica con PLECO**

Después de una serie de pruebas electroquímicas de polarización potenciodinámica, donde se corroboró la similitud del PLECO y la celda típica tanto en respuesta de potencial y como en corriente de la zona catódica (Figura 3.6) se puede confirmar la funcionalidad de esta celda portátil, por lo que se prosiguió a probar el prototipo para efectuar limpiezas *in situ* en una muestra de plomo proveniente del naufragio del Galeón de Manila.

Para comenzar el proceso de limpieza, es necesario determinar la corriente eléctrica neta que se debe aplicar a la fuente de poder (Potenciostato-Galvanostato), dicha corriente se calcula a partir de las densidades de corriente de corrosión obtenidas de los gráficos generados por las curvas de polarización

del sistema dinámico figura 3.10. Para determinar la densidad de corriente primero se identifica el mecanismo controlante de la rama catódica, el cual es de control activacional que es cuando la velocidad de la reacción está controlada por un proceso de transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito; una vez establecido el mecanismo se determina un intervalo de potencial de corrosión entre dos puntos, el primer punto es el potencial de corrosión donde inicia el cambio de curva del control activacional y el segundo punto es el aproximado al máximo potencial de corrosión.

De acuerdo a la ecuación de Butler-Volmer que indica que a un sobrepotencial de 120 mV por debajo de  $E_{corr}$  el mecanismo está controlado solo por transporte de carga (Ecuación 3.1):

$$i = nFAK^{\circ} [C_0(0, t)e^{-\alpha n f (E - E^{\circ})} - C_R(0, t)e^{(1-\alpha) n f (E - E^{\circ})}] \quad (\text{Ec 3.1})$$

Cuando el potencial se maneja a valores bajos la ecuación se puede aproximar a:

$$i = i_0(-n f \eta) \quad (\text{Ec 3.2})$$

Obteniéndose una relación lineal entre la corriente y el sobrepotencial cuya pendiente es la resistencia a la transferencia de carga antes mencionada:

$$R_{tc} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (\text{Ec 3.3})$$

En la figura 3.10 se muestra gráficamente la determinación de los puntos de potencial de corrosión, de los cuales fueron extrapolados para leer directamente el logaritmo de la densidad de corriente de corrosión que es  $\text{Log}(i_{\text{corr}}) = -1.7$  mA/cm<sup>2</sup>, calculando el exponencial del logaritmo se determina que  $e^{-1.7} = 0.182$  mA/cm<sup>2</sup>.

