

00580

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

***Comportamiento Electroquímico del Bronce:
Ensayo preliminar para la Conservación de Campanas Históricas.***

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN INGENIERÍA

Campo de Conocimiento: Ingeniería Química

Área: Materiales

Campo Disciplinario: Corrosión

PRESENTA:

I. Q. M. FAUSTO ULISES RODRÍGUEZ ACUÑA

Asesor: Dr. Juan Genesca Llongueras

2005

m. 344621



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



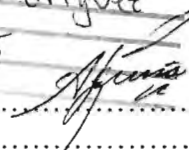
UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

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.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Fausto Rodríguez Acuña
 FECHA: 26/05/05
 FIRMA: 

ÍNDICE

Resumen.....	iii
Abstract.....	iv
Resumé.....	iv

1. Introducción

1.1. Introito.....	1
1.2. Objetivos.....	3
1.3. Campanas	
1.3.1. Descripción General.....	4
1.3.2. Reseña Histórica de las Campanas.....	6
1.3.3. Fundición de Campanas.....	9
1.3.4. Campanas de la Catedral de Cuernavaca.....	11
1.4. Marco Conceptual	
1.4.1. Bronce	
1.4.1.1. Descripción General.....	12
1.4.1.2. Propiedades.....	17
1.4.1.3. Conformado Mecánico.....	22
1.4.1.4. Aplicaciones.....	24
1.4.2. Fundición y Moldeo	
1.4.2.1. Fundición.....	26
1.4.2.2. Colada.....	30
1.4.3. Corrosión Atmosférica	
1.4.3.1. Generalidades.....	33
1.4.3.2. Factores Determinantes.....	34
1.4.3.3. Tipos de Contaminantes.....	37
1.4.3.4. Descripción de Cuernavaca.....	43
1.4.4. Corrosión del Bronce	
1.4.4.1. Descripción General.....	48
1.4.4.2. Proceso de Decuprificación.....	49
1.4.4.3. Tipos de Atmósferas.....	52
1.4.4.4. Elementos Traza Reaccionantes.....	54
1.4.4.5. Efectos en la Biosfera.....	56
1.4.5. Pátinas	
1.4.5.1. Generalidades.....	58
1.4.5.2. Tipos de Pátinas.....	62
1.4.6. Técnicas de Caracterización Metalúrgica	
1.4.6.1. Espectrometría de Absorción Atómica.....	65
1.4.6.2. Microscopía Electrónica de Barrido.....	69
1.4.6.3. Difracción de Rayos X.....	78
1.4.7. Técnicas de Caracterización Electroquímica	
1.4.7.1. Ruido Electroquímico.....	82

ÍNDICE

1.4.7.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	88
1.4.7.3. Curvas de Polarización.....	101
1.4.8. Conservación	
1.4.8.1. Formas de Conservación.....	107
1.4.8.2. Consideraciones Generales.....	108
1.4.8.3. Conservación del Bronce.....	113
2. Desarrollo Experimental	
2.1. Obtención de Muestras.....	116
2.2. Elaboración de Aleaciones.....	118
2.3. Pruebas Electroquímicas.....	120
3. Resultados y Discusión	
3.1. Análisis Metalúrgico	
3.1.1. Bronce Fabricado.....	123
3.1.2. Campanas.....	125
3.2. Análisis Electroquímico.....	135
3.2.1. Curvas de Polarización.....	138
3.2.2. Ruido Electroquímico	
3.2.2.1. Análisis Punto a Punto.....	142
3.2.2.2. Análisis de las Series de Tiempo.....	145
3.2.3. Impedancia Electroquímica.....	151
3.2.4. Comparación de Parámetros Electroquímicos.....	157
4. Conclusiones.....	162
Referencias Bibliográficas.....	165

Apéndices

A Descripción del Proyecto de Conservación de Campanas Históricas.

B Campanas de la torre de la Catedral de Cuernavaca.

C Fundición de Bronce en el Laboratorio.

D Primera Colada de Aleación Cu-Sn.

RESUMEN

El estudio y conservación de monumentos elaborados a partir de materiales metálicos resulta un campo de investigación poco explorado en la actualidad y susceptible de impactar favorablemente a la sociedad. La conservación de campanas históricas y por ende de la información sociocultural contenida en ellas, depende directamente de la participación de la metalurgia a través de sus propios métodos de estudio. En este trabajo se utilizaron como ejemplo tres campanas decimonónicas ubicadas en la torre de la Catedral de Cuernavaca y una aleación de bronce de composición similar elaborada en el laboratorio. A dichos materiales se les aplicaron distintas técnicas de caracterización con la finalidad de describir y controlar el comportamiento del metal ante los procesos de corrosión, y así poder generar deducciones preliminares acerca del estado de deterioro de los monumentos bajo estudio. El comportamiento electroquímico se estableció con la ayuda de Curvas de Polarización, Ruido e Impedancia Electroquímica y la caracterización de los productos de corrosión se realizó por medio de Difracción de Rayos X y del Microscopio Electrónico de Barrido. Los resultados obtenidos están orientados a la generación de procedimientos de conservación del patrimonio cultural.

ABSTRACT

Conservation studies based in metal built monuments represent a scarcely explored field of knowledge. Besides, this kind of studies render useful information in social terms. Conserving historical bells and their sociocultural information relies directly on metallurgical procedures. During this research, three XIX century bells located in the tower of the Mexican Cathedral of Cuernavaca and a chemically similar cast bronze were used as examples. Characterization techniques were applied in order to describe and control the corrosion processes of metals. The aim was to generate preliminary deductions about the deterioration state of involved monuments. Electrochemical behavior was determined through Polarization Curves, Impedance and Noise. Similarly, characterization of corrosion products was established using X-ray Diffraction and Scanning Electron Microscope. Results were directed to generate conservation procedures for these cultural heritage artifacts.

RESUMÉ

L'étude et la conservation des monuments métalliques résulte un domaine de recherche académiquement nouveau et utile aux sociétés actuelles. La conservation des cloches historiques et de l'information socio-culturelle contenue dépend directement des méthodes d'étude métallurgiques. Dans ce travail, on a employé comme exemples trois cloches du XIXème siècle situées dans la tour de la cathédrale mexicaine à Cuernavaca et un alliage de bronze de composition semblable élaborée dans le laboratoire. Différentes techniques de caractérisation ont été appliquées pour déterminer et contrôler le comportement des métaux devant les processus de corrosion, et ainsi produire des déductions préliminaires sur l'état de détérioration des artefacts étudiés. Le comportement électrochimique a été établi avec l'aide de courbes de polarisation, impédance et bruit électrochimique et la caractérisation des produits de corrosion a été effectuée avec la diffraction de rayons X et le microscope électronique à balayage. Les résultats obtenus sont orientés à la génération de procédures de conservation du patrimoine culturel.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

**“Cuando se comienza algo, tal vez lo más
difícil es encontrar el principio”**

Anónimo

1. 1. INTROITO

Los bronce son aleaciones base cobre pertenecientes a la familia de metales antiguos y presentan una gran resistencia a la corrosión atmosférica. Debido a su durabilidad, han sido utilizados en obras de arte tales como esculturas y elementos arquitectónicos. Los bronce desarrollan pátinas de colores característicos (desde el azul y verde pálido hasta el café oscuro y negro) al exponerse a la acción atmosférica. Tales coloraciones son consideradas estéticas y deseables bajo ciertas circunstancias. Dado que la formación de estas pátinas naturales toma varios años, las mismas constituyen indicadores indirectos de la antigüedad de los objetos, así como fuentes de información arqueológica. La presencia misma y la calidad de las pátinas sobre los objetos patrimoniales son factores prioritarios en términos de conservación.

La corrosión, consiste en el deterioro o pérdida de propiedades de los materiales debido a procesos de interacción química o electroquímica con el medio que los rodea. Este fenómeno se presenta en materiales metálicos y no metálicos. En el caso de la corrosión atmosférica del cobre se ha observado que las pátinas formadas no reflejan la composición atmosférica de manera directa. Simultáneamente, las características de estas pátinas dependen del medio ambiente al que el metal ha sido expuesto. Por lo tanto la composición y la morfología de las pátinas dependen del contexto específico en términos de la ubicación geográfica, las condiciones climáticas y el nivel de agresividad de los contaminantes.

Estudios realizados sobre bronce antiguos preservados en contextos de enterramiento o de exposición atmosférica han mostrado que los compuestos de cobre son los constituyentes básicos de sus pátinas naturales. Basándose en esto, los modelos explicativos para la corrosión del bronce se han planteado en términos de la corrosión del cobre puro. Al mismo tiempo, fenómenos como la presencia de compuestos de estaño en pátinas naturales de bronce y la menor velocidad de corrosión del bronce respecto al cobre, indican que los procesos de corrosión de ambos metales son distintos.

Una de las repercusiones del estudio de las pátinas de bronce se desarrolla dentro del campo de la conservación patrimonial. La teoría de la conservación posee diversos matices interpretativos referentes a las pátinas y su manejo adecuado. Actualmente la tendencia

generalizada es otorgarle un valor especial a las pátinas ya que se consideran parte de la historia del monumento al asociarse con el paso del tiempo sobre el mismo. Adicionalmente se toma en cuenta el papel de las pátinas como cubiertas protectoras. Las pátinas pueden modificarse en un monumento únicamente si se sustenta *científicamente* que su presencia pone en riesgo la integridad del mismo. En cualquier otro caso forman parte de su esencia.

Los monumentos son entidades complejas conformados por elementos tangibles (materiales constituyentes) e intangibles (significado social y simbolismo cultural). Los proyectos de conservación abordan ambos aspectos con la finalidad de mantener la integridad del patrimonio. Por lo tanto, la corriente actual dentro del campo de la conservación es la colaboración con distintas disciplinas, en especial con aquellas susceptibles de aportar técnicas proveedoras de información hasta ahora no disponible. Esta colaboración resulta en una ampliación en la frontera del conocimiento en todas las disciplinas involucradas. La química en general y la conservación poseen una trayectoria común desarrollada en las últimas décadas. No obstante, la colaboración dentro del campo de la metalurgia ha sido limitada.

Las campanas históricas de bronce constituyen una categoría patrimonial hasta ahora poco estudiada en México. Como monumentos representan fuentes de información arqueológica e histórica en términos estéticos, musicales e iconográficos, además de poseer un contenido simbólico y social. Por lo tanto, el estudio y conservación de dichas campanas resulta un campo de investigación útil a la sociedad y académicamente novedoso. Para explorar esta posibilidad, en este trabajo se utilizaron como ejemplo tres campanas ubicadas en la torre de la Catedral de Cuernavaca. Se trata de monumentos de bronce realizados hace casi dos siglos y cuya supervivencia depende de las acciones que se emprendan a corto plazo. En este sentido, la colaboración entre la metalurgia y la conservación genera un nuevo campo de estudio para ambas disciplinas así como un nuevo ámbito de responsabilidad ética para los involucrados en la primera. La conservación de estos monumentos y de la información sociocultural contenida en ellos depende directamente de la participación de la metalurgia en la conservación.

De acuerdo a este planteamiento, resulta posible proponer que en la medida en que las técnicas metalúrgicas permitan caracterizar los materiales y sus condiciones de deterioro, será posible generar procedimientos de conservación aplicables a las campanas bajo estudio y a otros monumentos similares.

1.2. OBJETIVOS

El programa de investigación de esta tesis se enfoca principalmente al estudio del material constituyente de las campanas históricas de la Catedral de Cuernavaca. Estos resultados pertenecen a un apartado en específico dentro de un plan integral de conservación de campanas históricas (Ver Anexo A). La línea de investigación se basa fundamentalmente en el estudio metalúrgico y electroquímico del bronce. Se aplicaron técnicas de caracterización para conocer y controlar el comportamiento del metal ante los procesos de corrosión, y así generar deducciones preliminares acerca del estado de deterioro de los monumentos. La obtención de estos resultados está orientada a la generación de procedimientos de conservación.

El objetivo principal de esta investigación es generar algunas técnicas de conservación aplicables a monumentos metálicos con carácter histórico. Para poder cumplir esta meta general, se plantearon los siguientes propósitos intermedios junto con los objetivos específicos necesarios:

- A. Estudiar el comportamiento electroquímico de un bronce de composición similar al de las campanas históricas.
 - a. Determinar la composición y la microestructura del material constituyente de las campanas.
 - b. Elaborar especímenes de dicho bronce por medio de moldeo en verde.
 - c. Utilizar las técnicas de ruido electroquímico, espectroscopia de impedancia electroquímica y curvas de polarización para conocer el comportamiento electroquímico del material.
- B. Estudiar el comportamiento electroquímico del material de las campanas “in situ”.
 - a. Emplear las técnicas de ruido electroquímico y de espectroscopia de impedancia electroquímica para comprender el comportamiento electroquímico del material.
- C. Determinar los productos de corrosión presentes en las superficies de las campanas.

1.3. CAMPANAS

campana.

(Del lat. *campāna*, de *Campania*, en Italia, donde se usó por primera vez).

1. f. Instrumento metálico, generalmente en forma de copa invertida, que suena al ser golpeado por un badajo o por un martillo exterior.

(Diccionario de la Lengua Española, 2001: 281)

1.3.1 Descripción General

Las campanas son un tipo de instrumento musical presentes en una gran cantidad de tamaños, formas y aplicaciones. Los metales son los materiales más comúnmente empleados en la fabricación de campanas aunque también la madera, el vidrio, el nácar y la porcelana han sido utilizados ocasionalmente. Las campanas metálicas soportan fuertes golpes, produciendo con ello sonidos más potentes y dentro de estos materiales, el bronce es la aleación más comúnmente utilizada por presentar procesos de deterioro más resistentes (Tranchefort, 1985: 44).

Comúnmente se consideran dos tipos de campanas: las de **badajo interno** y las de **badajo externo**. El primer tipo a su vez presenta dos subgrupos. En el primero se encuentran las *campanas de boca abierta* que son objetos de forma de copa suspendidos que se golpean para provocar el sonido. En el segundo subgrupo están los *crótales*, esferas huecas donde en su interior se agita un pequeño fragmento. En ambos tipos, el sonido producido es fuerte y claro por un instante, pero rápidamente se desvanece. Todas las campanas abiertas deben ser hechas de una sola pieza homogénea para no presentar resonancia (Willis, 1986: 9). Como ejemplos se pueden mencionar las campanas de las iglesias “occidentales”, las campanas manuales portátiles –las más extendidas en el mundo– y todo tipo de “cencerros” y campanillas para animales. Las campanas de badajo externo (y muy a menudo independiente) son comunes en los países de “Extremo Oriente”, aunque también se han encontrado en el “África Negra” (Tranchefort, 1985: 44).

Dentro de algunas clasificaciones de los instrumentos musicales, las campanas entran en el rubro de *instrumentos de percusión* por necesitar ser golpeadas para producir el sonido (Diccionario de Música, 1986: 187). También pueden clasificarse como instrumentos *ideófonos* al ser el propio material del instrumento el que produce el sonido (Idem: 185). Una campana emite un solo sonido, inherente y constante a la campana en particular mientras ella no se deteriore. Este sonido es acústicamente complejo, pero en la práctica musical se puede representar por una sola nota. La percusión periférica es el principio sonoro de la campana, por lo que ella suena más cuando es golpeada en su centro o “*vértice*” que cuando se golpea en la orilla o “*borde*” de su hemisferio. Este acontecimiento se debe al hecho de ser un instrumento hueco donde se presenta una acentuada concavidad y una forma más o menos redondeada (Tranchefort, 1985: 44).

Entre las campanas de badajo interno, las más frecuentes son las de badajo único, pero también las hay con badajos múltiples o con badajos que pueden chocar entre sí. La mayor parte de las campanas individuales no están afinadas, pero todos los “*juegos*” de campanas portátiles o “*carillones*” suspendidos fueron creados con el fin de obtener figuras melódicas y acompañamientos armónicos. El interés del hombre en las campanas en los últimos cuatro siglos se ha centrado en dichos carillones, especialmente los conjuntos de campanas estacionarias de dos a seis octavas normalmente puestas en una torre (Tranchefort, 185: 50).

Aparte de la atractiva forma de una campana, importan primordialmente los sonidos que emita al ser golpeada por el badajo. Una campana bien elaborada emite varios sonidos al ser batida. La campana debe producir en el punto donde se bate una determinada nota, por ejemplo un do grave y resonar en el vaso o concavidad, precisamente el do de la escala inmediatamente superior, esto es, el do agudo. En la parte central o garganta se debe dar una de las tres o cuatro notas posteriores al do grave, pues de éstas depende en gran parte, lo armonioso de la campana. Lo mismo acontece al tomar como base alguna otra nota de la escala musical. La elaboración de las campanas por los fundidores se guiaba por testimonios escritos y su correcta realización era permitida gracias a la suma de los conocimientos sobre esta materia junto con la experiencia personal. Generalmente se señalaba por escrito las condiciones para que la campana diese los sonidos requeridos; así, para resonar el de una octava, el vaso debía ser exactamente igual a la mitad del diámetro del punto. Igualmente, para que el sonido intermedio fuese armónico, el

adelgazamiento progresivo de las paredes estaba sujeto a cierta medida. Era muy frecuente que cuando en una torre había ya una campana con un determinado sonido, se mandaran a hacer otras que lo tuviesen distinto, pero que armonizaran entre sí, de tal manera que en un repique total el conjunto resultara agradable al oído (Carrillo y Gariel, 1989: 13).

La campanología es actualmente la disciplina considerada como el estudio de las campanas.

1.3.2. Reseña Histórica de las Campanas

Las campanas son elementos musicales utilizados en diversas culturas tanto antiguas como modernas. Algunos investigadores consideran probable que se hayan originado a partir de dos productores naturales de sonidos: vainas rellenas con semillas secas, y varas duras ordenadas espaciadamente en racimos (Willis, 1986: 5). Resulta difícil precisar el origen de las campanas, pero los ejemplares más antiguos que se conocen son campanas chinas que datan del primer milenio a.C. Su forma elaborada y su afinación hacen suponer que se trata de instrumentos que habían alcanzado ya un avanzado nivel de práctica musical. Hay campanas asirias, más elementales, que datan aproximadamente de 800 a.C. También se han descubierto algunos ejemplares egipcios y griegos que se remontan a varios siglos antes de nuestra era, así como las campanas-cascabel que proceden de la América precolombina (Tranchefort, 1985: 44).

Como uno de los instrumentos musicales más antiguos, las campanas se han encontrado en una gran mayoría de culturas antiguas que trabajaban la metalurgia. Las campanas pequeñas de bronce tanto de tipo abierta como de crótalo estuvieron presentes en el sureste de Asia desde 3000 a. C. y se piensa que de ahí se dispersaron a la India, China y el Cercano Oriente. Los más importantes países de Asia en el desarrollo de este tipo de campanas fueron China, India, Corea y Japón.

En China, la campana fue usada con propósitos sagrados y seculares desde tiempos muy antiguos. Las campanas más antiguas tienen la forma de cucharones para servir granos, con un tamaño estándar. Sin embargo, fueron incapaces de producir una nota clara, debido a la forma (como de boca de pez) y por la calidad del metal. Las campanas más grandes eran llamadas *nao*, “productor de ruido” y *ling* “tintineo”.

Cerca del año 1000 a.C., a partir de un objeto portátil surgió un nuevo tipo de campana estacionaria llamada *zhong*. Algunas campanas tenían un bucle en la parte superior para que pudieran ser colgadas de un gancho o una cuerda. Ciertos motivos en relieve llamados *nai-tou* “*protuberancias*” se empleaban como símbolos de fertilidad, como medios de extracción de esencias místicas de la música o como ayuda en el escape de los gases de los moldes en la fundición. Como el *zhong* era metalúrgicamente superior al *nao*, éste producía una nota más clara y más resonante. Al mismo tiempo, las decoraciones se empezaron a utilizar en el *zhong* las cuales fueron símbolos mágicos que protegían a la campana y que posteriormente se convirtieron en formas ornamentales como diseños florales o formas animales (dragones, aves fénix, tigres, etc.).

Más tarde, alrededor del siglo V a.C., los fundidores aprendieron como colar campanas con tonos más resonantes, duraderos y claros. Estas campanas se producían en conjuntos afinados *bian-zhong* con un rango de nueve a dieciséis notas (una campana por nota).

Posteriormente dos tipos más de campanas evolucionaron: el *bo* y el *duo*. El *bo* era una campana relativamente larga como con forma de barril y suspendida de un cuadro. El *duo* era más pequeño y portátil, fundamentalmente una campana de señalamiento y con uso más secular que el *bo* que tenía más propósitos sagrados. Otro tipo de *duo* era la campana de viento, que se colgaba bajo la esquina de los aleros y sonaba cuando el viento movía el badajo. A excepción de la producción de un instrumento más finamente entonado y la separación definitiva de propósitos sagrados y seculares, los chinos han mostrado una mayor estabilidad en el uso de las campanas a través de los siglos.

La India, Corea y Japón fueron otros centros importantes en el este de Asia en el desarrollo de las campanas con historias similares a las de China. La India creó algunas de las campanas más pequeñas y delicadas jamás vistas. Japón probablemente produjo algunas de las más grandes jamás realizadas y algunas de ellas han perdurado hasta la actualidad.

En el cercano Oriente, se tienen pocos registros de campanas grandes. El mayor uso fue en animales o sobre la ropa. Las campanas grandes que se han encontrado se cree que fueron usadas para propósitos religiosos y eran de tipo estacionario (es decir, colgadas dentro o cerca de edificios religiosos donde se necesitaban).

La primera función de las campanas en la Era Cristiana fue como un instrumento de poder mágico-sagrado como se evidencia también en otras religiones no cristianas. También adquirieron el papel para llamar a los fieles al culto (Tranchefort, 1985: 44). La diferencia en el uso del instrumento para esta señal en las iglesias Ortodoxas y Católicas condujo a una separación completa del desarrollo del uso de las campanas.

En España es frecuente el hallazgo de pequeñas campanillas (tintinnabulum) de bronce cuya función no es bien conocida, pero se considera que debieron tener un uso similar a las actuales. Se supone que están ligadas al mundo funerario aunque también están presentes como elementos de adorno de bocados de caballo, induciendo a pensar en un uso múltiple como instrumento de música, contra el mal de ojo o como elementos religiosos. En época romana formaban parte del atuendo de los niños y se usaban para llamar a los criados en los baños públicos, sacrificios y procesiones. El vínculo de las campanillas ibéricas al mundo funerario puede interpretarse como un elemento más de los ajuares (Abascal Palazón y Sanz Gano, 1993: 139).

Los distintos estilos de tocar las campanas que hasta hoy se practican fueron determinados por las diferentes técnicas utilizadas. En Inglaterra, el balanceo de un conjunto de campanas (usualmente de tres a diez) con cierta manera de tocar cada campana sigue un patrón numérico regular llamada “*cambio sonoro*” (Diccionario de Música, 1986: 67). El uso de las campanas de mano como un medio de practicar nuevos “cambios” aseguró la popularidad de esta versión pequeña del balanceo de la campana hasta la mitad del siglo XIX. Algunos grupos de tocadores de campanas de mano entretenían a los pueblos interpretando melodías en esas campanas como oposición a las estructuras puramente matemática del cambio de las piezas de sonido. En Europa del este, el sonido de varias campanas estacionarias producido por una persona que jalaba cuerdas amarradas a los badajos (o en el caso de campanas muy grandes por una o mas personas que empujaban directamente el badajo) se llamó *sonido zvon*.

El desarrollo del carrillón se dio con el nacimiento del conjunto de campanas activadas por relojes que se dio con el crecimiento de las ciudades. La evolución del carrillón a partir de iniciales conjuntos de campanas se llevó a cabo en los siglos XVI y XVII en los Países Bajos. En esta época también se estimuló el desarrollo de las campanas estacionarias en Europa Occidental.

El carrillón era tocado desde un teclado, donde se utilizaban ambas manos y pies y que usualmente se localizaba en el mismo piso que las campanas dentro de la torre (Tranchefort, 1985: 49).

Aunque el siglo XIX fue testigo de la gran pérdida de popularidad de los carillones debido al gran uso de piezas privadas y del encanto universal del piano, el siglo XX ha presentado un nuevo interés de estos instrumentos tanto en Europa Occidental como en Norteamérica (Willis, 1986: 16).

1.3.3. Fundición de Campanas

La fundición de campanas es un antiguo y complejo arte. Se requiere habilidad en la fabricación de moldes adecuados, así como en el calentamiento y fundición de metales para que la aleación resultante presente propiedades acústicas específicas (Willis, 1986: 26). La fundición de campanas más temprana que se conoce fue realizada en Egipto, Irán y en La India alrededor del año 2000 a.C. Posteriormente los egipcios agregaron ornamentación a través del método de la “cera perdida”. Esos ornamentos usualmente tenían un significado sagrado pero podían ser también seculares. En los tiempos cristianos fue frecuentemente añadir palabras para transmitir mensajes de manera más clara.

La fundición de campanas en China empezó alrededor del siglo XI a.C. y para alrededor del siglo V a.C. se estableció una aleación de cerca de cuatro partes de cobre por una de estaño, que hoy en día es la proporción más comúnmente usada de aleaciones para campanas.

En la Europa Cristiana, el desarrollo de campanas de iglesia coladas empezó cerca del año 530 con la Orden Benedictina en Monte Casino, Italia y se expandió a nuevos monasterios que se formaron en el continente. Dicha Orden desarrolló en particular el colado de campanas grandes, realizando diseños de sus perfiles y escribiendo las especificaciones de sus materiales y pesos. Los cambios en las técnicas y en los diseños se produjeron al ir pasando la fundición de campanas de manos clericales a las manos de artesanos durante la Edad Media.

Desde la Edad Media, la fundición de campanas ha constituido una próspera técnica artesanal localizada principalmente en Alemania (valle del Mosa), en Suiza y en el sur de Italia. Los procedimientos empleados en la fabricación ya estaban refinados desde antes del siglo XII y no evolucionaron más sino para resolver los problemas plantados por el continuo aumento del peso y de las medidas (en el siglo XIII la campana “Hosanna” de Friburgo en Brisgovia pesó alrededor de dos toneladas y media y medía 1.60 m de diámetro). Durante el siglo XV, los fundidores se convirtieron también en fabricantes de cañones, práctica todavía corriente en el siglo XX (durante las dos guerras mundiales, Alemania refundió más de 42000 campanas que representaban las tres cuartas partes de su patrimonio). Las reglas que definen las relaciones entre dimensiones y peso de las campanas se conocen al menos desde el siglo X, en principio, el peso de dos campanas que dan una tercera mayor varía del simple al doble, pero el de dos campanas que suena a la octava se establece en la proporción de 1/8; por otra parte, la naturaleza de la aleación es la que confiere a la campana una sonoridad más o menos clara (Tranchefort, 1985: 49).

La fundición de una campana se lleva a cabo en dos tiempos: primero se ejecuta el trazado y se prepara un molde que consta de la chapa exterior, la “falsa” campana y el núcleo central. La “falsa” campana es retirada después y por encima del molde – entre chapa y núcleo – se vierte el metal fundido. Una campana adecuadamente fundida emite un sonido fundamental y cuatro armónicos: la octava superior, la quinta, la tercera menor (que se “ahoga” para borrar las pulsaciones) y la octava grave o “hum”. La afinación de una campana nueva es una operación delicada pues el hecho de corregir una nota afecta también al resultado sonoro de las demás (se afilan los lugares precisos donde se generan los armónicos). La “corona” – en lo alto de la campana – sirve para colgarla por la “cabeza” de madera, que a su vez está atravesada por una barra de acero que forma el eje para el balanceo del badajo – o “vuelo”. (Tranchefort, 1985: 49)

Generalmente los fundidores colaban las campanas cerca de las torres donde se requerían. Dos de los más sobresalientes en la historia de esta manufactura fueron los hermanos François y Pieter Hemony de Lorraine. Uniéndose con Jacob Van Eyck, el carrillero de Utrecht quien les dio la guía en el afinado, produjeron algunos de los primero carillones afinados. No fue sino hasta el siglo XX que el afinado volvió a ser una parte importante en la producción de campanas ya que desafortunadamente dichos personajes no tuvieron sucesores

Aunque un defecto en la fundición de la campana podía ser causa de un agrietamiento en las paredes de ésta, también podía producirlo el peso excesivo del badajo, por lo cual se recomendaba que este último no pesara más del 5% de aquélla. Se aconsejaba que el bronce de las campanas estuviera formado por cobre al que debía agregarse un 25% de estaño. Refiere la tradición que cuando el metal se encontraba fundido y próximo a ser vaciado en el molde, antes de la ceremonia de bendición, la madrina o madrinas arrojaban al metal líquido algunas de sus alhajas de oro. Esta acción probablemente dio origen al comentario popular actual de que el tono dorado de los lugares batidos por el badajo se debe en parte al oro que contiene el metal. (Carrillo y Gariel, 1989: 17)

1.3.4. Campanas de la Catedral de Cuernavaca

La torre ubicada a la derecha de la puerta principal de la Catedral de Cuernavaca, presenta una altura elevada y consta de tres cuerpos. Los primeros dos fueron edificados en el siglo XVIII, tal vez en 1713, cuya fecha tiene grabada en un ángulo del mismo y ostenta detalles característicos de la época, contrastando notablemente con el solemne estilo de lo demás del edificio. El último cuerpo que es más sencillo, fue concluido en el siglo XIX según consta en una inscripción grabada sobre sus cornisas (Gómez Orozco, 1943: 302).

Esta torre aloja en total ocho campanas distribuidas en dos niveles. En el primer piso se encuentra una campana en cada cara de la torre a excepción del lado sur que está vacío. Por otro lado, las cuatro caras del segundo nivel están ocupadas además de existir una más en la posición central. Dicha campana es la mayor de todas y la única que está en uso actualmente. En el Apéndice B se presenta un registro de estos elementos.

1.4. MARCO CONCEPTUAL

1.4.1. Bronce

bronce.

(Del it. *bronz*, y este del lat. [*aes*] *Brundūsi*, bronce de Brindisi, por ser famoso el que se hacía en esta ciudad de Italia).

1. m. Cuerpo metálico que resulta de la aleación del cobre con el estaño y a veces con adición de cinc o algún otro cuerpo. Es de color amarillento rojizo, muy tenaz y sonoro.

(Diccionario de la Lengua Española, 2001: 242)

1.4.1.1. DESCRIPCIÓN GENERAL

Consideraciones Generales

Los bronce son aleaciones de cobre (Cu) y estaño (Sn) con contenidos que variables del 2 al 20% de este último elemento y probablemente son las aleaciones más antiguas que se conocen en la actualidad (Schweitzer, 1989: 136). Las proporciones de estaño de alrededor del 20 al 25% solamente se encuentran en bronce especiales, tales como los utilizados en la fabricación de campanas (Centro español de información del cobre, 1974: 15). Estas aleaciones contienen frecuentemente otros elementos, tales como fósforo, zinc, níquel y plomo. La adición de dichos metales modifica las propiedades físicas y químicas del material, por ejemplo al agregar plomo se facilita la colada, la maquinabilidad y la resistencia al desgaste del bronce mientras que el estaño incrementa su resistencia a la corrosión. (Avner, 1974:372)

Los bronce de la antigüedad eran esencialmente aleaciones binarias (cobre/estaño) obtenidas por reducción simultánea de minerales de cobre y de estaño. Los bronce modernos en su mayoría son complejos, ya sea ternarios (cobre/estaño/plomo) o cuaternarios (cobre/estaño/plomo/zinc) (Morissette, 1992:9).

Los famosos bronce chinos con contenidos de estaño en la proporción de 20%, eran aleaciones utilizadas en cañones y en campanas. Dichos metales se usaban especialmente para fabricar artefactos de bronce funerarios. Los espejos chinos están hechos de un metal llamado “speculum”, un bronce blanco que contiene estaño en cantidades mayores al 30%. En estas aleaciones el plomo está presente como un constituyente menor y su presencia parece tener

efectos en la estabilidad microestructural. Las aleaciones “speculum” se caracterizan por la fragilidad y por ciertos patrones peculiares de corrosión en los espejos (Plenderleith, 1957: 233).

Los bronceístas siempre han pretendido encontrar una aleación susceptible de fundirse a bajas temperaturas con la finalidad de tener un vaciado más fácil. De igual manera, el material no debía ser muy duro para prestarse al trabajo de retoque después del enfriado. Este resultado se consiguió en Despeñaderos, donde a menudo se emplearon aleaciones con una alta proporción de estaño y plomo, hasta el 25% de la composición. (Nicolini, 1977: 19)

Diagrama de Fases

Para comprender mejor las propiedades de los bronce, es necesario considerar su diagrama de fases. (Figura 1.4.1.) En dicho diagrama se observa una fase α , que es maleable en caliente y en frío. Con la presencia de alto contenido de estaño se presenta una segunda fase δ , dura y frágil; ésta es la fase que da la sonoridad a las campanas. Teóricamente los bronce para forja no deben contener más del 16% de estaño para evitar la aparición de la fase δ . En los bronce comerciales, el contenido de estaño no sobrepasa el 10%. La fase δ se transforma por calentamiento en una fase γ (estable por encima de 520 °C) que a su vez, se transforma en fase β (por encima de 586 °C). El eutectoide $\alpha + \delta$ se llama comúnmente “compuesto δ ” probablemente por su gran riqueza en fase δ .

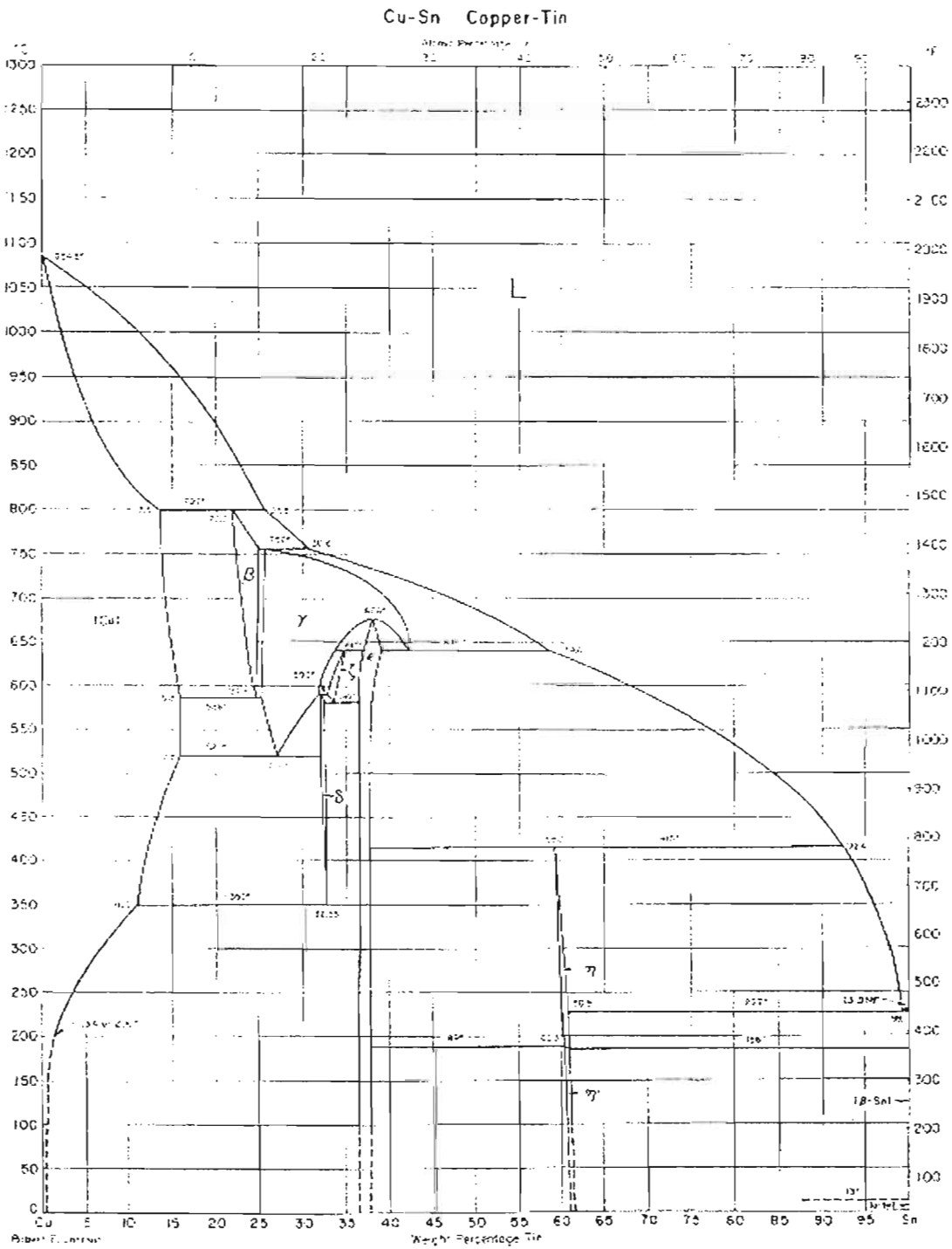


Figura 1.4.1. Diagrama de Fases del Sistema Cobre – Estaño. (ASM Handbook, 1973: 299)

Composición

Los bronce binarios son llamados también bronce fosforados debido al contenido residual de fósforo (P) que se agrega como desoxidante. El contenido de fósforo residual se encuentra en el rango de 0.01 a 0.50%. (Avner, 1974:370)

Los principales bronce binarios y su procedimiento de manufactura común son: (Centro español de información del cobre, 1974: 16)

Cu98 Sn2	Forja
Cu96 Sn4	Forja
Cu95 Sn5	Forja
Cu94 Sn6	Forja
Cu92 Sn8	Forja
Cu90 Sn10	Forja y eventual moldeo
Cu88 Sn12	Moldeo
Cu86 Sn14	Moldeo

También se puede considerar al metal para campanas

Cu80 Sn20	Moldeo
-----------	--------

Entre los bronce compuestos se tiene que distinguir los bronce con zinc (Zn) y los bronce con plomo (Pb). (Morrall et al, 1985: 1277)

El zinc, por ser más barato que el estaño, disminuye el precio de costo de los bronce. En el metal líquido, el zinc actúa como desoxidante, facilita la desgasificación del baño y mejora la fluidez en la colada. En la aleación solidificada, el zinc disminuye la proporción del “compuesto δ ” y aumenta la maleabilidad del bronce, disminuyendo con ello sus cualidades de fricción.

El plomo es insoluble en los bronce y se aísla en forma de glóbulos, cuya finura y homogeneidad de reparto son factores importantes en la calidad del conformado mecánico de estas aleaciones. Contenidos de plomo inferiores al 7% tienen como efecto principal mejoras en la maquinabilidad y estanqueidad de las piezas coladas. Contenido de 6 a 30% de plomo permiten resolver la mayor parte de los problemas de fricción en un amplio rango de cargas y velocidades.

Entre los principales bronce complejos y sus formas de manufactura se encuentran: (Centro español de información del cobre, 1974: 16)

Cu96 Sn4 Zn4	Forja
Cu88 Sn10 Zn2	Moldeo
Cu85 Sn10 Pb 5	Moldeo
Cu77 Sn 8 Pb15	Moldeo
Cu75 Sn 5 Pb20	Moldeo

Formas Comerciales

Los bronce forjados se suministran en forma de alambres, bandas y barras. Además, el Cu95Sn5, el Cu94Sn6 y el Cu92Sn8 se suministran ocasionalmente en forma de tubos. (ASM Handbook, 1987)

Los bronce para moldeo se venden a las fundiciones en forma de lingotes, aunque éstas pueden preparar también las aleaciones a partir de sus constituyentes. Las piezas moldeadas se obtienen por procedimientos diversos: colada en arena, cera perdida, en coquilla. Además, ciertos semielaborados se obtienen por colada continua o semicontinua.

1.4.1.2 PROPIEDADES

Propiedades Físicas

Los bronce con hasta 5% de estaño son de color rosa salmón; con contenidos más altos toman un tono dorado, cada vez más oscuro hasta llegar al 15% para empalidecer con contenidos más altos.

Las propiedades físicas principales de los bronce se indican en las tablas 1.4.I y 1.4.II. Es notable la excelente combinación de conductividad eléctrica (doble o triple de la de un acero de muelles) con un pequeño módulo elástico. Esto hace que los bronce sean muy utilizados en la fabricación de resortes para electrotecnia.

Magnitud	Unidades	Cu98Sn2	Cu96Sn4	Cu95Sn5	Cu94Sn6	Cu92Sn8	Cu90Sn10	Cu88Sn12	Cu86Sn14
Densidad	g/cm ³	8.9	8.85	8.85	8.80	8.80	8.80	8.90	8.9
Intervalo de Fusión	°C	1000-1080	950-1070	930-1060	900-1050	860-1040	830-1020	820-990	800-970
Coefficiente de Dilatación Lineal (20-100°C) X10 ⁶	°C ⁻¹	17	17	17	17	17	17	18.5	18.5
Calor Específico (20°C)	cal/g°C	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Conductividad Térmica (20°C)	cal cm / cm ² s °C	0.35-0.55	0.15-0.28	0.15-0.23	0.11-0.16	0.11-0.15	0.10-0.12	0.14	0.21
Conductividad Eléctrica (volumen) (20°C)	m/Ω mm ²	15-29 (a)	8.7-15	7.5-10	6.4-8.7	5.8-8.1	5.8-7.0	6.5	5
	%IACS	25-50 (a)	15-25	13-18	11-15	10-14	10-12	11.5	8.8
Coefficiente Térmico de la Resistencia Eléctrica (0 a 20°C) X10 ⁴	°C ⁻¹	13-29 (a)	7-13	7-9	6-7	6-7	6	6	5
Módulo de Elasticidad (20°C)	kg/mm ²	12.5	11.2-12.2	10.8-12.4	9-12	9-11.4	8.4-11	9.5	9.2
Módulo de Rigidez (20°C)	kg/mm ²	4.6	4.15-4.5	4-4.6	3.3-4.5	3.3-4.2	3.1-4.1	-	-

(a) Dentro del intervalo de composición indicado, el contenido de estaño influye notablemente sobre la conductividad y la resistividad eléctricas.