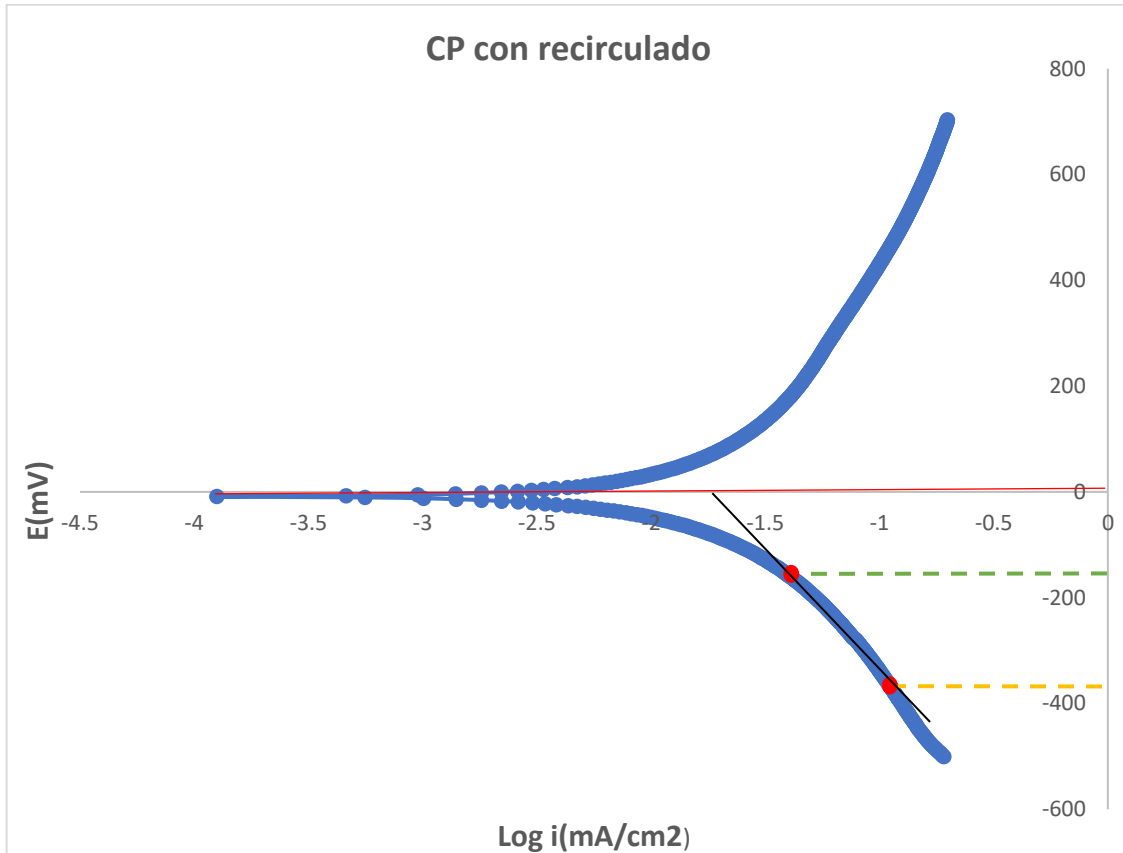


Figura 3.10 Polarización potenciodinámica para selección de densidades de corriente en sistema dinámico

Para obtener la corriente en mA se determinó el área de contacto, que en este caso es el diámetro de la punta del PLECO, siendo de 6.379 cm<sup>2</sup>, al multiplicar la densidad de corriente obtenida por el área de contacto resultante, se obtuvo la corriente eléctrica que es de 1.148 mA.

Se eligió dicha corriente para iniciar el proceso de limpieza debido a que en la corriente eléctrica determinada, las velocidades de reacción ocurren más rápido y el mecanismo controlante hace que la limpieza sea más rápida y de alguna forma asegura la corriente adecuada para el suministro.

El tiempo se determinó empíricamente, puesto que no hay un tiempo reportado y específico para limpiezas de plomo. Se probó con intervalos de 10 min hasta llegar al tiempo estimado en el que el metal comenzaba a cambiar el potencial, lo cual significaba que los productos de corrosión se estaban reduciendo y se estaba limpiando la zona, el tiempo establecido fue de 30 min.

Una vez identificada la corriente neta de trabajo, se verificó el potencial de la muestra para cerciorarse de que existiera un contacto con la pieza y en efecto se estuviera trabajando la limpieza adecuadamente, el cual fue de  $E = -259$  mV contra electrodo de platino.

Este primer potencial obtenido es claramente un valor que no se acerca al potencial del plomo desnudo el cual es de  $-700$  mV contra electrodo de platino como se muestra en la figura 3.8, lo cual quiere decir que hay un equilibrio entre productos de corrosión y el medio; cuando la capa de estos productos está en contacto con el PLECO, el equipo mide un potencial menos negativo que el potencial medido cuando el metal está desnudo y sin productos de corrosión.

Lo anterior significa que conforme se vaya realizando la limpieza de la muestra, el potencial debe hacerse cada vez más negativo hasta acercarse al potencial del plomo obtenido en la parte de la validación del PLECO (figura 3.8) que es de  $-645.16$  mV.

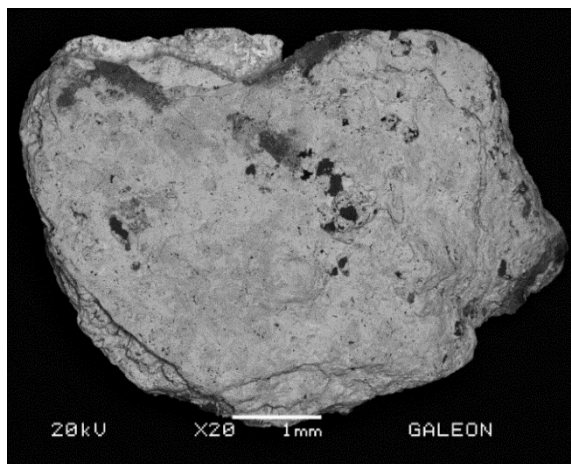
Durante el proceso de limpieza catódica se suele utilizar un galvanostato para el suministro de corriente (Amperes) al sistema de trabajo. La prueba de limpieza realizada con el PLECO se hizo con un potencióstato/galvanostato VIMAR, el cual, a diferencia de un galvanostato, tiene un mejor control de la corriente debido al rectificador que puede convertir toda la corriente alterna en corriente continua.

Es importante hacer énfasis en que no existe un tiempo establecido en el cual la pieza quede limpia, puesto que parte de esta limpieza, depende de que tan contaminada esté la superficie del metal y también del tipo de contaminantes que se encuentren en esta. Sin embargo, para este caso, la pieza quedo limpia en un total de una hora con 30 min.

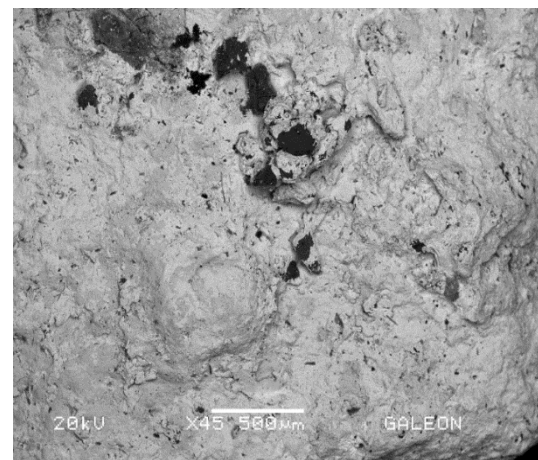
### 3.5 Caracterización Analítica MEB

Uno de los principales objetivos por los cuales se realiza la caracterización de una muestra, es para tener un registro de la pieza antes de ser intervenida, puesto que es necesario saber qué tipo de elementos químicos conforman los productos de corrosión que están presentes en la superficie del objeto. Esta caracterización analítica, permite tener una visión general del estado de deterioro en el que se encuentra un artefacto y dependiendo del mismo, poder hacer una evaluación de si la pieza puede ser o no intervenida, de ser que sí, se deben establecer las condiciones necesarias para limpiar el objeto de acuerdo con la caracterización previa.

Para corroborar la efectividad del PLECO en la limpieza de un fragmento de plomo proveniente del naufragio de un Galeón de Manila, se realizó una caracterización de la muestra antes y después de la limpieza en el microscopio electrónico de barrido.



(a)



(b)

Figura 3.11 (a) Fragmento de Plomo del naufragio de un galeón de manila con capa de corrosión en toda su superficie aun sin intervención. (b) Zona elegida para realizar microanálisis por mapeo de rayos X

En la figura 3.11 puede observarse el fragmento del Galeón antes de realizar limpieza catódica. En la imagen (b) se observa la zona con mayor deterioro causado por el tiempo que se mantuvo la pieza en un ambiente acuatico salino, por lo que se piensa que la mayor parte de los elementos químicos que conforman esta capa de corrosión sean similares a la composición química del mar.

Se realizó un análisis por mapeo de RX en esta zona, ya que de este tipo de análisis proporciona información general de los elementos químicos presentes.