Tabla 1.4.I Propiedades Físicas de los Bronces Binarios o Fosforados. (Centro español de información del cobre, 1974: 17)

Magnitud	Unidades	Cu96Sn4Zn4	Cu88Sn10Zn2	Cu85Sn10Pb5	Cu77Sn8Pb15	Cu75Sn5Pb20
Densidad	g/cm ³	8.82	8.8	8.9	9.1	9.2
Intervalo de Fusión	°C	975-1045	840-1000	845-1000	875-1025	930-1050
Coefficiente de Dilatación Lineal (20-100°C) X10 ⁶	°C ⁻¹	18.3	18.8	18.5	19	19.3
Calor Específico (20°C)	cal/g°C	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Conductividad Térmica (20°C)	cal cm / cm ² s °C	0.21	0.13	0.14	0.15	0.17
Conductividad Eléctrica (volumen) (20°C)	m/Ω mm ²	11	6	6.5	7	8.5
	%IACS	19	10.5	11.2	12	14.6
Coefficiente Térmico de la Resistencia Eléctrica (0 a 20°C) X10 ⁴	°C ⁻¹	9	8	8	8	12
Módulo de Elasticidad (20°C)	kg/mm ²	12200	9200	8700	8200	8000

Tabla 1.4.II Propiedades Físicas de los Bronces Complejos. (Centro español de información del cobre, 1974: 18)

Propiedades Mecánicas

Temperatura Ambiente

Las propiedades mecánicas de los bronce monofásicos aumentan de grado con el contenido de estaño. Estos bronce pueden adquirir características relativamente elevadas por forja, laminación, trefilado, estirado en frío.

En el caso de los bronce bifásicos – los más frecuentes que se obtienen por fundición – las características dependen principalmente del contenido del “compuesto δ ”; en general, el esfuerzo de ruptura y la elongación disminuyen, mientras que el límite elástico y la dureza aumentan sensiblemente. La cantidad de “compuesto δ ” no depende solamente del contenido de estaño, sino también de los tratamientos térmicos sufridos. En particular, el temple tiene el efecto de aumentar del porcentaje de “compuesto δ ”. (Centro español de información del cobre, 1974: 19) Las características mecánicas son en sí, susceptibles de variaciones bastante grandes.

Magnitud	Unidades	Estado	Cu98Sn2	Cu96Sn4	Cu95Sn5	Cu94Sn6	Cu92Sn8	Cu90Sn10	Cu88Sn12	Cu86Sn14
Resistencia a la Tensión	kg/mm ²	R	28	33	35	37	42	44	28	25
		F	34-53	40-66	43-72	45-80	50-85	70-88	-	-
Límite Elástico	kg/mm ²	R	11	13	13	15	17	19	16	17
		F	23-50	25-58	28-62	32-76	40-82	64-85	-	-
Elongación	%	R	45	50	55	60	65	65	15	5
		F	25	35	38	35	32	17	-	-
Dureza Brinell		R	60	70	75	80	85	95	95	115
		F	90-150	115-195	120-205	130-225	150-240	195-245	-	-
Resistencia a la Cizalladura	kg/mm ²	R	21	25	26	26	31	33	-	-

R = Estado Recocido

F = Estado de Forja

Tabla 1.4.III Propiedades Mecánicas de los Bronce Binarios (Bronce Fosforados) a Temperatura Ambiente (Chapa y Banda). (Centro español de información del cobre, 1974: 19)

Magnitud	Unidades	Estado	Cu96Sn4Zn4	Cu88Sn10Zn2	Cu85Sn10Pb5	Cu77Sn8Pb15	Cu75Sn5Pb20
Resistencia a la Tensión	kg/mm ²	R	35	28	24	22	20
		F	42	-	-	-	-
Límite Elástico	kg/mm ²	R	-	14	14	11	10
		F	-	-	-	-	-
Elongación	%	R	50	15	18	12	10
		F	22	-	-	-	-
Dureza Brinell		R	75	80	85	70	55
		F	110-165	-	-	-	-

R = Estado Recocido

F = Estado de Forja

Tabla I.4.IV Propiedades Mecánicas de los Bronces Complejos a Temperatura Ambiente (Chapa y Banda). (Centro español de información del cobre, 1974: 20)

Baja Temperatura

Todas las características mecánicas incluyendo la elongación, mejoran a bajas temperaturas.

Magnitud	Unidades	Temperatura de Ensayo	Cu98Sn2	Cu95Sn5	Cu92Sn8
Resistencia a la Tensión	kg/mm ²	-173°C	67	90	104
		-198°C	72	98	110
Elongación	%	-73°C	60	80	81
		-198°C	70	86	82

Tabla I.4.V Propiedades Mecánicas a Baja Temperatura (Barra, Estado Recocido y con Eliminación de Tensiones). (Centro español de información del cobre, 1974: 20)

Alta Temperatura

Las propiedades mecánicas empiezan a disminuir aproximadamente a partir de 200 °C. La elongación pasa por un mínimo entre los 360 y 400 °C, por lo que se debe evitar este intervalo de temperaturas en el trabajo en caliente.

Magnitud	Unidades	Cu98Sn2	Cu95Sn5	Cu94Sn6	Cu92Sn8
Resistencia a la Tensión	kg/mm ²	40	50	55	49
Elongación	%	42	50	63	45

Tabla 1.4.VI Propiedades Mecánicas a Alta Temperatura (Barra deformada en Frío y con Eliminación de Tensiones) T=225°C. Centro español de información del cobre, 1974: 20.

Propiedades Químicas

Los bronce de estaño son las aleaciones de cobre más resistentes a la corrosión aunque son sensibles a la corrosión por los ácidos oxidantes, las soluciones amoniacales, el azufre y ciertos compuestos sulfurados, los cianuros y las bases fuertes. Por el contrario, su resistencia es excelente frente a los distintos tipos de agua, incluso la de mar, así como frente a muchos agentes químicos. Con el aire húmedo los bronce se recubren de una pátina verde. La tensocorrosión (corrosión bajo esfuerzo) sólo se considera peligrosa para contenidos de estaño mayores del 5%. (Centro español de información del cobre, 1974: 21)

Esta excelente resistencia a la corrosión es una de las razones por las que los bronce son elegidos en un gran número de aplicaciones.

1.4.1.3. CONFORMADO MECÁNICO

Maquinado

La maquinabilidad de los bronce ordinarios es bastante baja, mientras que los bronce complejos, en especial los bronce con plomo, presentan características muy favorables en su maquinado. Los índices de maquinabilidad se presentan en la tabla VII.

Bronces Binarios	Índice	Bronces Complejos	Índice
Cu98Sn2	20	Cu96 Sn4 Zn4	20
Cu96Sn4	20	Cu88 Sn10 Zn2	60
Cu95Sn5	20	Cu85 Sn10 Pb5	90
Cu94Sn6	20	Cu77 Sn8 Pb15	90
Cu92Sn8	20	Cu75 Sn6 Pb20	90
Cu90Sn10	20		
Cu88Sn12	50		
Cu86Sn14	60		

Tabla 1.4.VII Índices de Maquinabilidad de Bronces. (Centro español de información del cobre, 1974: 21)

Unión

Tanto los bronce binarios como los complejos se prestan bien a la unión por soldadura blanda. La soldadura fuerte también es fácil de realizar, pero ofrece dificultad en el caso de los bronce con alto contenido de plomo, que dan lugar a exudaciones de este aleante. Las aleaciones para soldadura pueden ser: cobres con fósforo, latones de alto contenido o soldaduras con plata, siendo estas últimas las que dan los mejores resultados.

Conformado

El esfuerzo necesario para deformar a los bronce binarios aumenta notablemente cuando el contenido de estaño sobrepasa el 8%. La temperatura de trabajo en caliente disminuye al aumentar el contenido de Sn, siendo de 750 – 875 °C para el CuSn₂ y de 650 – 750 °C para el CuSn₅. Para contenidos de estaño superiores al 5%, la maleabilidad en caliente es casi nula.

Los bronce con plomo son poco maleables, tanto en frío como en caliente.

Moldeo

La tecnología de fundición del bronce se desarrolló con un alto nivel de sofisticación durante las dinastías Shang y Chou en China (1600-221 a.C.). Sus magníficos bronce ceremoniales han sido admirados y estudiados por los arqueólogos y los historiadores de arte, así como los metalúrgicos que se han interesado en las técnicas usadas por los antiguos artesanos.

Los bronce chinos muestran composiciones de 70% Cu, 25% Sn y 5% Pb aleación conocida con el término de “metal de campana” (Soto et al, 1983: 242).

La temperatura de colada del bronce varía en función de su composición de la siguiente manera: (Centro español de información del cobre, 1974: 21)

Cu ₉₈ Sn ₂	:	1120 – 1200 °C
Cu ₉₆ Sn ₄	:	1110 – 1180 °C
Cu ₉₅ Sn ₅	:	1110 – 1180 °C
Cu ₉₄ Sn ₆	:	1100 – 1170 °C
Cu ₉₂ Sn ₈	:	1090 – 1150 °C
Cu ₉₀ Sn ₁₀	:	1060 – 1130 °C

La fusión del metal se efectúa generalmente en medio ligeramente oxidante y se termina normalmente con la desoxidación con fósforo, salvo si la aleación ya contiene un desoxidante como lo es el zinc.

Como consecuencia del amplio intervalo de solidificación del sistema cobre-estaño, existe tendencia a la segregación durante la solidificación, con formación de fases con contenidos variables de estaño. Este desagradable fenómeno puede ser combatido aumentando la velocidad de enfriamiento. Desde este punto de vista, la colada en coquilla es mejor que la colada en arena. Con la colada centrífuga y la colada continua se obtienen también resultados muy satisfactorios.

En lo que se refiere a la heterogeneidad, hay que distinguir entre la variación de composición en los distintos puntos de las piezas y las variaciones en el interior de los granos. Si la primera es difícilmente aceptable, la segunda puede ser suprimida fácilmente con un recocido de homogeneización.

En los bronce con plomo es importante obtener una buena distribución de la fase de plomo insoluble. Esto se puede conseguir con la adición de 0.01% de níquel o bien utilizando técnicas que produzcan la solidificación rápida del metal tales como la colada continua, centrífuga o en coquilla.

1.4.1.4. Aplicaciones

Bronces Binarios

Bronces Forjados

Los bronce binarios se utilizan en forma de bandas, alambres, perfiles, en ocasiones tubos, para la fabricación de alambres para telas metálicas, tubos flexibles, tubos ondulados, fuelles, piezas embutidas, tubos para cambiadores de calor, tornillos y remaches formados en frío, muelles planos o espirales, membranas, tubos Bourdon, cepillos, entre otros.

Las propiedades aprovechadas para estas aplicaciones son: sus buena maleabilidad, resistencia a la corrosión y buenas propiedades mecánicas y elásticas.

Bronces Moldeados

Debido a su excelente aptitud para el moldeo y su buena resistencia a la corrosión, estos bronce se utilizan para la fabricación de accesorios para líquidos, vapores y gases, con temperatura de hasta 225 °C aproximadamente. Se fabrican diversas piezas para fricción, cuerpos y rotores de bombas para servicio con aguas agresivas o de mar, asientos de compuertas, cilindros de calandrias, abrigos para árboles de hélices de barcos, cadenas, elementos de fijación y de conexión, anillos de contacto en electrónica, etc. Las aleaciones más ricas en estaño son apropiadas para las piezas de fricción con grandes cargas.

Los bronce con 18 – 25% Sn se utilizan para la fabricación de campanas, los cuales deben su sonoridad a la presencia de un gran porcentaje de “compuesto δ ”. Los bronce de campanas se utilizan también para ciertos cojinetes de fricción con grandes cargas y para goznes de puertas giratorias.

Bronces Complejos

Bronces con Zinc

Los bronce con zinc tienen más o menos las mismas aplicaciones que los bronce binarios salvo que su maleabilidad en caliente es mejor y que sus características de fricción son algo más bajas. Estos bronce también son especialmente indicados para las aplicaciones navales así como para la fabricación de accesorios en contacto con vapores o productos químicos.

Bronces con Plomo

Estas aleaciones son ante todo excelentes metales anti-fricción, ya sea en forma de bujes o de cojinetes macizos, o en combinación con una capa-soporte de acero. Algunos de estos cojinetes no se obtienen por moldeo sino por procedimientos pulvimetalúrgicos.

Una aplicación muy distinta es la de los bronce con contenidos de plomo (15 a 20%) que, por este motivo resisten muy bien a la corrosión en las instalaciones que producen o utilizan ácido sulfúrico.

1.4.2. Fundición y Moldeo

El objetivo principal de la fundición de metales es cambiar su forma para obtener un determinado objeto para un subsecuente trabajo. La fusión hace posible la obtención de aleaciones con una mezcla de sus constituyentes de forma deseada, de tal manera que se logre la composición requerida.

La fabricación de un colado en laboratorio generalmente se utiliza como un medio para obtener una muestra con características determinadas para su uso posterior. La mayoría de las operaciones de fundición y colado se efectúan al aire, con o sin cubiertas protectoras parciales; pero es necesario tener vacío o un atmósfera de fusión formada de gas noble, cuando se desea una contaminación mínima. Excepto por el procedimiento de aleación que se efectúa, no hay diferencia esencial en el manejo de un metal puro o una aleación.

1.4.2.1. FUNDICIÓN

Hornos de fundición

Existen cuatro tipos principales de hornos para la preparación de aleaciones en el laboratorio, y en orden decreciente de su campo de aplicación son:

- Fusión por inducción eléctrica de alta frecuencia
- Fusión por combustión de gas-aire.
- Fusión por resistencia eléctrica
- Fusión con arco eléctrico

La fundición en horno de gas tiene la ventaja de ser rápida además de requerir un equipo muy barato para el trabajo en pequeña escala. Al mismo tiempo presenta una desventaja ya que el crisol está expuesto a los productos de combustión y el metal fundido presenta la absorción de gases indeseables, tales como el hidrógeno. También se debe tomar la precaución de ventilar el horno para remover del área de trabajo los productos de combustión. Además, la fundición con gas de uso común no puede producir temperaturas tan elevadas como en la efectuada por inducción de alta frecuencia ni es tan convenientemente adaptable a la fusión en atmósfera inerte o en vacío. Aunque bajo condiciones especiales, como el utilizar aire enriquecido con oxígeno, es

posible que un horno de gas llegue a temperaturas cercanas a 2000°C, no siendo alcanzables tales temperaturas con una mezcla simple de gas-aire. El límite superior en la práctica para un horno simple es de aproximadamente 1200°C.

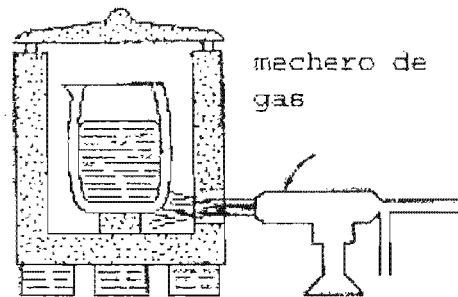


Fig. 1.4.2. Esquema de un horno de gas.

Procedimientos efectuados en la fundición de metales

Adición de metales aleantes.

No existe una práctica establecida que gobierne la secuencia para hacer la adición de aleantes, pero el procedimiento está determinado por el punto de fusión, reactividad, volatilidad y cantidad de los constituyentes aleantes. Cuando se prepara una aleación rica en un constituyente, tal como cobre en una aleación base de cobre, éste se funde primero y se añade más tarde el constituyente menor. Si el metal añadido tiene un punto de fusión muy elevado, su solución se apresurará sobrecalentando el solvente, particularmente si éste puede calentarse a un punto sobre el de fusión del soluto. En este caso se tiene como ejemplo la adición de hierro al metal fundido.

Si el metal aleante tiene un punto de fusión bajo comparado con el cobre, como por ejemplo el estaño, el cobre debe calentarse justamente encima de su punto de fusión; o el estaño debe añadirse aún antes de que el cobre se haya fundido completamente, ya que, a medida que se disuelve este aleante, el punto de fusión de la aleación baja y la temperatura del fundido puede luego ser mantenida baja para prevenir una oxidación excesiva o pérdida de constituyentes aleantes. Después de que se ha añadido el metal aleante, la velocidad de disolución puede aumentarse considerablemente con una agitación vigorosa.

Remoción de gases en el metal líquido

La mayoría de los metales reaccionan con los gases de la atmósfera (oxígeno, nitrógeno e hidrógeno), los tres de importancia principal en las operaciones de fusión, ya que todos están presentes en el aire, principalmente el hidrógeno en forma de vapor de agua. El vapor de agua se desdobra fácilmente en hidrógeno y oxígeno en contacto con los metales calientes, ya que éstos actúan como agentes catalíticos en la reacción.

El nitrógeno es generalmente poco reactivo en comparación con los otros dos gases, debido a su naturaleza comparativamente inerte, por lo que reaccionan mucho más lentamente. Sin embargo, con algunos metales reactivos, puede desempeñar un papel prominente, formando soluciones sólidas de nitruros.

Desoxidación

Si los constituyentes gaseosos se reducen a un nivel muy bajo en el líquido, no se formarán suficientes compuestos gaseosos como para causar problemas. El contenido de oxígeno se reduce muy fácilmente a niveles bajos con la ayuda de la desoxidación llevada a cabo mediante la adición de elementos de alta afinidad por el oxígeno. Es de importancia considerable una remoción casi completa cuando se funde al aire. La desoxidación no resuelve el problema de la porosidad de gas cuando ésta es causada por el hidrógeno solamente.

Colocación de cubiertas protectoras en fundición

Existen varios tipos de cubiertas protectoras las cuales se pueden utilizar en la fundición al aire para evitar una oxidación excesiva del fundido. Éstas incluyen el carbón molido, el vidrio y el flujo copioso de gas inerte.

Frecuentemente se usa el carbón en la elaboración de aleaciones de cobre y en el mantenimiento de cierto estado de los metales de punto de fusión más bajo tal como el plomo en periodos largos de tiempo (como en el tratamiento térmico de acero en olla de plomo). Con el cobre y sus aleaciones se debe tener cuidado de que el carbón empleado sea muy seco, ya que de lo contrario el baño puede estar muy cargado de oxígeno e hidrógeno provenientes del agua

absorbida por el carbón. Actualmente, el carbón no es altamente recomendable como cubierta de metales fundidos con finalidad de colado en moldes. Esto se debe a la dificultad de limpiar bien la superficie del fundido para evitar que se mezclen pequeños trozos de carbón con el colado. Además, no se puede usar con metales que formen carburos.

Las cubiertas de vidrio, ya sea de botella o de tetraborato de sodio fundido (vidrio de bórax) se emplea mucho para proteger aleaciones de cobre durante la fusión. El vidrio de bórax es muy reactivo con los crisoles de grafito-arcilla por lo que se deben usar en su lugar los crisoles de carburo de silicio-grafito. El vidrio de botella es muy viscoso a las temperaturas ordinarias de las aleaciones de cobre y es muy sucio para eliminarse justamente antes del colado. Se puede añadir arena seca a cualquiera de los dos vidrios para espesarlos lo suficiente y removerlos enrollándolos en uno de los extremos de una varilla larga de hierro.

Con los flujos copiosos de un gas inerte, como argón o helio, sobre la superficie de un fundido, se evitan la mayoría de las dificultades de las otras dos cubiertas. El procedimiento general con un gas inerte es mantener una tapa o cubierta cerámica sobre el crisol de modo que se confíne el gas en un espacio precisamente encima de la superficie del fundido.

1.4.2.2. COLADA

De manera general se consideran dos clases de colados: lingotes y formas terminadas. La mayoría de los metales se contraen alrededor del 4% en volumen al pasar del estado líquido al estado sólido en su punto de fusión, por lo que se debe tener cuidado de provocar dicha contracción en la partes superiores de los lingotes o en zonas donde no causen daño.

Materiales y formas de moldes

Los lingotes comúnmente son cilíndricos o rectangulares. Las formas de rodillo o cilíndricas son coladas cuando no se van a trabajar posteriormente o cuando se van a preparar rodillos o alambres por rolado o estampado rotatorio con martilleo y por trefilado a través de dados para alambres. Los moldes rectangulares son mas difíciles de construir y en general se utilizan solamente cuando el colado va a ser rolado hasta tener láminas.

Colado ayudado por pinzas

Al calentar pequeñas cargas en hornos de gas se acostumbra remover el crisol del horno, tomarlo con pinzas y vaciarlo. Se usan dos tipos de pinzas para los crisoles más grandes, uno es para levantarlo y el otro tipo para vaciarlo. La razón de que la mayoría de los crisoles que se encuentran en el comercio tengan la forma característica de una olla combada, es por la necesidad de poderlo asir cómodamente con ambos tipos de pinzas. En las pinzas de vaciado, las asas dobles en uno de los extremos son para el operador que controla el colado y el lado de agarradera sencilla es para la persona que no tenga control sobre éste.

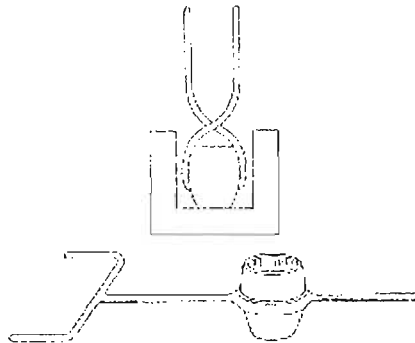


Fig. 1.4.3. Tipos de pinzas utilizados en la colada de hornos de gas.