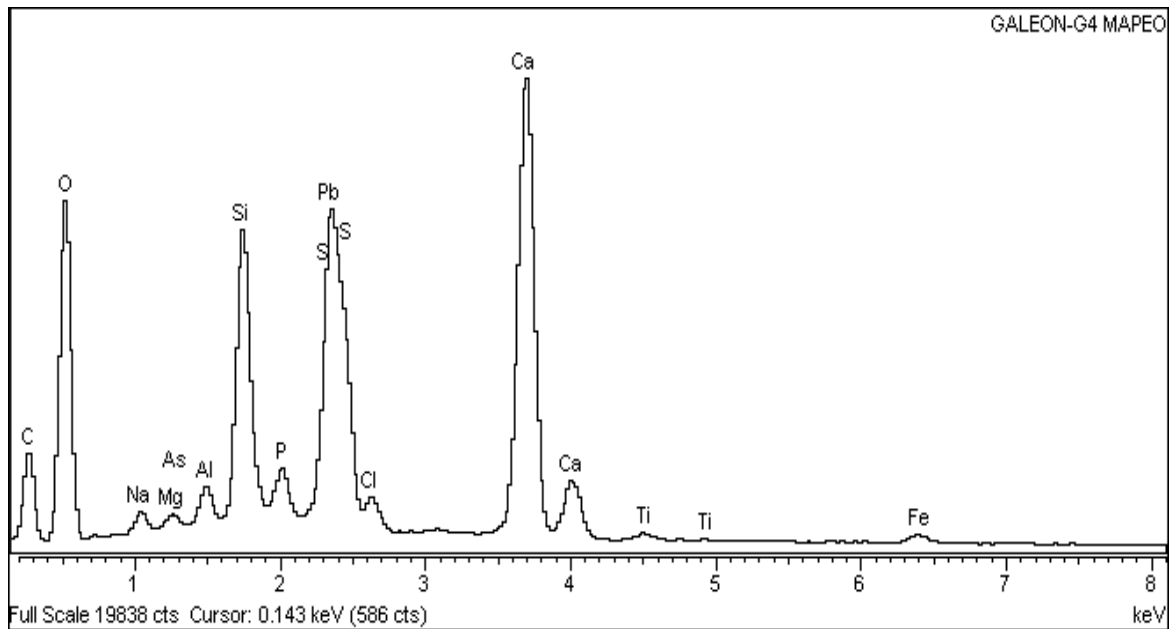


Figura 3.12. Espectro generado de mapeo de Rx que muestra los elementos químicos presentes en pieza proveniente del Galeón de Manila

<b>Elemento</b>	<b>% Atómico</b>
<b>O</b>	41.58
<b>Pb</b>	19.75
<b>Ca</b>	16.11
<b>Si</b>	10.48
<b>C</b>	6.85
<b>P</b>	1.23
<b>Cl</b>	0.83
<b>Al</b>	0.8
<b>Fe</b>	0.72
<b>Na</b>	0.71
<b>S</b>	0.37
<b>Ti</b>	0.25
<b>Mg</b>	0.32
<b>Total</b>	100

Figura 3.13. Porcentaje atómico de los elementos químicos presentes en el espectro generado por mapeo de Rx Figura 3.12.

En la figura 3.12 se observa el espectro generado por el mapeo de Rx y en la figura 3.13 los elementos químicos presentes en % atómico, de los cuales puede decirse que se observa una gran cantidad de calcio (16.11%) y oxígeno (41.58%). El silicio (10.48%) también es uno de los elementos principales que conforma esta capa de contaminantes, junto con el fósforo y el cloro; en menor presencia, el magnesio y el sodio.

Estos elementos químicos encontrados como contaminantes en la superficie del plomo conforman 6 de los 10 elementos principales en las sales del mar (Figura 3.14) lo cual es bastante congruente, debido al tiempo que la muestra permaneció bajo este ambiente marino.



Compuesto	Gramos
NaCl	24
MgCl <sub>2</sub>	5
NaSO <sub>4</sub>	4
CaCl <sub>2</sub>	1.1
KCl	0.7
NaHCO <sub>3</sub>	0.2
NaBr	0.096
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.026
SrCl <sub>2</sub>	0.024
NaF	0.003

Figura 3.14. Tabla de composición química del agua de mar

En la mayor parte de los microanálisis realizados por microscopía electrónica de barrido, suelen encontrarse el carbono y el oxígeno, debido a ello, se acostumbra a descartarlos como elementos químicos fundamentales.