La temperatura a la cual se calienta el fundido por encima de su punto de fusión (liquidus) es en general, de unos 100 a 200°C, dependiendo ello de los siguientes factores:

- Cantidad de enfriamiento (velocidad de extracción de calor) en el molde
- Velocidad de vaciado
- Geometría del molde
- Sensibilidad del fundido a la absorción de gas
- Consideraciones metalúrgicas tales como los efectos del núcleo

La tendencia general es evitar el calentamiento del metal a cualquier temperatura mayor que la necesaria de tal manera que asegure un buen colado. Temperaturas innecesariamente elevadas conducen a una absorción de gas excesiva, posible pérdida de constituyentes volátiles o fácilmente oxidables y un rechupe excesivo del lingote. Por otra parte, una temperatura demasiado baja causa “pliegues fríos”, llenando insuficiente del molde y un vaciado incompleto del crisol.

Técnicas especiales de colado

Colado en arena

El método más común de colar un metal para tener una forma determinada es el de colado en arena. El nombre se deriva de los moldes que se preparan apisonando arena de “moldeo” (húmeda) alrededor de un modelo de madera o metálico. Después de retirar el modelo, la arena forma un cuerpo hueco que, al llenarse con el metal, reproduce la forma del modelo. Hecho el colado, se rompe la forma de arena y ésta se puede usar de nuevo una vez que se ha limpiado. El problema principal con esta técnica radica en la localización apropiada y el tamaño de los *conductos de colado* (puntos en que el metal entra al molde) y *respiraderos* (depósitos de metal fundido, para compensar el encogimiento por solidificación). El objetivo es asegurar en las mejores condiciones un enfriamiento unidireccional, de modo que la solidificación comience en el mismo punto en el colado, prosiga hacia los respiraderos y termine en éstos.

Para la preparación adecuada de colados en arena, es casi siempre necesaria una cantidad considerable de equipo especial. La arena misma debe pasarse por un tamiz, con el fin de eliminar materias extrañas, como trozos de madera, y debe mezclarse uniformemente en toda su masa con agua (alrededor del 5% en peso) en un pulverizador de arena. La arena de fundición para moldes compactados debe tener cierta calidad respecto al contenido de sílice y arcilla. Un porcentaje de sílice elevado trae como resultado una arena que no se adhiere al apisonarse, pero si el contenido de arcilla es demasiado alto el molde no es suficientemente permeable a los gases – tales como el vapor- que se forman durante el colado y por tanto se dañara el producto por la acumulación de gas. El manejo de la arena es una operación sucia y consume bastante tiempo, por lo que se debe contar con un área especial para este trabajo.

1.4.3. Corrosión Atmosférica

corrosión.

(Del lat. *corrōsum*, supino de *corrodĕre*, corroer).

1. f. Acción y efecto de corroer.

2. f. *Quím.* Destrucción paulatina de los cuerpos metálicos por acción de agentes externos, persista o no su forma.

(Diccionario de la Lengua Española, 2001: 451)

atmosférico, ca.

1. adj. Perteneciente o relativo a la atmósfera.

atmósfera o atmosfera.

(Del gr. ἀτμός, vapor, aire, y σφαίρα, esfera).

1. f. Capa de aire que rodea la Tierra.

(Diccionario de la Lengua Española, 2001: 163)

1.4.3.1. Generalidades

La corrosión atmosférica es el tipo de corrosión que resulta de la interacción entre la atmósfera y un material expuesto en ella. Como atmósfera se puede tomar en cuenta tanto el exterior (medio ambiente) como el interior (lugares bajo techo). (Fontana y Greene, 1978: 5) Las características físicas más importantes de una atmósfera natural son:

1. La **Temperatura**, que por lo general está comprendida entre -20° y 60° C y
2. El grado de **Humedad Relativa** (HR) que casi siempre se encuentra entre 2° y 100% .

La corrosión atmosférica puede clasificarse en: (Leidheisser, 1971: 3)

- a) **Corrosión Seca**. Esta modalidad se produce en los metales que tienen una alta energía libre de formación de óxidos. Como ejemplo se tiene a los metales a altas temperaturas donde no se presenta un electrolito, fenómeno observado en la oxidación del hierro con aire a temperaturas superiores a 500°C .
- b) **Corrosión Húmeda**. Este tipo requiere de la humedad atmosférica y se incrementa cuando la humedad relativa excede un valor crítico, frecuentemente por encima del 70% .
- c) **Corrosión por Mojado**. Esta clase se origina cuando se expone el material a la lluvia o a otras fuentes de rocío de agua.

El mecanismo presente en la corrosión atmosférica es de naturaleza electroquímica dándose con ello procesos anódicos y catódicos. El electrolito generalmente es una capa de humedad sobre la superficie del metal cuyo espesor puede variar desde micras (μm) hasta milímetros (mm). (Bagotskii, 1993: 444)

1.4.3.2. Factores Determinantes

Los factores más determinantes en los procesos de corrosión atmosférica son los de tipo climático o meteorológico como lo son la humedad y el tiempo de humectación. También se consideran los factores químicos donde se encuentran la presencia e interacción de los contaminantes, los tipos de condiciones de exposición, la composición del metal y las propiedades de los óxidos formados sobre la superficie metálica.

Factores Climáticos

La característica atmosférica más importante relacionada directamente con el proceso de corrosión es la humedad, ya que ella es el origen del electrolito necesario en el proceso electroquímico. Los elementos que forman películas de humedad sobre la superficie metálica son la precipitación atmosférica (lluvia y niebla), la condensación de la humedad (cuando la HR sobrepasa el 100%), la condensación capilar, la condensación química y la condensación por adsorción.

La corrosión de los materiales en la atmósfera se presenta de forma discreta durante el tiempo que la superficie permanece húmeda siguiendo la ecuación:

$$C_t = \sum_{i=1}^n v_i T_i$$

donde C_t es la corrosión total o pérdida de masa a lo largo del tiempo

v_i es la velocidad de corrosión registrada en los intervalos de tiempo considerados

T_i es el tiempo de humectación de la superficie metálica

T_i es el parámetro es más importante en la corrosión atmosférica y se presenta como la suma del número de horas (t) donde la humedad relativa es igual o mayor a 80% (cuando la corrosión es significativa).

$$T_i = \sum_{i=1} t_i$$

El tiempo de humectación considera elementos como la temperatura ambiente, la que a su vez se ve afectada por la insolación y nubosidad del sitio, la precipitación pluvial, el viento y la humedad relativa.

Temperatura. Al incrementarse la temperatura, la velocidad de las reacciones electroquímicas aumentan y aceleran la evaporación de la humedad presente en el metal. Este proceso hace que descienda la concentración de oxígeno y otros gases disueltos que producen cambios en las propiedades protectoras de los productos de corrosión. (Kucera and Mattson, 1987: 225)

HR y Precipitación Pluvial. Con las precipitaciones pluviales, el metal se cubre de agua acelerando la corrosión al modificarse la difusión de oxígeno a través de la capa protectora. En ocasiones, el rocío y la niebla ejercen papeles más importantes que la lluvia dependiendo de los periodos de humectación presentes. (Kucera and Mattson, 1987: 216) Existe considerable evidencia de que la química de las precipitaciones ha cambiado durante el pasado siglo como resultado de la actividad antropogénica, por lo que los cambios en la composición de la lluvia tienen efectos significativos sobre las pátinas producidas en artefactos de cobre y sus aleaciones. (Nassau et al, 1987 a: 703)

Viento. La dirección y velocidad del viento arrastran los contaminantes que influyen en la corrosión de los metales. Las mayores velocidades de corrosión se localizan sobre superficies expuestas verticalmente de cara al viento, por lo que se recomienda que las superficies tengan una inclinación de 45° sobre la horizontal.

Factores Químicos

La composición química de la atmósfera es otro factor determinante de la intensidad del fenómeno corrosivo. Los contaminantes atmosféricos son los principales factores químicos que afectan a los materiales. La contaminación atmosférica se define como “la presencia en el aire de sustancias extrañas, sean éstas gaseosas, sólidas o la combinación de ambas, en cantidad y durante tiempo de permanencia que puede provocar efectos nocivos para la salud y un deterioro de los bienes de uso y del paisaje”.

Los contaminantes atmosféricos de mayor importancia son: partículas suspendidas totales, Ozono (O₃), Monóxido de Carbono (CO), Dióxido de Nitrógeno (NO₂) y Dióxido de Azufre (SO₂) y dependiendo de su presencia se clasifican los tipos de atmósferas. (NACE, 1984, 222)

- **Industrial:** Medios con compuestos de azufre y óxidos de nitrógeno
- **Marina:** Zonas costeras donde existen grandes depósitos de sal marina llevada por el viento.
- **Rural:** Lugares donde no existen contaminantes químicos fuertes pero se encuentran polvos orgánicos e inorgánicos.
- **Interiores:** Espacios cerrados sin evacuación o llenado de líquidos y que no presentan contaminantes típicos.

Dentro de esta clasificación, Schweitzer (1989: 24) también propone los siguientes medios:

- **Urbano:** Con los compuestos de la atmósfera industrial pero en menor concentración.
- **Ártico**
- **Tropical:** Con las variantes Húmedo y Seco.

Los iones Cloruro (Cl⁻) y el SO₂ ejercen un efecto estimulante de la corrosión al aumentar la actividad de la película acuosa. Los cloruros se incorporan por el viento en las zonas costeras y el SO₂ se presenta en zonas urbanas e industriales como lluvia ácida proviniendo de la combustión de sólidos y líquidos que contienen azufre. Los metales no ferrosos consumen el SO₂ formando sulfatos metálicos mientras que en la oxidación del hierro y del acero lo sulfatos se hidrolizan formando óxidos y generando ácido sulfúrico. El SO₂ es más soluble que el oxígeno, por lo que a concentraciones muy bajas en la atmósfera se obtienen altas concentraciones en las películas de humedad.

1.4.3.3. Tipos de Contaminantes

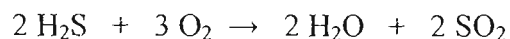
Contaminantes Gaseosos

De entre todos los contaminantes gaseosos de la atmósfera, los productos sulfurosos son los que parecen tener efectos críticos sobre los monumentos de bronce.

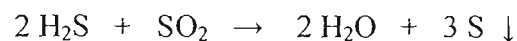
Ácido Sulfhídrico

El ácido sulfhídrico (H₂S) que proviene principalmente de las compañías papeleras, es un producto sulfuroso extremadamente tóxico que indudablemente se detecta por su olor a huevos podridos (1 volumen de H₂S por 200 volúmenes de aire puede ser fatal).

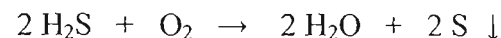
Al quemarse con el aire, el ácido sulfhídrico da vapor de agua y dióxido de azufre.



El ácido sulfhídrico y el dióxido de azufre se combinan dando una formación gradual de depósitos de azufre.



Las mismas precipitaciones de azufre se obtienen por la acción del oxígeno sobre una solución acuosa de ácido sulfhídrico.

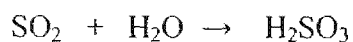


El ácido sulfhídrico emitido a la atmósfera provoca la formación de azufre sólido y de dióxido de azufre, con lo cual se presenta una acción corrosiva sobre la superficie de los monumentos de bronce al tener una presencia de humedad.

Óxidos de Azufre

El dióxido de azufre es un segundo compuesto de azufre detectado en la atmósfera. Este compuesto anteriormente provenía en mayor parte de la combustión de carbón y actualmente sus fuentes principales son tanto fundiciones de metales no ferrosos donde se utilizan técnicas pirometalúrgicas, así como en la combustión de productos derivados del petróleo. (Kucera and Mattson, 1987: 219)

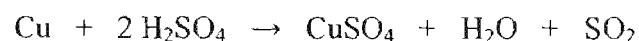
El dióxido de azufre es un gas muy soluble en el agua (4000 volúmenes de SO₂ por 100 volúmenes de agua) y se combina muy fácilmente con el vapor de agua de la atmósfera en forma de ácidos capaces de atacar directamente a los metales.



El ácido sulfuroso (H₂SO₃) se transforma en ácido sulfúrico (H₂SO₄).



El cobre atacado por el ácido sulfúrico produce sulfatos solubles y dióxido de azufre.



En 1980, el Servicio canadiense de la protección del medio ambiente estimó que se producían 4.77 millones de toneladas de emisiones de dióxido de azufre en ese país.

Eriksson et al (1993: 1096) han observado que el NO₂ tiene un efecto corrosivo mayor que el SO₂ cuando es el único gas presente. El NO₂ forma HNO₂ gaseoso que a su vez tiene un efecto sinérgico en condiciones de 90% de Humedad Relativa.

Halógenos

Los halógenos: Flúor (F), Cloro (Cl), Bromo (Br) y Yodo (I) son elementos muy activos que se combinan rápidamente para formar ácidos y sales. El cloro, el cual es el más abundante de ellos, proviene principalmente de la industria textil y de papel donde se utiliza como agente de blanqueo. Sus sales, combinadas con otros contaminantes atmosféricos participan en la degradación del bronce porque los cloruros se transforman progresivamente en ácido clorhídrico.

Es necesario remarcar que en lugares próximos al mar, donde se tiene alrededor de 2% de cloro en forma de iones cloruro (Cl⁻), los monumentos de bronce se cubren de sulfatos (brocantita/antlerita) y no de cloruros, como lógicamente debería de esperarse. Los recientes trabajos efectuados sobre la Estatua de la Libertad en Nueva Cork han confirmado este tipo de fenómeno. (Baboian et al, 1990)

Contaminantes Sólidos

Entre los contaminantes sólidos encontrados en las atmósferas urbanas, hay algunos que en ciertas condiciones de humedad, o en combinación con otros tipos de contaminantes tienen una acción química sobre las pátinas o sobre el metal de los monumentos. El otro tipo de contaminante sólido tiene una acción puramente abrasiva sobre la superficie; sin embargo todos favorecen la formación de una película de agua (electrolito) sobre la superficie metálica debido a sus propiedades higroscópicas favoreciendo con ello los procesos de corrosión.

Iones Sulfato

Conociendo el efecto corrosivo de los gases sulfurosos (SO₂ y H₂S) sobre el bronce, se nota evidente que los compuestos sulfatados contribuyen también a la degradación del metal.

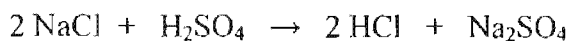
Los principales compuestos sulfatados presentes en el medio urbano son:

H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
NH_4HSO_4	} Sulfatos de Amonio
$(NH_4)_3H(SO)_2$	
$(NH_4)_2SO_4$	
$MgSO_4$	Sulfato de Magnesio
$CaSO_4$	Sulfato de Calcio
Na_2SO_4	Sulfato de Sodio
$ZnSO_4$	Sulfato de Zinc

La mayoría de estas sales son solubles (excepto el sulfato de calcio) por lo que al combinarse con el agua producen un electrolito portador del radical SO_4^{2-} . Este tipo de soluciones pueden también presentar las condiciones necesarias para transformarse progresivamente en ácido.

Cloruros

Los productos más frecuentemente encontrados son los cloruros de sodio (NaCl) y de potasio (KCl). Los dos son importantes compuestos químicos que se extraen directamente de inmensos bancos a cielo abierto donde se colecta por evaporación del agua de mar. (Kucera and Mattson, 1987: 223) Estas sales combinadas con otros contaminantes, especialmente con iones sulfato, forman a su vez otras sales y ácidos.



Los productos así obtenidos nutren al electrolito adicionando mas compuestos a los ya numerosos presentes sobre la superficie del metal. También se ha observado que la presencia de NaCl en las superficies de bronce incrementa la velocidad de descomposición del NO_2 de la atmósfera ayudando a la formación de NO y HNO_2 gaseosos además de nitritos y nitratos (Eriksson et al, 1993: 1097).

Partículas Abrasivas

Toda partícula sólida es en sí abrasiva, pero determinados compuestos como la alúmina (Al_2O_3) y la sílice (SiO_2) son particularmente duras (valores de 9 y 7 respectivamente sobre la escala de Mohs), y llevadas por ráfagas de viento, pueden rayar las pátinas y el metal en sí. Las partículas abrasivas aunque no reaccionan químicamente con otros contaminantes ni con la pátina ni con el metal base, pueden formar lugares higroscópicos especialmente en los pliegues de las esculturas.

Otros Depósitos

Los excrementos de palomas, insulto universal de los monumentos, contienen nitratos, principalmente de sodio (NaNO_3). Esta sal es muy soluble en el agua y permite la formación progresiva del ácido nítrico (HNO_3) que ataca directamente al metal.

La presencia de nitrato de cobre [$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$] fue descubierto sobre la Puerta del Paraíso del Baptisterio del Domo de Florencia con lo que se confirmó la participación del ácido nítrico en la degradación del bronce.

El hollín, otro depósito que se puede encontrar sobre las superficies de los monumentos, es una materia inerte que no reacciona químicamente ni con el metal ni con su pátina pero su poder higroscópico favorece la formación de una película de agua sobre la superficie metálica.

Agresividad Atmosférica

La corrosividad de las atmósferas se divide en cinco categorías que son:

Categoría	Corrosividad
C1	Muy Baja
C2	Baja
C3	Media
C4	Alta
C5	Muy Alta

Actualmente se ha tratado de clarificar el papel de los factores ambientales y climáticos en la corrosión atmosférica de los metales de construcción mas utilizados. Por un lado, la mejoría de la caracterización analítica de los productos de corrosión así como la consideración mas completa de los parámetros medioambientales han conducido a un mejor conocimiento de los productos de corrosión, de la estructura de las capas de corrosión y los parámetros ambientales. Las interrelaciones entre ellos no son completamente comprendidas ya que el proceso ocurrente en el sistema multifásico de corrosión se vuelve un complejo con reacciones químicas, equilibrio y fenómenos de transporte en fases sólidas, gaseosas y acuosas. Ellas incluyen varias especies corrosivas y diferentes productos de corrosión, que interactúan entre sí y que también varían en cantidad con el tiempo. El proceso de corrosión electroquímica visto como la disolución del metal inducida por una reacción de reducción es solo un componente entre las reacciones ocurrente en el sistema de corrosión pero es muy decisivo. (Oesch and Faller, 1997: 1505)

1.4.3.4. Descripción de Cuernavaca

FUENTE: Programa Estatal de Ordenamiento Territorial.

Estado de Morelos

El estado de Morelos se encuentra en la parte central del país, en la vertiente sur del Eje Neovolcánico y está situado dentro de la Cuenca del Río Balsas. Sus coordenadas extremas son: Paralelos 18° 22'5" y 19° 07'10" latitud norte; 96° 37'08" y 99° 30'08" longitud oeste.

Municipio de Cuernavaca

El municipio de Cuernavaca se encuentra localizado al noroeste del Estado de Morelos y presenta las siguientes colindancias:

Al norte: el municipio de Huitzilac

Al sur: los municipios de Temixco y Xochitepec.

Al Oriente: los municipios de Huitzilac, Tepoztlán y Jiutepec.

Al Poniente: el municipio de Temixco y el municipio de Ocuilán en el Estado de México.

El municipio de Cuernavaca se ubica en las siguientes coordenadas geográficas: al norte 19° 02"; al sur 18° 49" de latitud norte; al este 99° 10"; al oeste 99° 20" de longitud oeste, y se localiza dentro de las regiones del Eje Neovolcánico (lagos y volcanes de Anáhuac) y la Sierra Madre del Sur (sierra y valles guerrerenses).

Extensión.- Cuernavaca cuenta con 151.20 kilómetros cuadrados, ocupando el 2.95% de la superficie total del Estado de Morelos, que es de 5,122.63 kilómetros cuadrados. Del territorio total que ocupa el Municipio de Cuernavaca, en forma general se utilizan 5,668 hectáreas de uso agrícola, 8,227 hectáreas de uso pecuario, 5,400 de uso urbano y 1,390 hectáreas de bosque.

Clima

Tipos de clima

El estado de Morelos se caracteriza por presentar una gran diversidad climática, así, de acuerdo con la clasificación climática de Köppen modificada por García (1987), para la entidad se determinaron los siguientes tipos y subtipos de clima (Fig. 1.4.4.)

El grupo de climas semicálidos $A(C)w_1(w)$ y $A(C)w_2(w)$, los más frescos de los cálidos, caracterizan localidades situadas a pie de monte; tal es el caso de Cuernavaca.

Descripción climática

- $A(C)w_1''(w)ig$ Semicálido, el más fresco de los cálidos, con lluvias en verano, el intermedio de los subhúmedos, con presencia de canícula, % de lluvia invernal menor de cinco, verano fresco y largo, isoterma y marcha de la temperatura tipo ganges.
- $A(C)w_2''(w)ig$ Semicálido, el más fresco de los cálidos, con lluvias en verano, el más húmedo de los subhúmedos, con presencia de canícula, % de lluvia invernal menor de cinco, verano fresco y largo, isoterma y marcha de la temperatura tipo ganges.

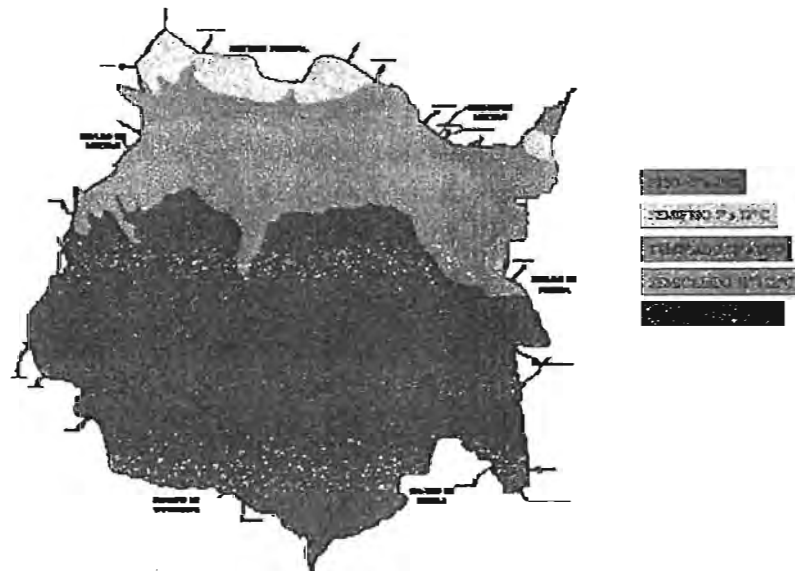


Fig. 1.4.4. Climas del Estado de Morelos.

Elementos climáticos específicos***Temperatura Media Anual***

En el estado de Morelos, durante el primer periodo de calentamiento anual (primavera), la insolación es abundante lo que propicia incrementos notables en la temperatura. Durante el siguiente periodo de calentamiento (verano), la nubosidad es alta, sin embargo, las temperaturas tienden a atenuarse debido a la presencia de nubosidad y precipitación. En este sentido, el resultado de la combinación de altitud, latitud y topografía dan como resultado el establecimiento de la siguiente zona térmica para Cuernavaca:

Zona Semicálida. Ubicada al sur de la templada, típica por registrar temperaturas medias anuales entre 18 y 22°C.

Precipitación

Convencionalmente se mide la cantidad de lluvia que cae sobre un lugar determinado de la superficie terrestre, suponiendo que el suelo fuese lo suficientemente impermeable y plano para impedir que el agua corriera o se infiltrara, por el almacenamiento producido, cuyo espesor, medido en milímetros expresa la cantidad de agua caída en un periodo preciso, que puede ser: día, mes o año.

Al igual que en una amplia superficie del país, en Cuernavaca, Morelos la distribución de la lluvia es modal o bimodal y su ocurrencia es en verano, debido a que ésta se inicia generalmente a mediados de mayo y termina en la primera quincena de octubre (concentrándose en esta temporada el 94 o 95% de la precipitación total anual); durante esta época los vientos alisios del hemisferio norte pasan por el Golfo de México, en donde recogen humedad, que depositan posteriormente en forma de lluvias abundantes. En el 70% de la entidad el mes más lluvioso es junio, seguido de los meses de julio, septiembre y finalmente agosto. La gran insolación que recibe el trópico mexicano, y por tanto el territorio morelense, determina la formación de áreas de baja presión que atraen los vientos alisios húmedos, lo que se traduce en lluvias orográficas muy importantes para la presencia de los notables recursos hidrológicos de la entidad.

En invierno los alisios se debilitan, se hacen descendentes y secos, por lo que en la época fría del año deja de llover. No obstante es ocasional la invasión de "nortes" que, por haber adquirido suficiente profundidad, son capaces de tramontar barreras montañosas y producir alguna precipitación de tipo frontal en la zona. Para que ocurra la precipitación, es indispensable la presencia de aire húmedo; si el aire es demasiado seco la precipitación puede desprenderse de una nube pero nunca llegará a la tierra. De tal manera que diciembre es el mes más seco en toda la entidad, seguido por febrero y ocasionalmente marzo, recibiendo en promedio, cinco mm de precipitación por lo que la lluvia que se concentra en los meses invernales (diciembre a marzo) es menor del 5% de la total anual.

En la entidad, como se dijo anteriormente, la influencia orográfica juega un papel primordial en la distribución de la precipitación total anual, estableciéndose obviamente una relación directamente proporcional entre la altitud y la cantidad de precipitación recibida. Cuernavaca se caracteriza por presentar precipitaciones entre 1000 y 1500 mm al año.

Sequía Intraestival

La distribución bimodal de la lluvia se le conoce como "sequía relativa", sequía intraestival", "sequía de medio verano", "sequía de agosto" o "canícula". La sequía de verano no es una sequía absoluta sino una reducción en el número de días con lluvia, ocasionando una disminución en las cantidades mensuales de la estación, que se evidencia en los registros climáticos; aún más, pueden existir años en los que no existan registros de dicho fenómeno.

Particularmente en el estado de Morelos, el promedio de duración de este meteoro es de dos o tres meses, eventualmente en algunas localidades es de cuatro meses. En Cuernavaca, el mes en el que se presenta la sequía con mayor frecuencia es agosto y la intensidad de la sequía relativa en la entidad oscila entre el 10 y el 15%.

Vientos

México recibe la influencia de las masas de aire, y por tanto de los frentes correspondientes a la masa tropical marítima del Golfo de México y del Mar de las Antillas; la masa tropical marítima del Océano Pacífico, la masa polar continental o marítima del Océano Pacífico y las capas descendentes de la atmósfera.

Cuernavaca, Morelos se localiza en la zona del dominio de los vientos alisios, mismos que durante el verano son fuertes y profundos convirtiéndose en precipitación, debido a los movimientos convectivos del aire en el fondo de los valles y al enfriamiento por expansión adiabática que experimenta al ascender las laderas montañosas.

1.4.4. Corrosión del Bronce

1.4.4.1. Descripción General

La corrosión a largo plazo de los broncees está acompañada por transformaciones estructurales que generalmente llegan al estado estacionario. Estudios de broncees históricos han tratado de establecer las características químicas y la estructura de las pátinas naturales presentes en los artefactos expuestos por largos periodos de tiempo en agua, en tierra, en la atmósfera y en agua de mar. Diferentes patrones de superficie se presentan dependiendo del medio ambiente corrosivo (composición química, pH, resistividad, etc.) pero también con otros parámetros como el periodo histórico, técnicas metalúrgicas así como el tipo y tamaño del objeto. Los depósitos de corrosión son generalmente complejos: estratificación de capas en la superficie, corrosión intergranular, transgranular, etc. (Robbiola et al, 1998: 2084)

La corrosión del cobre y de las aleaciones base cobre generalmente se debe al ataque de compuestos de cloruros o sulfuros. Los compuestos de cloro son especies predominantes en muchos de las muestras antiguas corroídas mientras que la corrosión por sulfuros se ha observado en estatuas de bronce de tiempos romanos y en campanas de bronce enterradas en Jerusalén hace casi un milenio. La forma de ataque en estos casos parece depender principalmente del medio ambiente y no tanto de las características de la aleación. (Soto et al, 1983: 242). Las capas protectoras encontradas en espejos y armas de bronce son extremadamente protectoras debido a la baja velocidad de permeabilidad de los gases corrosivos a través de ella. (Soto et al, 1983: 249).

Las velocidades de corrosión exhiben un decremento continuo con el tiempo mientras que las velocidades de salida de iones al exterior "runoff" anuales son independientes del tiempo y con valores mucho más bajos. La velocidad de corrosión anual de cobre naturalmente patinado es de entre 0.2 y 0.3 $\mu\text{m}/\text{año}$, sin embargo, esos estimados son muy inciertos debido a que las técnicas gravimétricas tradicionales no pueden ser usadas al no saber los pesos iniciales de las muestras así como el espesor de las capas de pátina. El desarrollo de un sistema de celda de dos electrodos combinado con espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) ha hecho posible

determinar las velocidades de corrosión utilizando soluciones en pequeñas capas de electrolito. Como no se utiliza electrodo de referencia en este sistema, las mediciones pueden ser realizadas con electrolitos de baja conductividad. Este sistema también se ha usado en estudios de corrosión atmosférica de cobre, acero inoxidable y hierro con películas delgadas con cloruros. (Zhang et al, 2002: 2132)

Una capacidad mayor de mojado y de absorción de agua de lluvia se encuentra en pátinas verdes que en pátinas cafés, con lo que se explica un alto contenido de cobre presente en el primer lavado con agua. La velocidad de corrosión está influenciada por el depósito de ácidos, el depósito seco de SO₂, ácido nítrico, partículas básicas, la composición del cobre y la solubilidad de los productos de corrosión que se forman en el cobre. Existen factores ambientales que influyen considerablemente en la velocidad de corrosión como lo es la temperatura y los vientos. (Santana Rodríguez et al, 2003: 808)

1.4.4.2. Proceso de Decuprificación

La corrosión del bronce se lleva a cabo por decuprificación, una disolución selectiva del cobre que conduce a capas de corrosión enriquecidas por compuestos de estaño. (Jones, 1992: 19) En estudios arqueológicos realizados tanto en bronce enterrados como en bronce expuestos a la atmósfera, los principales constituyentes de las pátinas naturales son compuestos de cobre por lo que la corrosión del bronce generalmente se ha asimilado a la corrosión de cobre puro. Sin embargo, el bronce es parcialmente pasivado por la presencia de una capa de óxido de estaño que disminuye la velocidad de disolución de cobre comparándola con la oxidación de cobre puro (Mabille et al, 2003: 855).

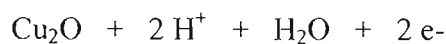
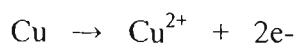
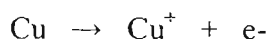
El bronce representa un sistema mucho más complejo que el cobre puro debido a la diversidad de su composición. (Wadsak et al, 2002:792) El proceso de corrosión atmosférica en el bronce es mucho más lento comparándolo con el proceso en el cobre puro, que se podría explicar por la formación de capas de óxido de plomo protectoras. (Wadsak et al, 2002: 801)

Un modelo basado en el mecanismo de decuprificación explica la formación de pátinas de bronce en suelo así como en agua y en condiciones atmosféricas. En este modelo, se identifican dos tipos de estructuras de corrosión:

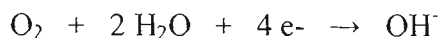
Estructura Tipo I que se define como una capa pasivante rica en Estaño que conserva a la superficie original del metal y que generalmente se observa en medios poco agresivos.

La Estructura Tipo II es una tri-capa gruesa de pátina que corresponde a un ataque más severo con una capa externa enriquecida de compuestos de cobre. Este tipo de estructura se observa en medios agresivos o cuando se presentan heterogeneidades en la aleación (Mabille et al, 2003, 856).

La corrosión atmosférica se desarrolla gracias a la acción del agua adsorbida en la superficie, dando con ello un proceso electroquímico provocado por el mecanismo de “corrosión húmeda”. El espesor de la capa de humedad depende de su origen. Se estima que las superficies mojadas por la lluvia tienen espesores de 100 μm mientras que las superficies cubiertas por el rocío o en condiciones de 100% de humedad relativa presentan capas de agua de 10 μm y 1 μm respectivamente. La corrosión electroquímica ocurre dentro de esa capa acuosa, donde las reacciones anódicas del cobre son:



Y en soluciones acuosas neutras y con aireación, la reacción catódica es:



El producto inicial de corrosión es la cuprita (donde el cobre se encuentra en estado de oxidación Cu^+). La velocidad de la corrosión atmosférica del cobre sigue una ley linear bilogarítmica (Pourbaix, 1982: 107). Después de pocos años de exposición a la atmósfera, comúnmente se forma una capa continua esencialmente de cuprita de 6 μm de espesor que es consistente con la ley bilogarítmica, cuprita dando una protección a la corrosión al sustrato de cobre a través del tiempo. La capa acuosa sobre la superficie está en contacto con la capa de cuprita con lo que la oxidación ocurre por medio de la reacción 3.

El cobre expuesto a la atmósfera tiende a formar una capa pasiva de un grosor aproximadamente de 30 Amstrongs compuesta en principio por la cuprita, ya sea de la forma Cu_2O , CuO [$\text{Cu}(\text{OH})_2$] ó $\text{CuO}\cdot x\text{H}_2\text{O}$. (Wilhelm et al, 1982: 791)

La caracterización de las pátinas formadas en el cobre y en las aleaciones de cobre es esencial para la comprensión de los procesos que ocurren en la superficie del metal. Una detallada descripción de dicho proceso sólo puede ser hecha con la investigación de la superficie de interés desde el inicio de la exposición al medio corrosivo.

Una rápida formación de óxido cuproso que cubre enteramente la superficie se ha visto en el cobre puro en exposición de aire sintético con 80% de humedad relativa. Se observa una alta velocidad de corrosión al principio de la exposición que decrece al paso del tiempo. Exposiciones de cobre puro con aire sintético y 80% de humedad relativa con SO_2 dan como resultado la formación de óxido cuproso y sulfito de cobre que parcialmente se forma como islas de precipitados arriba de la capa de cuprita así como una capa de precipitado muy delgada. (Wadsak et al, 2002:792)

El mecanismo de la cinética de electrodo de cobre en las soluciones de sulfato de cobre se lleva a cabo en dos pasos, $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ donde la reacción redox entre Cu^+ y Cu^{2+} es la etapa controlante, ya que Cu^+ se encuentra en equilibrio reversible con la superficie del electrodo. Existen pocos datos electroquímicos de la oxidación de la cuprita en agua de lluvia, sin embargo, en esas condiciones la oxidación debe ser mas lenta que la del propio cobre, debido a que entonces la cuprita intermedia entonces no existiría (Fitzgerald et al, 1998: 2030).

Un factor decisivo en la corrosión atmosférica del cobre es la oxidación del Cu (I) a Cu (II), debido a que la mayoría de la oxidación de Cu(I) controla la distribución entre los productos de corrosión con contenidos de Cu(I) y el Cu(II). La oxidación de Cu(I) a Cu(II) ocurre a través de

la pareja $\text{HO}_2 / \text{O}_2^-$, O_2 y H_2O . que juegan papeles importantes. La reducción del Cu(II) a Cu(I) pueden ser considerada y sólo ocurre a través de la pareja $\text{HO}_2 / \text{O}_2^-$. (Tidblad y Graedel, 1996: 2222)

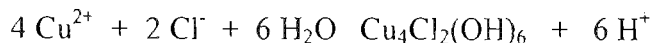
La velocidad de corrosión del cobre disminuye exponencialmente durante las etapas iniciales hasta que alcanza un estado estacionario. Las exposiciones en atmósferas marinas presentan velocidades corrosión más altas que en atmósferas urbanas. La mayor corrosión se debe a la morfología y estructura de las pátinas formadas en los sitios marinos que se deben a la presencia de condiciones climáticas más agresivas y a mayores contenidos de cloruros. Las grandes cantidades de precipitaciones transportan productos de corrosión solubles de la superficie con lo que se contribuye a una aceleración del proceso de disolución durante las etapas iniciales del procesos de corrosión y en la formación de películas menos protectoras. Los patrones de las piezas de cobre corroídas presentan una corrosión generalizada con solo algunas picaduras en atmósferas urbanas, mientras que en las atmósferas marinas se presenta corrosión localizada (picaduras profundas). (Fonseca et al, 2003).

1.4.4.3. Tipos de Atmósferas

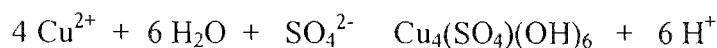
Las pátinas formadas en las atmósferas urbanas se presentan como películas homogéneas y adherentes, empezando con un color rojo anaranjado que se vuelve rojo oscuro con algunos puntos verdosos uniformemente distribuidos sobre la superficie. La morfología de las pátinas formadas muestra películas porosas no uniformes con exfoliación, heterogeneidad y disolución de productos de corrosión cuando existen fuertes vientos y al alto nivel de humedad durante todo el año. (Fonseca et al, 2003).

En áreas urbanas, la corrosión da como resultado la formación de pátinas de cobre protectoras con cuprita (CuO), hidroxí cloruros dimorfos, atacamita y paratacamita ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$), hidroxí sulfatos brocantita ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$) y antlerita ($\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$). Los elementos de corrosión detectados en ambientes marinos son cuprita (Cu_2O), malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), atacamita y paratacamita ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$). Los vientos explican los niveles de SO_2 en áreas donde a priori serían consideradas rurales. (Santana Rodríguez et al, 2003: 808)

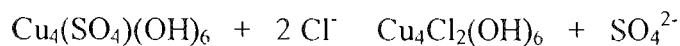
Por la hidrólisis del Cu^{2+} , el cloruro básico de cobre (paratacamita) se forma en atmósferas contaminadas por cloruros.



La presencia de SO_2 en la atmósfera hace posible la formación de brocantita:



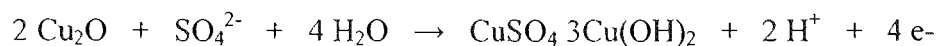
Como la concentración de cloruros es mayor que la de sulfatos en un medio marino y las estabilidades termodinámicas son relativamente menores, la siguiente reacción ocurre:



La condición necesaria para la estabilidad de la brocantita es: $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Cl}^-] > 5.5$

En las atmósferas marinas los compuestos de cuprita cambian a paratacamita con el tiempo notándose una alta agresividad de este medio debido a la salinidad del aire, el tiempo de humectación y la alta temperatura (Veleva et al, 1996: 1645).

Las pátinas se forman en la capa de agua que permanece en la superficie de la cuprita después de las lluvias debido a su oxidación y la incorporación de trazas de impurezas como sulfatos. Predominantemente están compuestas de brocantita y la reacción que se lleva a cabo es:



En el caso del cobre y sus aleaciones, la importancia del SO_2 en la atmósfera se indica por la ocurrencia frecuente del hidroxisulfatos de cobre en la capa de corrosión. La Brocantita $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ y la antlerita, $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ son los productos de corrosión principalmente responsables por el color verde de la pátina, aunque un gran número de hidroxisulfatos diferentes también pueden presentarse. La estructura de $\text{Cu}_{2.5}(\text{OH})_3\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se ha determinado y parece

ser uno de los hidroxisulfatos básicos que inicialmente se forman, por lo menos en exposiciones en laboratorio. En campo, y con un acceso limitado de SO_2 , el hidroxisulfato cristalino que primero se forma es la posnjakita $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. En la presencia de partículas de sulfato de amonio, variando las proporciones de posnjakita, se forman antlerita y brocantita, dependiendo de las condiciones experimentales. (Tidblad y Graedel, 1996: 2201)

Se ha observado claramente la naturaleza transitoria de posnjakita, un sulfato básico hidratado que no se encuentra presente en piezas expuestas por mucho tiempo además de que se forma en un rango de pH relativamente limitado.

La abundancia de atacamita se difiere por el carácter marino, además de que no se presenta en exposiciones cortas. (Nassau et al, 1987 b: 684).

1.4.4.4. Elementos Traza Reaccionantes

El sulfato es casi siempre el anión más abundante, seguido por los cloruros y los nitratos. Los altos niveles de sulfato se deben a la brocantita $[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6]$, el principal constituyente de la pátina verde que se forma en el cobre. El mayor productor de sulfatos es el dióxido de azufre que resulta de la combustión de combustibles fósiles. Los cloruros se presentan como atacamita o como partículas incorporadas por el aerosol de agua de mar. El ácido nítrico gaseoso y los iones nitratos pueden ser las fuentes probables de los nitratos de las pátinas.

Se piensa que los formatos y los acetatos se producen a partir de los ácidos orgánicos volátiles fórmico y acético respectivamente, los cuales tienen fuentes biogénicas y antropogénicas. La concentración de estos ácidos en la lluvia y en la niebla es de 2 a 100 μM por lo que tienen una contribución significativa en la acidez total que se necesita para el desarrollo de la capa de pátina. Los demás ácidos carboxílicos se producen a partir de fuentes biogénicas, en particular de ceras de plantas vasculares y de fuentes microbianas. Los alcanos y los compuestos aromáticos polinucleares tienen fuentes antropogénicas como la combustión de combustibles fósiles (Muller y McCrory-Joy, 1987: 699).

Los sulfatos pueden estar presentes a partir de las siguientes fuentes:

1. Directamente del agua de lluvia (las concentraciones de sulfato en el agua de lluvia pueden variar entre 0.1 y 15 ppm).
2. Por adsorción y oxidación del dióxido de azufre en la capa acuosa
3. De las partículas sulfatadas como por ejemplo de aerosoles.

Al considerar un desarrollo natural de la pátina, el compuesto más importante que se considera es la brocantita $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ que también puede presentarse en la etapa terminal del proceso de patinado. Para que este compuesto se produzca se requieren cuatro factores: (Rojas Ramírez, 2000: 48)

1. Un suministro de *iones de cobre* establecido por las características metalúrgicas.
2. Una *capa acuosa* en la superficie del metal o de los productos de corrosión subsecuentes. La capa acuosa generalmente se produce por la adsorción del vapor de agua debida a las altas humedades.
3. Una *fuerza de azufre*, la cual puede ser de un gas atmosférico, partículas o iones precipitados.
4. Un *oxidante*, que puede ser un gas atmosférico o un componente de precipitación.