La presencia del carbono se debe muchas veces a la cinta utilizada para montar la pieza y ser introducida al MEB ya que esta puede ser detectada por el haz de electrones, enviando la señal de que el carbono está presente en la pieza, por el contrario, el oxígeno, suele estar siempre en baja cantidad. En este caso, el porcentaje atómico del oxígeno es de 41.58%, lo que indica una gran cantidad de este elemento químico en la pieza, esto puede deberse al proceso de pasivación característico de metales como el plomo, donde se forma una capa protectora en la superficie del metal cuando el Pb entra en contacto con el oxígeno del medio y forma el PbO o por la posible formación de carbonatos que forman una capa calcárea. Por otra parte, en la solución existe ion sulfato e ion cloruro que al formar sulfato de plomo y cloruro de plomo se vuelven insolubles y en el caso del sulfato de plomo, se vuelve muy estable, lo cual puede provocar que estos tipos de productos de corrosión formados en la superficie, no se puedan limpiar o sea muy difíciles de disolver, por lo que se tendría que

encontrar una concentración y electrolito específico para efectuar su remoción o disminuir la presencia de estos productos.

El MEB tiene la suficiente sensibilidad para detectar elementos químicos que muchas veces no se encuentran realmente en las muestras y esto se debe a que las señales generadas por los elementos químicos al colisionar el haz de electrones con los electrones de la muestra, suelen ser muy parecidas, lo cual es el caso del azufre, ya que en el espectro de la figura 3.12 se muestra el pico del azufre emparejado con el de plomo, lo que hace pensar que el azufre se encuentra en gran cantidad junto con el plomo, sin embargo, en la tabla de resultados de porcentaje atómico, solo se registra un 0.37% de azufre, lo que contradice el pico generado a la par que el plomo, a parte de que la pieza es proveniente de un proceso de fundición donde el azufre existe como contaminante.

Es por lo anterior que, al ser similares las señales del plomo y el azufre, se descarta la posibilidad de que este último exista como elemento contaminante, a pesar de que el sulfuro de plomo sea uno de los elementos más estables del plomo.