Para la formación de otros componentes en las pátinas se necesita otra serie de características:

- Una *fuerza de ácidos orgánicos* que pueden estar presentes como gases en la atmósfera o como constituyentes de precipitación.
- Una *fuerza de iones cloruro* que puede ser en fase gaseosa (HCl) o fuentes marinas.
- Una *fuerza de iones nitrato* que puede ser de cualquier gas atmosférico.
- *Dióxido de carbón disuelto* (la evidencia de la presencia de carbonatos es la malaquita).

Las capas de corrosión formadas dan una buena protección al metal de una corrosión subsecuente, por lo que son ampliamente usadas en la construcción así como en el uso de monumentos culturales. Las velocidades de corrosión decrecen drásticamente durante la exposición al medio ambiente.

De la composición de los productos de corrosión, es obvio que el dióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno juegan un papel central en la formación de la pátina. En la presencia de dióxido de azufre se observan como productos de corrosión cuprita, sulfatos básicos de cobre, sulfitos de cobre y los sulfatos hidratados de cobre (con humedad relativa crítica: 97%) mientras que en experimentos con dióxido de nitrógeno se presentan cuprita y el hidróxido básico de cobre gerhardita. En humedad alta, los nitratos dominan sobre los nitritos. El efecto corrosivo del ozono se atribuye a la oxidación del hidrogenosulfuro hacia azufre puro y sulfatos. (Oesch and Faller, 1997: 1509).

Los carbonatos no son importantes en la corrosión atmosférica inicial del cobre con niveles de SO_2 de 210 ppb pero puede influenciar en el equilibrio ácido – base con concentraciones de dióxido de azufre más bajas. El proceso de disolución controlante para el cobre en corrosión puede cambiar de ser promovida por protón a ser promovida por ligandos (por sulfuros), dependiendo de las condiciones químicas y ambientales bajo la cual ocurre la corrosión. (Tidblad y Graedel, 1996: 2222)

1.4.4.5 Efectos en la Biosfera

Por una parte, el cobre es un componente natural en la mayoría de los ecosistemas y por otro un metal que siempre ha tenido muchas aplicaciones en las sociedades tanto antiguas como modernas ya sea en joyería y estatuas, plomería, material de construcción, electrónica y muchos otros artefactos industriales. Estos son parte vitales de la tecnosfera y presentan un riesgo de introducción de cobre en la tierra y en los sistemas de agua por lo que también se estudia la cantidad de este metal que puede ser introducido de los techos y fachadas de cobre a la biosfera.

La velocidad de salida de cobre al medio ambiente es relativamente estable durante los primeros dos años de exposición y dicha estabilidad se asocia con las propiedades de formación y disolución de la cuprita, que es la fase predominante de la pátina de cobre durante ese periodo. (Odnevall Wallinder and Leygraf, 1997: 2051)

Las diferencias estacionales se observan principalmente en el primer mes de exposición en la formación de productos de corrosión y se atribuyen a las diferencias en las condiciones de humedad relativa.

Estas variaciones estacionales se atribuyen a las diferencias en la cantidad de precipitación y a las características ambientales.

Bajo las condiciones, 70 a 90% de todo el cobre está presente en forma de ion cúprico hidratado $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, cuando se recolecta inmediatamente el agua de precipitación de superficies de cobre. Existe un posible impacto ambiental causado por la liberación y la dispersión de metales de las infraestructuras al medio ambiente. Como resultado, el uso del cobre para materiales de construcción en techos, fachadas y otras construcciones de exterior, ha sido fuertemente cuestionada y algunas restricciones legislativas quieren ser introducidas en algunos países.

El consenso es que las velocidades de corrosión son altas durante el primer año de exposición y se aproximan prácticamente constantes y bajos valores después de muchos años o de décadas. (Odnevall Wallinder and Leygraf, 2001: 2380)

La salida de velocidad de cobre está influenciada por la deposición de ácidos, la deposición seca de dióxido de azufre (SO_2), ácido nítrico (HNO_3), y partículas básicas de aerosol, la velocidad de llegada a la superficie de cobre y la solubilidad de las diferentes fases de los productos de corrosión. La forma más tóxica de cobre es el ion cúprico libre hidratada $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. En su camino al medio ambiente, la mayoría de los iones de cobre forman complejos de materia orgánica o inorgánica (como manganeso y óxidos de hierro) que reducen la bioactividad. (Odnevall Wallinder and Leygraf, 1997: 2040)

1.4.5. Pátinas

pátina.

(Del lat. *patina*, plato, por el barniz de que están revestidos los platos antiguos).

1. f. Especie de barniz duro, de color aceitunado y reluciente, que por la acción de la humedad se forma en los objetos antiguos de bronce. (Diccionario de la Lengua Española, 2001: 1154)

1.4.5.1. Descripción General

El término *pátina* proviene del latín y significa plato, lo que condujo a que este vocablo se diera al revestimiento de los platos antiguos. Se considera que las pátinas son los productos de corrosión formados en la exposición al medio ambiente después de un tiempo prolongado en el cobre y sus aleaciones. Dichos productos de corrosión forman delgadas películas de diversos colores, texturas y composiciones químicas dependiendo de los distintos componentes presentes en las aleaciones de cobre y que primordialmente contribuyen a disminuir de manera considerable la velocidad de corrosión del material base. (Mendoza García, 1992: 108)

Las pátinas dan aspectos estéticos y agradables a las esculturas y obras arquitectónicas donde se forman y una vez que ellas están presentes tienden a ser muy estables y llegan a convertirse en parte fundamental de las edificaciones o de los objetos por lo que es altamente recomendable conservarlas. (Calvo, 1997: 167)

La atención sobre las pátinas se ha presentado desde el primer siglo de nuestra era, al notar que Plinio el Anciano realizó una distinción en su enciclopedia *Historia Naturalis* entre la pátina noble “*aerugo nobilis*” y la vil pátina “*virus aerugo*” (Morissette, 1992: 10).

Las pátinas son la huella del paso del tiempo en los materiales, con legitimidad histórica. Bajo la influencia del medio ambiente, un objeto puede adquirir ciertos aspectos característicos de su edad, autenticidad o procedencia. Así pues, se puede considerar pátina no sólo a un recubrimiento superficial, sino a todo un conjunto de efectos del proceso de envejecimiento de los materiales. En los metales son especialmente importantes las pátinas por sus aspectos de estética característicos, y cuando son estables se deben conservar siempre. (Calvo, 1997: 167)

Casi todos los minerales en los que el cobre y sus aleantes se presentan en la naturaleza han sido identificados en las pátinas sobre la superficie de monumentos de bronce, entre los cuales se presentan:

MINERAL	FÓRMULA QUÍMICA	COLOR
COBRE		
Óxidos		
Cuprita	Cu_2O	Rojo Rubí
Tenorita	CuO	Negro
Carbonatos		
Malaquita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Verde
Azurita	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Azul
Sulfatos		
Posnjakita	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Azul Verdoso
Brocantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	Verde
Antlerita	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$	Verde
Sulfuros		
Covelita	CuS	Azul Índigo
Calcocita	Cu_2S	Negrusco próximo a Gris
Bornita	Cu_3FeS_3	Café con empañamientos Púrpura
Enargita	Cu_3AsS_4	Negro grisáceo
Cloruros		
Atacamita	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	Verde oscuro a brillante
Paratacamita	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	Verde
Nantokita	CuCl	De Incoloro a Blanco o grisáceo
Silicatos		
Crisocola	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Verde Azuloso
Nitratos		
Gerhardita	$\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$	
Acetatos		
	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	
Oxalatos		
	$\text{Cu}(\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
ESTAÑO		
Casiterita	SnO_2	Blanco grisáceo
PLOMO		
Cerusita	PbCO_3	Blancuzco
Anglesita	PbSO_4	Blancuzco

Tabla 1.4.VIII Minerales identificados en las pátinas de las aleaciones de cobre. (Morissette, 19992: 11)

El comportamiento protector de las pátinas depende en su composición química así como en el balance entre las diferentes propiedades físicas de los productos de corrosión como son:

1. Baja solubilidad en agua de lluvia
2. Pequeñas y muy compactas estructuras morfológicas
3. Bajo y uniforme espesor de la capa
4. Alta adherencia al metal
5. Ausencia de exfoliación del metal y otro tipo de ataque localizado

Las pátinas que se forman sobre el cobre pueden ser cuantitativamente definidas por su efecto de protección y aislamiento de metal del medio ambiente. Para tener un comportamiento satisfactorio se debe tener una baja corriente de pasividad, un amplio rango de pasividad y un alto potencial de circuito abierto. Estas características electroquímicas para el metal y/o productos de corrosión en agua de lluvia del sitio donde se exponen (electrolito) se deben cumplir simultáneamente. La forma, tamaño y arreglo espacial de las partículas constituyentes afectan la aparente porosidad de la pátina, que también decrece con el incremento total del espesor. Condiciones limitantes de agua, oxígeno y difusión de contaminantes disminuyen la velocidad de las reacciones de corrosión aun cuando ninguno de estos factores por ellos mismo determina una protección (Rosales et al, 1999: 644).

Las pátinas formadas en aire húmedo presentan óxidos, carbonatos y sulfatos, de acuerdo a las impurezas y contaminantes que contenga el aire. En aire no contaminado, las reacciones que modifican la superficie de los bronce, se llevan a cabo a bajas velocidades, y en los bronce antiguos se conoce como pátina “noble”. En algunas ocasiones, aparecen manchas de color verde brillante en la pátina que crecen tanto en profundidad como en forma radial, consumiendo al metal por debajo de ellas de manera similar al proceso de corrosión por picaduras. La presencia de este tipo de corrosión se conoce como “maligna” o “enfermedad del bronce” (bronze disease). Las manchas se forman por la contaminación de iones cloruro procedentes del medio ambiente, especialmente cuando los bronce han sido enterrados o expuestos en medios marinos. (Calvo, 1997: 44)

El tiempo de formación de una pátina depende de la velocidad de corrosión del metal, la cual está influida por factores ambientales y de localización geográfica. Esta velocidad se ha incrementado en los últimos años, y estudios realizados muestran que a medida que el tiempo real transcurre, el tiempo para desarrollar una pátina disminuye. (Rojas Ramírez, 2000: 45)

Algunos programas de campo de exposición de cobre en atmósferas específicas han arrojado resultados de que en los primeros años de exposición las velocidades son muy altas y después de 10 años éstas decrecen hasta el punto de ser casi despreciables. Algunos valores de velocidades de corrosión en determinados ambientes son: (Rojas Ramírez, 2000: 46)

Atmósfera Rural	0.5 $\mu\text{m año}^{-1}$
Atmósfera Marina	1.0 $\mu\text{m año}^{-1}$
Atmósfera Urbana	1 – 2 $\mu\text{m año}^{-1}$
Atmósfera Industrial	2.5 $\mu\text{m año}^{-1}$

Dentro de los parámetros climáticos, la humedad juega un muy importante papel, especialmente en la presencia de especies corrosivas. Algunos productos de corrosión que atraen vapor de agua, se vuelven solubles por arriba de una humedad crítica dependiendo de los tipos de sales que sean. Por otro lado, los contaminantes atmosféricos son transportados principalmente por dos medios, por procesos húmedos y por procesos secos con lo que la humedad, las precipitaciones y los vientos son parámetros importantes que definen la naturaleza del electrolito en la intercara metálica (Fonseca et al, 2003).

El tiempo total de humectación y la composición de la capa de agua en la superficie metálica así como la temperatura y la duración de la acción sobre el metal determinan los efectos corrosivos (Mendonza y Corvo, 1999: 75). De igual manera se ha encontrado que se necesita suficiente cantidad de lluvia para que se puedan transportar los productos de corrosión solubles de la superficie así como de que el tiempo de contacto es determinado por la intensidad de precipitación. Las capas altamente porosas y con muchos defectos facilitan la entrada y permanencia de especies corrosivas en la propia capa (He et al, 2001: 127).

1.4.5.2. Tipos de Pátinas

Pátinas Naturales

Las pátinas de cobre son compuestos químicos de complejas estructuras químicas y metalúrgicas. Sus componentes no reflejan directamente la composición de la atmósfera, pero ésta les ayuda a poseer una estructura cristalina, cierta solubilidad, reactividades químicas y velocidad de formación características.

Las pátinas naturales no tienen una apariencia lisa ni uniforme debido a que son muy heterogéneas y la superficie formada tiene una alta porosidad que demuestra la facilidad de absorción de significativas cantidades de agua.

Las pátinas de cobre típicamente consisten en dos capas distintas: una capa interna continua de 5 a 10 μm esencialmente compuesta de cuprita (Cu_2O) y una capa externa porosa de 5 a 40 μm de sulfato básico de cobre, brocantita [$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$] o de cloruro básico de cobre, atacamita [$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$]. Las pátinas de brocantita son las más comunes mientras que las de atacamita se encuentran principalmente en las pátinas marinas (Fitzgerald et al, 1998: 2030).

Las piezas de aleaciones base cobre completamente limpias que se exponen a la atmósfera se transforman progresivamente de un color rosa salmón a un café oscuro que finalmente llegan hasta un verde estéticamente agradable. La capa consiste en productos de corrosión formados y retenidos en la superficie de la aleación. Los compuestos de la pátina se producen por reacciones químicas con elementos traza de la atmósfera, particularmente sulfatos y cloruros. El tiempo de transformación del metal limpio para obtener el color verde de la pátina puede variar desde 6 hasta 50 años. (Franey y Davies, 1987: 659).

En medios ambientes menos contaminados que presentan largos periodos de tiempo secos, es muy común que los elementos metálicos base cobre permanezcan en una etapa de color negro por 80 ó 90 años sin que se les forme pátinas verdes (Fitzgerald et al, 1998: 2029).

Pátinas Artificiales

En los últimos tiempos, se ha generado una gran importancia en producir pátinas artificiales en cobre y sus aleaciones debido a una gran habilidad del metal para reaccionar en contra de agentes atmosféricos, dando como resultado diferentes productos de corrosión coloreados de aspecto muy agradable. Las pátinas consisten de cloruros, sulfatos, óxidos e hidróxidos que se consolidan con la exposición del tiempo protegiendo al metal de una posterior corrosión.

La creciente contaminación que se tiene en la actualidad, expone una necesidad de controlar los procesos de patinado que originalmente se le había dejado a la naturaleza. El efecto de los contaminantes produce ataques afectando la distribución, morfología y profundidad, promoviendo el desarrollo de heterogéneos y abundantes productos de corrosión con diferentes texturas y colores (Rosales et al, 1999: 626).

El patinado es un proceso de coloreado o cambio de apariencia a nivel superficial de un metal o aleación inducido de manera artificial. La pátina es el resultado de un proceso de corrosión o de otras técnicas como la electrodeposición de otro metal.

El patinado artificial tiene como principal objetivo la protección y el embellecimiento de objetos escultóricos y arquitectónicos. Los principales métodos de patinado artificial llegan a ser muy precisos en la obtención de productos como los que se consiguen en los casos típicos de las pátinas naturales.

Existen tres métodos fundamentales para producir una pátina sobre metales y son: (Rojas Ramírez, 2000: 57)

1. **Método en caliente**, que consiste en la aplicación de compuestos químicos a una superficie calentada.
2. **Método en frío**, que se basa en la aplicación de compuestos químicos en una superficie fría ya sea por aplicación local o por inmersión.
3. **Método en cámara**, que reside en la exposición de una pieza en una atmósfera cargada de vapores químicos dentro de una cámara sellada.

A partir de investigaciones sobre la naturaleza química y estado físico de las pátinas, se han podido generar tres criterios para distinguir pátinas formadas por procesos naturales aunque el hecho de no presentarse dichas características no se indica que la pátina haya sido inducida artificialmente. Los criterios son: (Rojas Ramírez, 2000: 47)

1. La presencia de un grosor de cuprita al núcleo del metal residual revela que la pátina es natural.
2. La presencia de corrosión intergranular pronunciada indica que la pátina es natural.
3. La presencia de una estructura periódica con bandas en los productos de corrosión muestra que la pátina es natural.

Ejemplos de Formulaciones Utilizadas en Procesos de Patinado

En ocasiones es necesario obtener pátinas con un color en especial, por lo que generalmente se han seguido los siguientes procedimientos: (Saavedra Méndez, 1945: 303)

Pátina Antigua del Bronce

1. Se pasa varias veces por la superficie del bronce una solución compuesta por:

Cloruro de amonio	1 parte
Carbonato de Potasio	3 partes
Sal Marina	6 partes
Amoniaco	12 partes
Nitrato de Cobre	8 partes

El color es al principio crudo y desigual, pero luego se uniforma y embellece paulatinamente.

2. Se obtiene un magnífico color azul verdoso, empleando únicamente amoniaco concentrado, con el cual se refriega el bronce.

3. Se lava bien el objeto y luego se lo suspende dentro de un recipiente lleno de dióxido de carbono. En el fondo del recipiente se coloca una pequeña cantidad de solución de sal marina, cuidando de que el bronce no entre en contacto con ella. Antes de colocar el bronce dentro del recipiente, se lo moja con agua y vinagre, en partes iguales. Se cierra el recipiente herméticamente y se deja reposar durante tres o cuatro semanas. Esta pátina es muy resistente hasta para los bronce expuestos al aire libre.

1.4.6. Técnicas de Caracterización Metalúrgica

1.4.6.1. Espectrometría de Absorción Atómica

El uso de diversas técnicas analíticas es común en los estudios de distintos materiales para determinar su composición química. Generalmente se desean conocer los elementos químicos presentes para obtener información de gran utilidad en el campo de la conservación y la arqueología. La Espectroscopia de Absorción Atómica es uno de los métodos empleados para este fin, ya que es una poderosa herramienta analítica que ofrece resultados cuantitativos y cualitativos.

La espectroscopia de absorción atómica (AAS) se basa en el principio que los átomos libres en estado fundamental pueden absorber la luz a una cierta longitud de onda. La absorción es específica, por lo que cada elemento absorbe a longitudes de onda únicas. AAS es una técnica analítica aplicable al análisis de trazas de elementos metálicos en minerales, muestras biológicas, metalúrgicas, farmacéuticas, aguas, alimentos y de medio ambiente

Procedimiento

La cantidad de material necesaria para el análisis varía en peso de 10 mg. a 1g. dependiendo de las concentraciones de los elementos a analizar. Normalmente se utiliza agua regia para disolver a los metales, mientras que en el caso de materiales no metálicos las muestras en polvo pueden ser disueltas en una mezcla de ácido fluorhídrico y ácido perclórico. (Hernández y González, 2002: 142) La solución a analizar es aspirada para formar un fino spray que se lleva hasta una flama (aire/acetileno, óxido nitroso/acetileno, etc), donde la solución es eficazmente atomizada. Para el análisis cuantitativo, primeramente se realiza una calibración con determinadas soluciones de cantidades conocidas de los elementos a analizar. Para realizar la curva de calibración es necesario que entre exista una relación lineal entre la concentración y la absorbancia. (Mann et al, 1974: 371)

Instrumental

La fuente más común que proporciona la luz que absorben los átomos para las mediciones, es la lámpara de cátodo hueco. Consiste en un cilindro de vidrio cerrado, relleno con un gas inerte (Ar, Ne). En su interior se ubica el cátodo fabricado del elemento que se analizará y un ánodo de tungsteno, el área por donde sale la luz que emite el cátodo es de cuarzo. (Skoog et al, 1997: 622)

Muestra

Se necesita calor para gasificar la muestra. El calor se genera desde una llama u horno de grafito. AAS por llama puede solamente analizar soluciones, mientras que AAS con horno puede analizar soluciones, hidrogeles y muestras sólidas. Un atomizador de llama consiste en un nebulizador el cual transforma la muestra en un aerosol que alimenta el quemador

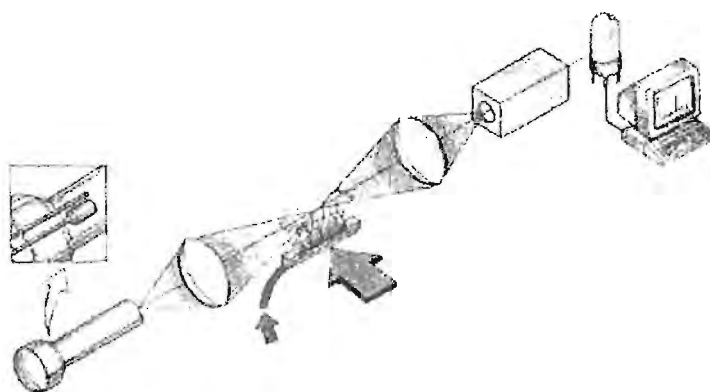


Fig. 1.4.5. Instrumentación de la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica.

Un atomizador electrotérmico brinda alta sensibilidad porque atomiza el 100% de la muestra. La atomización ocurre en un horno cilíndrico de grafito abierto de ambos lados y con un hueco central para la introducción de muestras. Se utilizan dos corrientes de gas inerte con presión positiva que evitan que el aire entre en el horno y permiten extraer los vapores generados por la combustión de la muestra. El gas mayormente usado es el argón. (Robinson y Robinson, 2000: 345)

Detector

Un fotomultiplicador convierte la luz en señales eléctricas.

Filtro especial

El monocromador cumple la función de aislar las líneas espectrales no deseadas, de la longitud de onda seleccionada para el análisis.

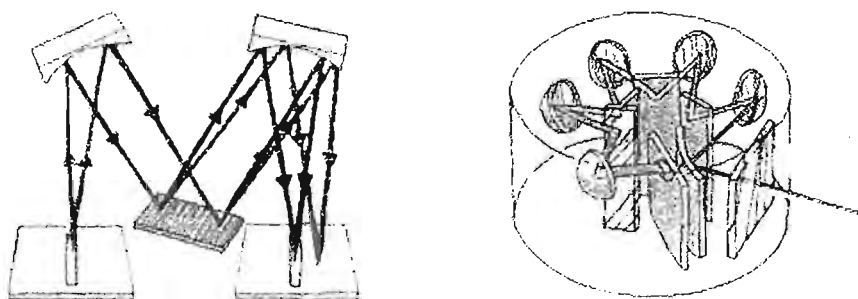


Fig. 1.4.6. Esquemas de fotomultiplicador y monocromador.

Ventajas y limitaciones

El rango de concentración óptimo para un elemento determinado en la solución usando espectroscopia de absorción atómica es típicamente 1-10 ppm (1 g/ml de sol.). La concentración límite para el análisis dependerá principalmente de la cantidad de muestra disponible.

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

Sin embargo, la aplicación de la espectroscopia de absorción atómica es ampliamente utilizada en el estudio de artefactos históricos y arqueológicos. En el análisis de materiales metálicos no ferrosos (especialmente aleaciones base cobre), ayuda al entendimiento del desarrollo de la metalurgia del cobre y bronce y de técnicas de fundición en épocas pasadas. También puede utilizarse para el análisis elemental de artefactos de pedernal. El análisis químico elemental de artefactos de cerámicas tiene gran utilidad ya que puede ayudar a:

- Conocer fuente y origen de las arcillas.
- Determinar los orígenes de objetos de cerámica que fueron adquiridos a través de comercio, lo cual implica conocer las tendencias económicas y políticas.
- Encontrar diferencias químicas entre objetos originales y copias de los objetos

Este tipo de resultados ayuda a fundamentar conceptos teóricos concernientes a la difusión de características o rasgos artísticos y culturales. De igual manera, el uso de la técnica de absorción atómica hace posible determinar elementos que se encuentran en los suelos en cantidades de ppm (1 mg/Kg de muestra) que por otros métodos analíticos no podrían determinarse. Este método de análisis se aplica para la caracterización de suelos. Con este método se puede determinar la composición en suelos. Se puede realizar la identificación de las diversas piedras, determinación de elementos traza de la cantera y muestras de material de construcción, usando espectroscopia de absorción atómica.

En México, esta técnica ha sido ampliamente utilizada para analizar cerámica maya en el estudio de los elementos mayoritarios, minoritarios y elementos traza con el objetivo de establecer la procedencia de la cerámica en cuestión, así como para determinar la composición elemental de instrumentos metálicos de origen prehispánico. Sin embargo, cabe mencionar que como todas las técnicas analíticas no debe utilizarse de manera aislada sino de manera complementaria ya que junto con el empleo de otras técnicas se podrán obtener resultados completos y satisfactorios en la caracterización química de un artefacto arqueológico.

1.4.6.2. Microscopía Electrónica de Barrido

Fundamentos de la técnica

Un microscopio electrónico de barrido acoplado a un analizador de rayos X por dispersión de energías es un sistema analítico diseñado para la visualización y el análisis de muestras microscópicas o de características microscópicas de las muestras. No obstante, los aumentos mínimos del microscopio de aproximadamente 10x, permiten una visualización y análisis denominados macroscópicos ya que en este caso se trata de una zona de la superficie de la muestra de varios mm^2 .

La preparación de muestras es generalmente sencilla. Los requisitos indispensables que se deben cumplir son: ausencia de líquidos, es decir, la muestra tiene que estar seca y además debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales pero no así en otro tipo de materiales, por lo que para hacer a la muestra conductora se le recubre de una capa de algún material conductor como el carbón o el oro. Este recubrimiento que se deposita en la muestra debe ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica y suficientemente delgado para que no enmascare o tape las características superficiales de interés.

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra.

En la figura 1.4.6.2.1. se muestran algunas de las señales que se utilizan en diferentes técnicas. No suele ser habitual que un mismo microscopio esté equipado con los detectores necesarios para utilizar todas estas señales. Generalmente, los equipos disponen de tres detectores, que son el de electrones secundarios, el de retrodispersados y el de rayos X. La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de retrodispersados una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio, y la señal de rayos X espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos en la muestra. Estas tres señales y su utilización se explican con más detalle en los siguientes apartados.

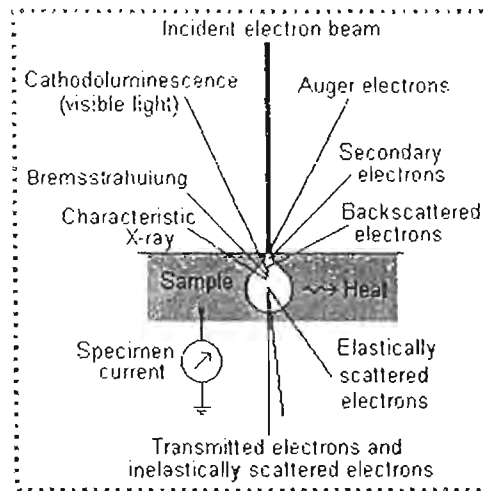


Fig. 1.4.7. Señales provocadas en la muestra a partir de la incidencia de un haz de electrones.

Interacción del haz de electrones con la materia

Cuando un haz de electrones e , de suficiente energía, interacciona con la materia se producen diferentes señales que recogidas con detectores adecuados proporcionan información acerca de la zona de interacción de dicho haz con los átomos.

En la figura 1.4.7. se observa el bombardeo de un haz de electrones e sobre una muestra representada por una red de dos tipos de átomos, y tres señales: e_1 , e_2 y RX .

e_1 son los electrones del haz primario e que rebotan en la muestra. Proporcionan información acerca del número atómico medio de la zona bombardeada. Se denominan electrones retrodispersados.

e_2 son los electrones arrancados a los átomos de la muestra por la acción del bombardeo de electrones del haz primario. Proporcionan información acerca de la topografía superficial. Es la señal con la que comúnmente se obtiene una imagen de la muestra. Se denominan electrones secundarios.

RX son los rayos X, característicos del átomo que los ha producido. Proporcionan información química elemental de la zona de la muestra de la que proceden. Con esta señal se obtienen los análisis químicos cualitativos y cuantitativos de la composición de la muestra.

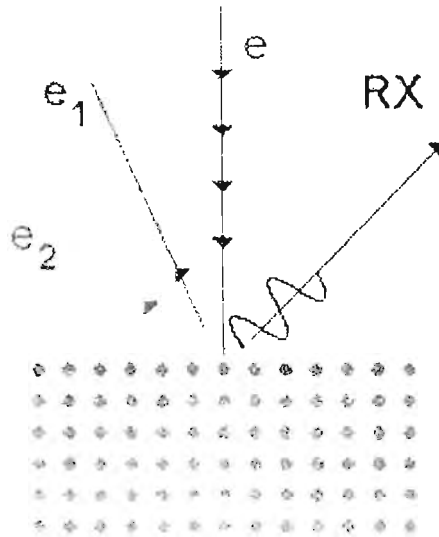


Fig. 1.4.8. Bombardeo del haz de electrones sobre una muestra.

El proceso físico mediante el cual se produce las tres señales anteriores, en un átomo de la muestra, es el siguiente:

Un electrón **1** del haz primario choca con un electrón **2** de una capa interna del átomo y expulsa a éste de dicho átomo. El átomo queda entonces en un estado excitado ya que el electrón **2** deja una vacante en el nivel energético del que procede.

El átomo, para volver a su estado fundamental, de mínima energía, desplaza un electrón **3** de un orbital más energético a la vacante dejada por el electrón **2**. Para que tenga lugar este proceso, el electrón **3** se tiene que liberar de una cierta cantidad de energía, igual a la diferencia de los dos niveles energéticos involucrados en el proceso. Esta energía la libera en forma de rayos X (**RX**).

La vacante dejada por el electrón **3** será posteriormente ocupada por otro electrón de otro nivel más energético, produciéndose otro fotón de **RX**, y así sucesivamente.

El electrón **2** arrancado del átomo es lo que se denominó en el gráfico anterior un electrón secundario y el electrón **1** que procede del haz primario, un electrón retrodispersado.

Electrones Secundarios

La señal de electrones secundarios es la que se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra. Es la señal que proporciona una imagen más real de la superficie que se está estudiando. Se les da el nombre de secundarios a los electrones que pertenecen a la propia muestra para distinguirlos de los primarios o procedentes del haz de electrones incidente, con el que se bombardea. En realidad, cuando se captan electrones no se puede distinguir si un determinado electrón pertenece al propio material o procede del haz de electrones primario y ha sido retrodispersado por la muestra. Ante esta imposibilidad de distinguirlos, en la práctica, se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV (electronvoltios), y un electrón retrodispersado el que lo hace con una energía mayor. (Pasten y Bañuelos, 1994: 10)

La figura 1.4.9. corresponde al espectro de emisión de electrones de una muestra al ser excitada por el bombardeo de un haz primario de energía E_0 . El eje vertical es la cantidad de electrones emitidos y el horizontal la energía de estos electrones detectados que puede llegar hasta la energía del haz incidente en los electrones retrodispersados elásticamente, es decir, que no han perdido energía en su interacción con la muestra.

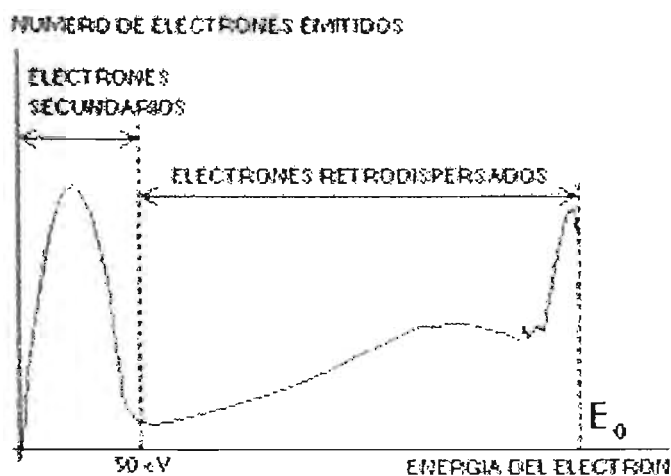


Fig. 1.4.9. Espectro de emisión de electrones.

Electrones Retrodispersados

Se admite que la señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV (electronvoltios). Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones. Por supuesto, al igual que en el caso de la señal de electrones secundarios, es imposible saber si un electrón procede de la propia muestra o del haz de electrones incidente. No obstante, debido a que en las interacciones electrón-electrón la transferencia de energía es pequeña, es adecuado convenir que los electrones retrodispersados son aquellos de energía superiores a 50 eV. (Idem, 13)

La profundidad, con respecto a la superficie de la muestra, de la que proceden los retrodispersados es sensiblemente mayor que la de electrones secundarios. Esta profundidad viene a ser alrededor de 0.3 veces la profundidad de penetración del haz incidente, que depende de la energía del haz y del número atómico (Z) medio de la zona de interacción. Esta profundidad puede ser del orden de centenas de nanómetros. Es decir, la señal de retrodispersados no solo procede de las inmediaciones de la superficie sino también de bastantes capas atómicas por debajo de ella.

La intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad). Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor Z se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico. Ésta es la aplicación principal de la señal de retrodispersados.

Microanálisis de Rayos X por Dispersión de Energías

Literalmente, microanálisis, es el análisis de muestras muy pequeñas o de características muy pequeñas de las muestras por medio de cualquier técnica. No obstante, históricamente, el término tiene un significado más concreto. Cuando sobre una muestra inciden electrones de energía apropiada se producen rayos X (RX), cuya energía y abundancia relativa dependen de su composición. Este fenómeno se usa para analizar el contenido elemental de microvolúmenes (en un rango general de una a cientos de micras cúbicas) y es lo que se conoce normalmente como microanálisis. Esta técnica es prácticamente no destructiva, en la mayoría de los casos, y la preparación de muestras es mínima. Existen dos tipos de microanálisis de RX:

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

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

En el último tipo, los límites de detección se sitúan por debajo del 0.1% en los casos más favorables (elementos pesados en matrices ligeras), y son menores de 1% normalmente.

Análisis

La adquisición de un espectro de RX consiste en recoger durante un determinado tiempo, normalmente del orden de minutos, los fotones de RX que proceden de la muestra, clasificándolos según su energía.

En la figura 1.4.10. se presenta un espectro de dispersión de energías se presenta usualmente como un histograma en donde el eje horizontal son unidades de energía, en Kiloelectronvoltios (KeV), en este caso de 0.00 a 10.240, y el eje vertical número de cuentas o intensidad, en este caso 65536 cuentas la altura total de la escala, que se va autoajustando a medida que crece el número de cuentas de la energía del pico más alto.

El espectro de la figura corresponde a un acero inoxidable de composición: Si = 0.4%; Cr = 18%; Ni = 8%; Fe = resto, calculada por microanálisis, aunque corresponde a un patrón que tiene certificados otros elementos tales como Mo, S, P, etc, que no aparecen en el espectro por estar por debajo de los límites de detección de este sistema.

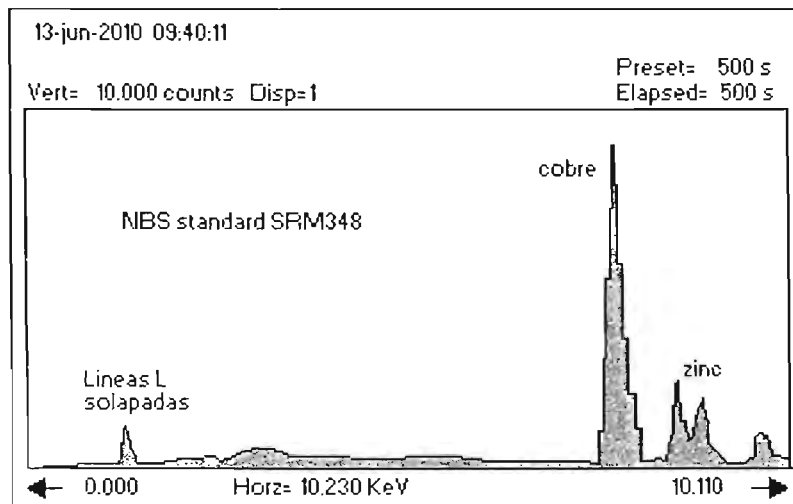


Fig. 1.4.10. Espectro de dispersión de energías.

La energía de las diferentes líneas tiene un valor determinado, por ejemplo, la línea alfa del Fe corresponde a 6.403 KeV. Las cuentas que forman el resto del pico a uno y otro lado de la energía teórica de la línea corresponden a variaciones aleatorias en la cantidad de carga que los RX generan en el detector y al ruido que el circuito electrónico introduce en la señal. La anchura de los picos a mitad de su altura da una indicación de la resolución del detector que será tanto mejor cuanto menor sea esta anchura. La multitud de pequeños picos por encima de todo el espectro representan fluctuaciones estadísticas. Finalmente, todas estas características están superpuestas a un ruido de fondo que decae lentamente de izquierda a derecha.

Por último, una vez adquirido el espectro, con la ayuda de patrones o sin ellos y mediante el software adecuado se puede realizar de forma automática el análisis cualitativo, es decir, la identificación de picos y el análisis cuantitativo o cálculo de la concentración de los diferentes elementos.

Perfiles de Concentración y Mapas de RX

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

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

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

Preparación de Muestras

Una de las grandes ventajas del Microscopio Electrónico de Barrido es el hecho de que la mayor parte de las muestras se pueden examinar sin apenas preparación. No obstante, en algunos casos, sobre todo en material biológico, la preparación es algo más complicada. El espesor de la muestra no es un inconveniente como en el caso de la microscopía por transmisión, así, se pueden examinar muestras masivas con la única limitación de su posible acoplamiento en la platina portamuestras.

Como norma general se puede decir que las muestras no deben contener líquidos y además su superficie debe ser conductora de la corriente eléctrica. Cada tipo de muestra y cada tipo de análisis que se vaya a realizar requiere un tratamiento específico, así puede ser necesario el desengrasado, pulido de la muestra, ataque químico, etc. Las siguientes dos técnicas son muy importantes para proporcionar una superficie conductora a la muestra, las cuales son:

Técnica de recubrimiento con oro

Prácticamente todas las muestras no conductoras examinadas en un microscopio electrónico de barrido necesitan recubrirse con una película de un material conductor. Este recubrimiento es necesario para eliminar o reducir la carga eléctrica que se crea rápidamente en la superficie de una muestra no conductora cuando se barre con un haz de electrones de alta energía. Cuando el propósito del análisis de una muestra no incluye la obtención de un espectro de RX, un elemento que se utiliza frecuentemente para recubrir la superficie es el oro.

Para recubrir con oro se utiliza un instrumento conocido como "sputtering" que consiste en una fuente de alimentación en corriente continua regulable de 1 a 3 KV conectada por una parte a una tarjeta de oro u oro-paladio y por otra parte al portamuestras. El conjunto va acoplado a una bomba de vacío. La introducción de un gas tal como el argón en la campana de vacío provoca que los átomos de argón impacten en la tarjeta de oro y se desprendan átomos de dicha tarjeta que son atraídos hacia la muestra en la cual quedan depositados proporcionando un espesor de recubrimiento que depende del tiempo de exposición.

Técnica de recubrimiento con carbono

La técnica de recubrimiento con oro imposibilita, en la mayoría de los casos, la obtención de un espectro de RX de elementos. La película de oro superficial absorbe la mayoría de los RX procedentes de la propia muestra, que intentan emerger a través de la superficie. Por tanto, en el caso de precisarse un análisis elemental en una muestra no conductora es necesario recubrir la superficie de un elemento lo más transparente posible a los RX. Este elemento es el carbono.

Los metalizadores de carbono consisten en dos electrodos conectados a una fuente de corriente alterna de bajo voltaje y alta intensidad entre los que se intercala una barra de carbono terminada en una punta afilada. Al pasar la corriente, la punta de la barra se va evaporando, de forma que rocía la muestra con una fina capa de carbono. La punta va acoplada a un muelle que la mantiene en todo momento en contacto con el otro electrodo. Todo el conjunto está encerrado en vacío con el fin de facilitar la deposición de la película de carbono sobre la muestra.

1.4.6.3. Difracción de Rayos X

Interacción de los Rayos X con la Materia

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas emitidas por el átomo y originadas cuando un electrón orbital pasa de un orbital a otro reduciendo su energía. En el espectro electromagnético, los rayos X duros (de alta energía), se sitúan alrededor de una longitud de onda de 1 Angstrom en el vacío (para el Cu es, en media, de 1.5418, y para el Mo 0.7107 Angstrom), mientras que la luz visible se sitúa en el rango que va desde 4000 a 7000 Angstrom. (Warren, 1969: 253)

Los rayos X interactúan con la materia a través de los electrones que la forman y que a su vez se mueven a velocidades mucho menores que la de la luz. Cuando la radiación electromagnética X alcanza un electrón cargado, éste último se convierte en fuente de radiación electromagnética secundaria dispersada.

Los intercambios de energía y momento que se producen pueden dar lugar a la expulsión de un electrón fuera del átomo, seguido de la ocupación del nivel de este electrón por electrones de niveles superiores. Los distintos tipos de interacciones dan lugar a diferentes procesos en el material como pueden ser: *refracción, absorción, fluorescencia, dispersión Rayleigh, dispersión Compton, polarización, difracción, reflexión.*

Dispersión por una Red Monoatómica: Difracción

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

incidir un haz de rayos X a regularidad de espacios entre los átomos del cristal y éstos difractan (reflectan) los rayos X en un arreglo ordenado. (Braun, 1987, 578)

Ley de Bragg

En 1912 W. L. Bragg dio la primera interpretación matemática de las posiciones de los puntos en un patrón de difracción de rayos X de un cristal. Para obtener la ley de difracción, al cristal se le puede representar por una familia de planos perpendiculares a su distancia interplanar d paralelos entre sí. En este modelo, un haz de rayos X (con longitud de onda λ) incide sobre los planos de reflexión en un ángulo θ . El haz es dispersado por reflexión de los planos con el mismo ángulo θ . Se asume que la distancia del punto de observación a la muestra es muy grande en comparación a d , así el camino de haz dispersado es esencialmente paralelo y como se tiene un gran número de planos, únicamente se observa interferencia constructiva cuando las ondas reflejadas están perfectamente en fase (picos alineados con picos, nodos con nodos y valles con valles). (Van Holde et al, 1998)

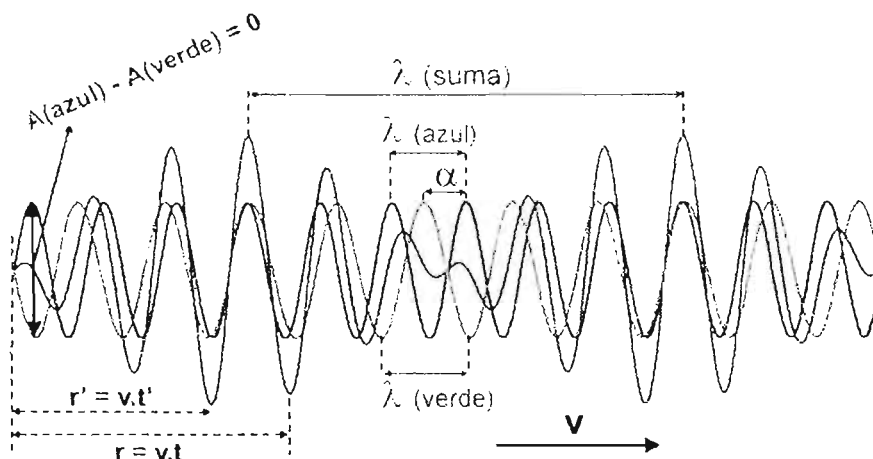


Fig. 1.4.11. Interferencias constructivas y destructivas de las ondas.