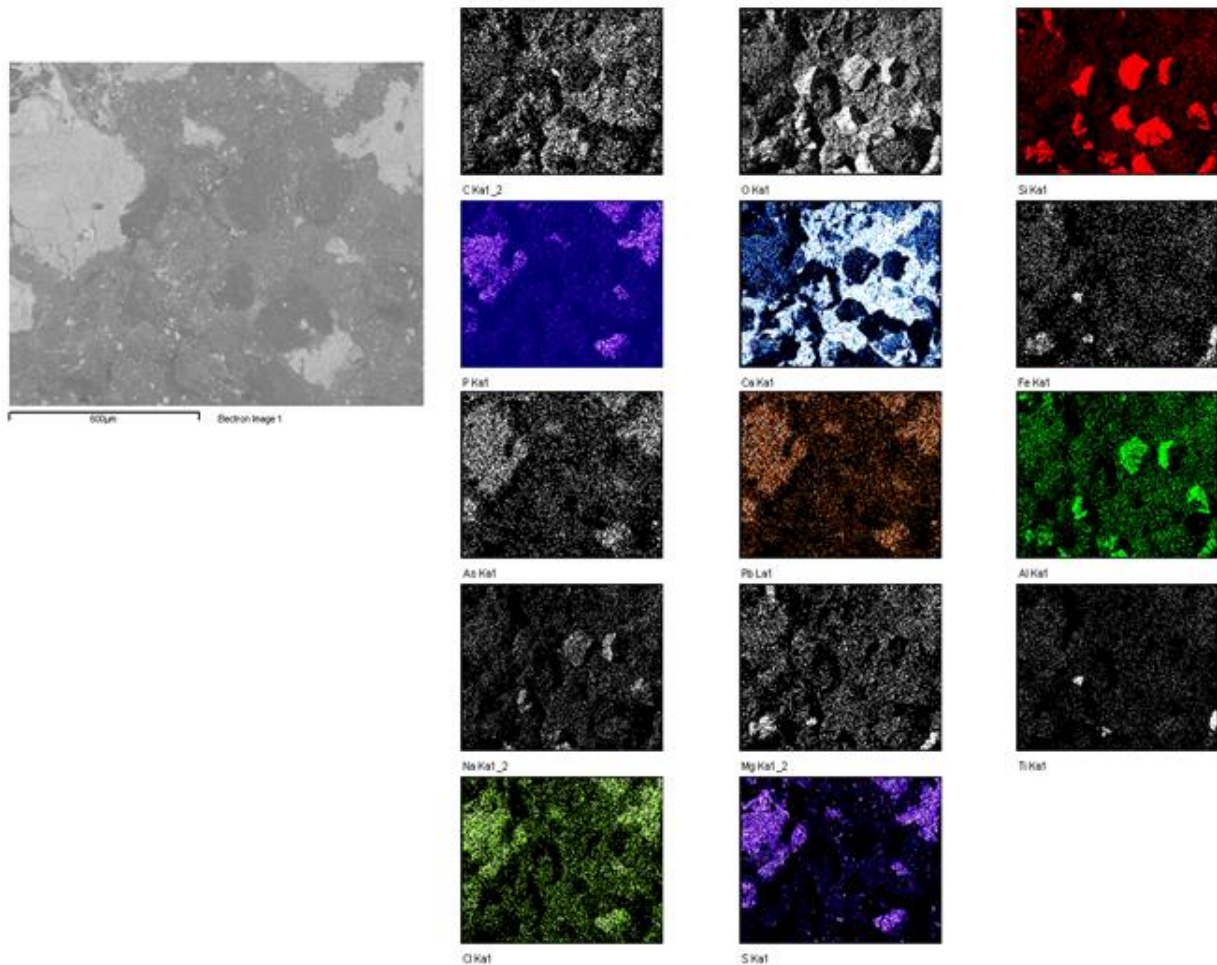


Figura 3.15 Mapeo de Rayos X de Pb antes de la limpieza

En la figura 3.15 se observan productos de corrosión protuberantes en la superficie, al realizar el mapeo, se identifica la existencia de dióxido de silicio o sílice ( $\text{SiO}_2$ ), que puede haber sido el resultado de la arena impregnada. También se nota como el calcio se encuentra adherido a toda la superficie del plomo rodeando las piedras del  $\text{SiO}_2$ , proveniente de las sales que conforman al agua de mar.

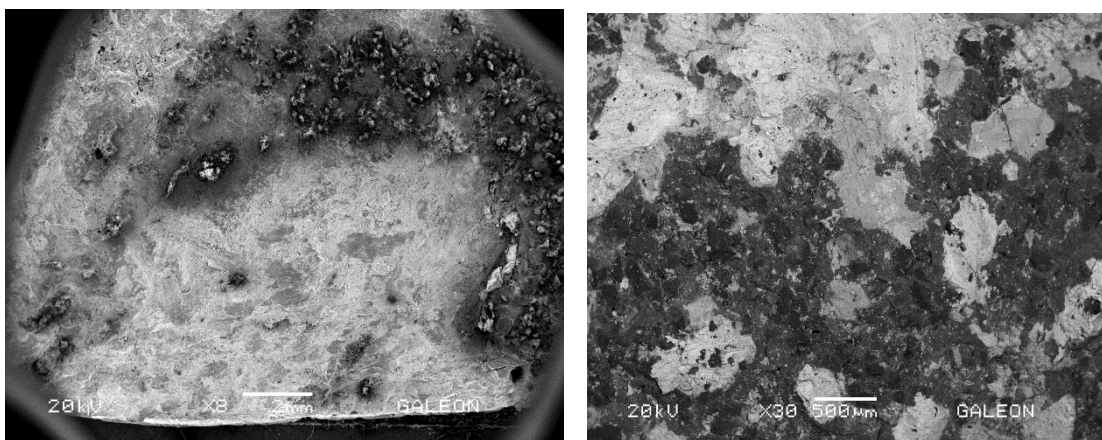


Figura 3.16. Micrografía con electrones retro-dispersados. (a) zona con impurezas, (b) zona limpiada con PLECO

En la figura 3.16 se pueden observar la zona limpia (Zona clara) efectuada con el PLECO rodeada de la zona aun contaminada (zona oscura).

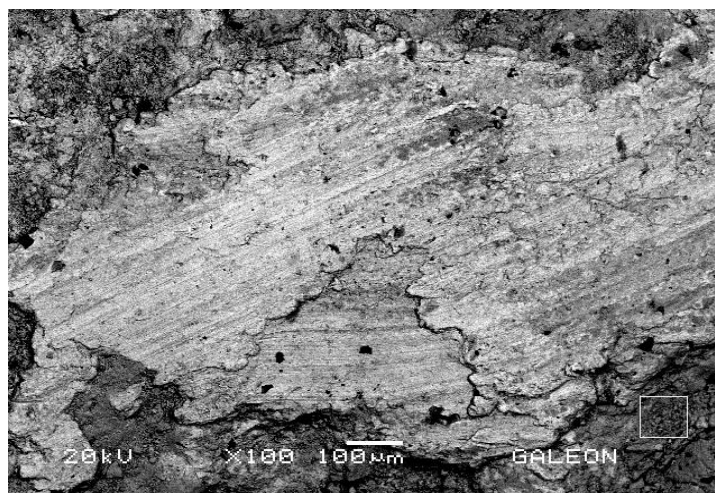


Figura 3.17. Zoom de zona limpia

Para corroborar la limpieza realizada con el PLECO en el fragmento de plomo proveniente del Galeón de manila, se hizo un microanálisis por emisión de RX por área, para identificar si dichos elementos químicos que conformaban los productos de corrosión fueron eliminados.

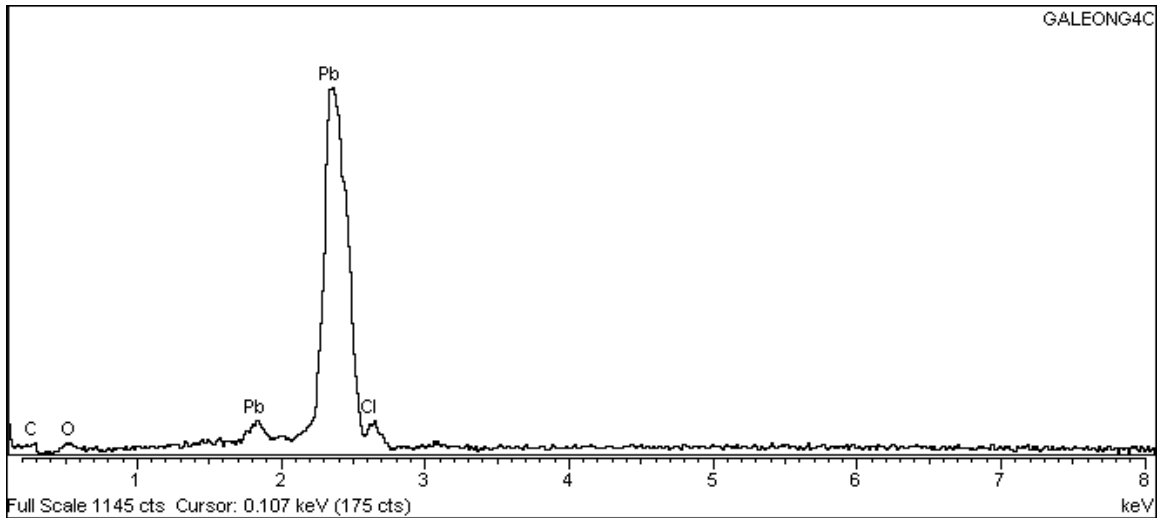


Figura 3.18. Espectro generado por microanálisis de RX en pieza del galeón de manila después de la limpieza.

Elemento	%Atómico
Pb	89.37
O	3.82
Cl	1.82
C	4.99
Total	100

Figura 3.19. Composición química en %atómico del espectro de rayos X en zona limpia

En el espectro de la figura 3.18 puede observarse como el plomo es el pico mayoritario, reflejando un porcentaje de 89.37% como se muestra en la tabla de la figura 3.19, lo cual es un referente de que los elementos antes descritos y existentes como contaminantes, ya no se encuentran en la zona que fue

limpiada con PLECO como artefacto de limpieza, por lo que puede decirse que, en efecto, se logró la remoción de la mayoría de los contaminantes salinos provenientes del agua de mar.

Sin embargo, puede notarse la presencia del Cl con 1.82%, lo que indica que la zona no ha quedado limpia en su totalidad. Lo más congruente y acertado para justificar la presencia de un elemento químico tan dañino para los metales como el cloro, es precisamente la corrosión por picaduras. Este fragmento del galeón del que no se tiene una datación exacta, permaneció años bajo el agua de mar; dicho ambiente marino al que se vio sometida la pieza fue tan extremo debido a la gran cantidad de sales adheridas, que uno de los principales mecanismos de corrosión que se desarrollan en este medio es la corrosión por picaduras.

Este tipo de corrosión localizada suele hacer pequeñas perforaciones, que muchas veces no logran verse debido a otros productos de corrosión presentes que tapan estas picaduras. La profundidad de las perforaciones causadas suele ser de gran magnitud y una vez que se inicia el periodo de incubación, las picaduras se propagan a gran velocidad. El cloro es el elemento químico que caracteriza este tipo de corrosión, propagándose y afectando mayormente en ambientes marinos o cercanos a las costas, por lo que es de esperarse que el fragmento del Galeón de Manila tenga micro picaduras muy profundas, por todos los años que se mantuvo bajo el mar.

Es por ello que el cloro es uno de los elementos contaminantes más difíciles de eliminar, puesto que cada que se efectúa la limpieza va saliendo a la superficie, por lo tanto, es justificable que a pesar de haber eliminado los contaminantes como el P, Si, Ca, Mg y Na, el Cl siga apareciendo aun después de haber hecho la limpieza.

En términos generales, la funcionalidad del PLECO tiene un efecto positivo en la eliminación de los productos de corrosión, pues la pieza logró limpiarse lo suficiente como para tener un porcentaje de casi el 90% de Pb.

#### 4. Conclusiones

- Se diseñó el dispositivo con los siguientes materiales, platino como pseudoelectrodos, corcho como membrana y un cilindro de plástico como contenedor del electrolito, dando como resultado una celda electroquímica portátil de bajo presupuesto dando la posibilidad de realizar limpiezas insitu.
- Para la validación de la celda se utilizaron técnicas electroquímicas, como impedancia electroquímica y polarización potenciodinámica, las cuales se compararon con una celda típica de tres electrodos dando resultados reproducibles.
- Se hicieron limpiezas sobre plomo logrando la remoción de los productos de corrosión a excepción de óxidos y cloruros debido a que el electrolito seleccionado no es ideal para remover estos productos.

#### 5. Referencias

- Degrigny, C., Jeanneret, R., Witschard, D., Baudin, C., Bussy, G., & Carrel, H. (2016). A new electrolytic pencil for the local cleaning of silver tarnish. *Studies in conservation*, 61(3), 162-173.
- España, T., Montiel, V., López-Segura, M., & Aldaz, A. (1985). Limpieza y restauración electroquímica de objetos arqueológicos metálicos. *Lucentum*, 4, 185-190.
- Ipohorski, M., & Bozzano, P. (2013). Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *Ciencia e investigación*, 63(3), 43-53.
- Marcus, P., & Mansfeld, F. B. (2005). *Analytical methods in corrosion science and engineering*: CRC press.
- Martínez, S. D., & Alonso, E. G. (2011). *Técnicas metodológicas aplicadas a conservación-restauración del patrimonio metálico*: Ministerio de Cultura, Subdirección General de Publicaciones, Información y ....
- Rodríguez, A. B. (2010). Estabilización de objetos metálicos de procedencia subacuática por métodos electroquímicos. *Revista ph• Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico* • nº, 76, 78-89.
- Juan, M. F., Rubén, D. R., & Joan G. L. (2020) *Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión*. IMP-UNAM.
- Beatrixie, P. Restauración y Conserbación de Metales. Facultad de Humanidades, Universidad de San Carlos Guatemala: Departamento de Arte.
- Tapia Lopez, T. L. (s. f.). *Historia, evolución y revisión del proceso de eliminación de productos de corrosión en la ENCRyM*.  
<https://repositoriodepublicaciones.encrym.edu.mx>. Recuperado 22 de junio de 2020, de <https://repositoriodepublicaciones.encrym.edu.mx/pdf/11.-%20Historia,%20evoluci%C3%B3n%20y%20revisi%C3%B3n%20del%20proceso%20>

[de%20eliminaci%C3%B3n%20de%20productos%20de%20corrosi%C3%B3n%20en%20la%20ENCRYM.pdf](#)

Junco, R. (2010). Arqueología del Galeón de Manila, *Subdirección de Arqueología Subacuática*. INAH.