Esto sólo ocurre cuando la diferencia entre la longitud de trayectoria del haz incidente y la del haz reflejado de cada plano, $PQ + QD$, es igual a un múltiplo entero de n la longitud de onda de los rayos X incidentes.

$$PQ + QD = 2QD = n\lambda$$

Dado que $PQ = QD$

Por relación trigonométrica, se puede relacionar la diferencia de trayectoria con la distancia de separación de los planos de reflexión,

$$QD = d \sin \theta$$

Sustituyendo, se obtiene la Ley de Difracción de Bragg.

$$2 d \sin \theta = n\lambda$$

o bien

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

haciendo $d_{hkl} = d / n$, donde d_{hkl} es en general un submúltiplo entero de la distancia entre planos d . Los índices hkl so una notación para indicar la orientación de los planos en el espacio. La última expresión permite conocer el ángulo de difracción θ , en términos de la longitud de onda y de la distancia d_{hkl} de la familia de planos.

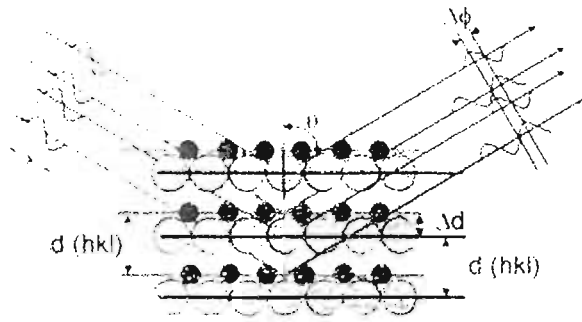


Fig. 1.4.12. Difracción de luz al incidir sobre los planos de átomos.

En la figura se puede observar porque a los haces difractados se les acostumbra llamar “reflexiones” y porque el ángulo entre el haz incidente y el difractado es 2θ (es decir, debido a la construcción geométrica).

La difracción de rayos X es una técnica que se emplea en la identificación y análisis de sustancias cristalinas. Con ella se pueden resolver estructuras de productos orgánicos e inorgánicos, ya sea compuestos naturales complejos como los esteroides, antibióticos o proteínas o minerales y productos de corrosión. (Swing, 1985: 200)

Los métodos de difracción de rayos X también pueden aplicarse a sustancias cristalinas pulverizadas (Método de Polvos). En este caso, la difracción de rayos X resulta ser una técnica sumamente práctica para la identificación cualitativa y cuantitativa de compuestos cristalinos dado que cada fase cristalina posee un conjunto de d_{hkl} que la caracteriza. (Sands, 1978: 151)

1.4.7. Técnicas de Caracterización Electroquímica

1.4.7.1. Ruido Electroquímico

Ruido Electroquímico (*Electrochemical Noise EN*) es un término general para las fluctuaciones que se presentan en la corriente o potencial cuando ocurre un proceso electroquímico. Aunque el tratamiento teórico del fenómeno es incompleto, existen muchas aplicaciones útiles tanto en estudios científicos como en aplicaciones prácticas de ingeniería. Sus aplicaciones han sido especialmente dirigidas al seguimiento de la corrosión, en particular en fenómenos de tipo localizado, los cuales pueden ser difíciles de monitorear con otras técnicas. La técnica de ruido electroquímico y la información que ésta puede proveer en procesos de corrosión ha recibido considerable atención en los últimos años y muchos grupos dedicados al estudio de este fenómeno la están usando como una técnica electroquímica estándar en los laboratorios. (Uruchurtu y Malo en Genescá, 2002: 93)

Durante una reacción de corrosión espontáneamente se generan oscilaciones del potencial y/o de la corriente. Dichas variaciones pueden ser medidas utilizando instrumentación digital y bajo condiciones de corrosión libre o polarizada, siendo la primera mejor para el seguimiento del fenómeno y la segunda para el estudio del proceso mismo de corrosión. Al medir el ruido electroquímico en un circuito abierto, el sistema no es afectado por ninguna perturbación externa de voltaje, por lo que no se inducen otros efectos corrosivos y se pueden observar los cambios naturales de potencial y corriente originados por los procesos de corrosión. De esta manera se presenta una ventaja significativa al poderse aplicar a estructuras reales. (Idem: 98)

El área de corrosión se ha visto beneficiada con el uso de esta técnica, ya que se ha aplicado en el estudio de varios tipos de corrosión: corrosión uniforme, corrosión por picaduras, corrosión galvánica, pasividad, en la evaluación de inhibidores de corrosión (utilizando recubrimientos), bajo condiciones hidrodinámicas, así como en el seguimiento de la corrosión en plantas industriales.

Los instrumentos requeridos para realizar las mediciones son razonablemente simples: dos electrodos nominalmente idénticos y un electrodo de referencia o un tercer electrodo nominalmente idéntico acoplados a través de una resistencia cero. Las lecturas de corriente o potencial contra tiempo se conocen como Series de Tiempo.

Terminología utilizada en la Técnica de Ruido Electroquímico

Ruido de Potencial:

Fluctuación en el potencial de un electrodo con respecto a un electrodo de referencia a través del tiempo.

Ruido de Corriente:

Fluctuación en la corriente de un electrodo o entre dos electrodos nominalmente idénticos a través del tiempo.

Resistencia de Ruido:

Resistencia comparable al valor de R_p pero estimada desde los parámetros de ruido electroquímico. Si se mide el ruido en potencial y corriente, y se divide la desviación estándar del potencial entre la desviación estándar de la corriente se obtiene un valor con unidades de resistencia, que se conoce como resistencia de ruido **R_n** , valor muy similar y comparable con la **R_p** obtenida por los métodos convencionales.

Medición de Ruido Electroquímico

Esencialmente existen dos maneras de medir el ruido electroquímico:

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

El ruido de corriente entre dos electrodos idénticos se puede medir mientras al mismo tiempo se registra el ruido de potencial entre el par de electrodos con respecto a un electrodo de referencia bajo en ruido o a un tercer electrodo idéntico. Esta técnica ofrece interesantes posibilidades en el análisis de los resultados, y es probablemente el mejor procedimiento para monitorear el fenómeno de la corrosión. Los registros simultáneos de potencial y corriente proporcionan información de los cambios espontáneos existentes entre el electrodo y la cinética de corrosión del sistema. (Uruchurtu y Malo en Genescá, 2002: 93)

Interpretación de la respuesta de Ruido Electroquímico

La aceptación de que el Ruido Electroquímico contiene información útil acerca de un proceso electroquímico es muy generalizada, pero no existe consenso alguno acerca de la mejor manera de extraer la información. Esto se debe hasta cierto punto porque el mejor método varía de acuerdo con el tipo de proceso que está siendo estudiado. Dependiendo del análisis que se lleve a cabo, la información obtenida puede ser desde la velocidad de corrosión hasta la dinámica involucrada. (Idem: 101)

Los valores obtenidos pueden ser tratados con métodos estadísticos de análisis, desde los más simples hasta los más complicados, que incluyen análisis no lineales que contemplan la Teoría del Caos; así como mediante análisis espectrales en los cuales se realizan diversas modificaciones mediante la transformada de Fourier, para obtener así una serie de gráficas que transformen la señal de ruido electroquímico del dominio del tiempo al de la frecuencia.

Examen visual de las Series de Tiempo.

Este es un método muy efectivo para detectar determinada información, como la generada durante la iniciación de picaduras o de corrosión por tensión. También es posible observar claras señales periódicas que pueden ser originadas durante la corrosión por picaduras y donde se puede estimar la desviación estándar de la señal, simplemente midiendo el “*ancho*” de la señal. Se recomienda que el examen visual de las series de tiempo sea siempre la primera parte del proceso de análisis de datos.

Análisis de Fourier.

Distintos procedimientos estadísticos se han utilizado para analizar series de tiempo de ruido electroquímico. La más simple aproximación y una de las cuales parece ser efectiva para seguimiento de la corrosión es determinar la *Desviación Estándar* de las series de tiempo. Los siguientes parámetros también son usados en el análisis estadístico de las señales de Ruido Electroquímico.

Media

Es el promedio de los valores de las series de tiempo del potencial y de la corriente.

La media del potencial es el promedio del potencial de corrosión. Generalmente no se considera que forme parte en las mediciones de ruido, aunque forma parte de algunos parámetros usados para corrosión localizada.

La media de la corriente usualmente se espera que sea casi cero cuando las mediciones de la corriente son entre dos electrodos nominalmente idénticos.

Varianza

Es la medida del promedio de la energía de ac en la señal y tiene unidades de V^2 o A^2 y usualmente es referida como energía de ruido.

De manera general se espera que la varianza de la corriente aumente conforme la velocidad de corrosión del proceso se incrementa. Caso contrario al potencial donde se espera que disminuya al aumentar la velocidad de corrosión.

Desviación Estándar

Es simplemente la raíz cuadrada de la varianza. Ésta es un poco más intuitiva que la varianza y se relaciona con el ancho de la banda en la serie de tiempo.

Coefficiente de Variación

Es la desviación estándar dividida entre la media y es la medida del nivel de ruido de la señal comparada con su valor medio.

Índice de Localización

Es la desviación estándar del ruido de la corriente dividida por la raíz cuadrada media de la corriente (rms). Sus valores se encuentran entre 0 y 1. Se ha sugerido que el índice de localización (LI) puede ser utilizado para identificar el mecanismo del proceso de corrosión, así cuando los valores de LI son cercanos a 1 se asume que es corrosión localizada y cuando son cercanos a 0 corrosión uniforme.

Se puede obtener mayor información calculando la energía presente en la señal como función de la frecuencia. La gráfica de energía contra frecuencia se conoce como “*Espectro de Energía*” y el proceso realizado en la determinación de esta gráfica se conoce como “*Estimación Espectral*”. Si se divide esta energía entre el ancho de banda se obtiene lo que se conoce como “*Espectros de Densidad de Energía*” (PDS). Las unidades son V^2/Hz o A^2/Hz . No existe ningún método estándar para determinar el espectro de densidad de energía para una determinada serie. Existen muchas maneras de determinar este espectro pero dos son comúnmente usadas en los estudios de ruido electroquímico: Transformada Rápida de Fourier (Fast Fourier Transform FFT) y el Método de Máxima Entropía (Maximum Entropy Method).

Efecto del Área del Electrodo de Trabajo en las Mediciones

El área de la muestra es particularmente importante y no sólo por la razón de que la señal de corriente se incrementa conforme el área aumenta. Análisis teóricos indican que la energía del ruido de corriente es proporcional a la velocidad de corrosión (y al área de la muestra), mientras que la energía del ruido del potencial es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión y al área de la muestra.

1.4.7.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Para evaluar la velocidad de corrosión de bronce expuestos por periodos de tiempo largos y en medios que simulan las condiciones de la atmósfera, los resultados son más confiables cuando se obtienen por el método de pérdida de peso que cuando se obtienen por pruebas electroquímicas instantáneas debido a la formación de una capa pasivante en el material. (Mendoza García, 1992: 108)

Sin embargo, la aplicación de las medidas de impedancia (o de admitancia) eléctrica a los sistemas electroquímicos ha introducido una metodología de análisis diferente, que recurre a una excitación de tipo alterno (sinusoidal) y de baja amplitud. La obtención de las características de los sistemas se basa en el análisis de la respuesta (corriente alterna de baja amplitud) en función de la frecuencia de la señal alterna de excitación y no en función del potencial de electrodo, lo que conduce a la utilización de la espectroscopia de impedancia electroquímica.

Conceptos Básicos

La resistencia eléctrica es la propiedad de un elemento de los circuitos eléctricos a oponerse al flujo de una corriente eléctrica y la ley de Ohm la define en términos del potencial E y de la corriente I .

$$R = \frac{E}{I}$$

Dicha relación sólo es aplicable a los resistores ideales, los cuales poseen las siguientes características:

- Siguen la ley de Ohm en todos los niveles de corriente y potencial.
- El valor de la resistencia es independiente de la frecuencia.
- Las señales de corriente AC y el potencial a través de un resistor se encuentran en fase una con otra.

En este caso se utiliza corriente directa que puede ser vista como corriente alterna generada en el límite de la frecuencia cero. Ya en la realidad, los elementos de un circuito eléctrico presentan un comportamiento mucho más complejo con lo que se necesita definir conceptos más perfeccionados en relación a la resistencia.

La Impedancia, al igual que la resistencia, es la propiedad que presentan los elementos de circuitos eléctricos para oponerse al flujo de una corriente eléctrica, pero no se encuentra limitada por las características de los resistores ideales. En este caso, la magnitud de la resistencia (de elementos como capacitores e inductores) es dependiente de la frecuencia que tiene valores diferentes de cero.

$$Z = \frac{E}{I}$$

La técnica de impedancia electroquímica se describe de manera fácil en términos de una respuesta a una señal de entrada dependiente de la frecuencia. Cuando una onda de voltaje seno-coseno se aplica a un circuito compuesto sólo de un resistor, la corriente resultante es también una onda seno o coseno de la misma frecuencia, sin cambio en el ángulo de fase, pero con una amplitud que difiere por una cantidad determinada por un factor de proporcionalidad. Por otro lado, si el circuito consiste de capacitores e inductores, la corriente resultante difiere en amplitud y en tiempo, teniendo un ángulo de fase cambiante.

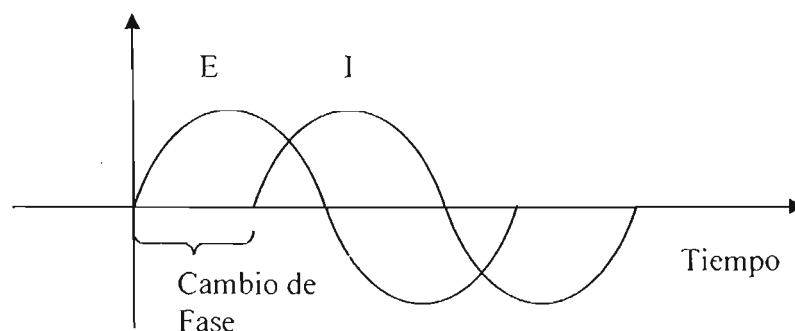


Fig. 1.4.13. Señal de corriente y voltaje senoidal AC.

Al utilizar esta técnica, se mide la respuesta de una celda electroquímica a la aplicación de una pequeña perturbación impuesta en potencial o en corriente mediante una señal de CA. Cuando se aplica un potencial sinusoidal, la respuesta es una corriente AC que contiene la frecuencia de excitación y sus armónicos. Esta señal en corriente se puede analizar como la suma de funciones sinusoidales en forma de serie de Fourier.

Debido a que el tamaño de la señal de excitación que oscila entre 1 y 10 mV, la respuesta del sistema es de tipo pseudo-lineal. En los sistemas lineales o pseudo-lineales, las respuestas en corriente a los potenciales sinusoidales son sinusoidales a la misma frecuencia, pero con diferente fase.

Al expresar la señal de excitación como una función del tiempo, se obtiene:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t)$$

donde $E(t)$ es el potencial al tiempo t

E_0 es la amplitud de la señal

y ω es la frecuencia radial

La relación entre la frecuencia radial ω (expresada en radianes por segundo) y la frecuencia f (expresada en Hertz), está dada por:

$$\omega = 2 \pi f$$

En un sistema lineal, la señal de respuesta de la corriente $I(t)$ está desfasada (ϕ) y presenta una amplitud diferente I_0 .

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \phi)$$

En relación con la Ley de Ohm, se obtiene:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)}$$

De esta manera la impedancia se expresa en términos de la magnitud Z_0 y un ángulo de fase ϕ .

El uso de senos y cosenos se considera incómodo matemáticamente, por lo que un método más conveniente para describir los circuitos en términos matemáticos es el análisis vectorial. La relación entre éste y los números imaginarios o complejos proporciona la base para el análisis de la EIS. Un potencial o corriente senoidal pueden ser representados como vectores que rotan:

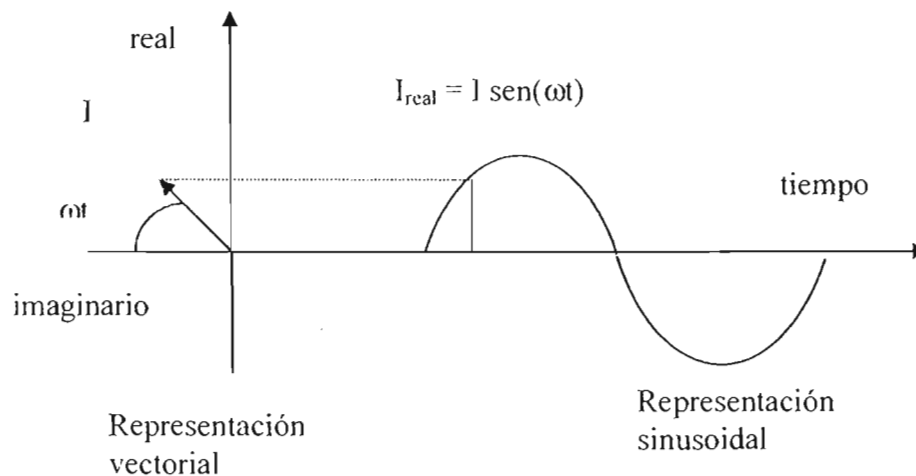


Fig. 1.4.14. Relación entre corriente senoidal AC y la representación vectorial de rotación.

El vector rota a una frecuencia angular constante ω (radianes / segundo = $2\pi f$) o f (Hz), donde la componente X define la corriente en fase siendo ésta la componente real del vector rotante. La corriente cambia o se defasa por 90° y por convención ese término es el componente imaginario del vector rotante.

Utilizando la relación de Euler: $\exp(j\phi) = \cos \phi + j \operatorname{sen} \phi$

la impedancia se puede expresar como una función compleja, donde el potencial y la corriente son:

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t)$$

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - j\phi)$$

Y la impedancia en términos de un número complejo es:

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos \phi + j \operatorname{sen} \phi)$$

La descripción matemática de las dos componentes (real e imaginaria) es:

$$\text{Corriente Real} = I_x = |I| \cos(\omega t)$$

$$\text{Corriente Imaginaria} = I_y = |I| \operatorname{sen}(\omega t)$$

$$|I|^2 = |I_x|^2 + |I_y|^2$$

El potencial se puede representar similarmente como un vector rotatorio con su propia amplitud E y la misma velocidad de rotación ω .

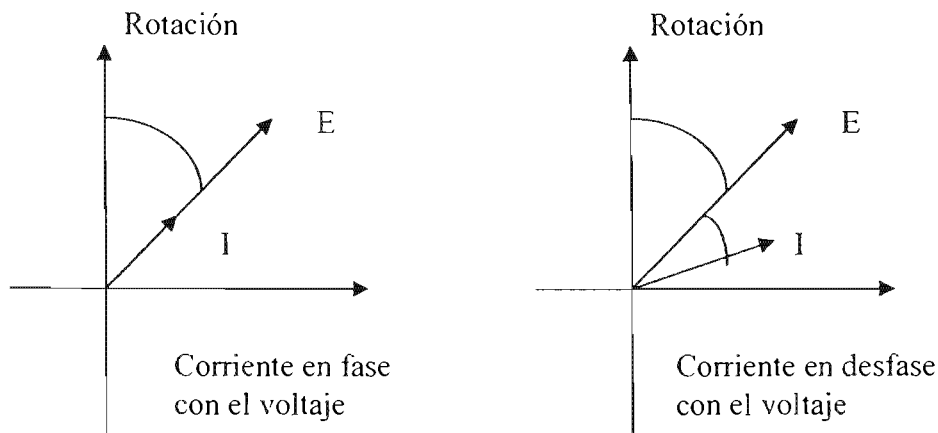


Fig. 1.4.15. Vectores de corriente y voltaje en fase y fuera de fase.

Cuando la corriente está en fase con el potencial aplicado, los dos vectores coinciden y rotan juntos. Este tipo de respuesta es característico en un circuito que contiene un solo resistor. Cuando la corriente y el potencial están fuera de fase, los dos vectores rotan a la misma frecuencia pero son compensados por un ángulo llamada ángulo de fase ϕ . Esta respuesta es característica de los circuitos que contienen capacitores e inductores además de resistores.

En el análisis de impedancia uno de los vectores se observa a partir del sistema de referencia de otro, con lo que el punto de referencia gira y la dependencia en el tiempo de la señal (ωt) no es vista. En si, los vectores i y V se refieren al mismo sistema de referencia. El vector V se divide por el vector corriente para producir el resultado final en términos de la impedancia:

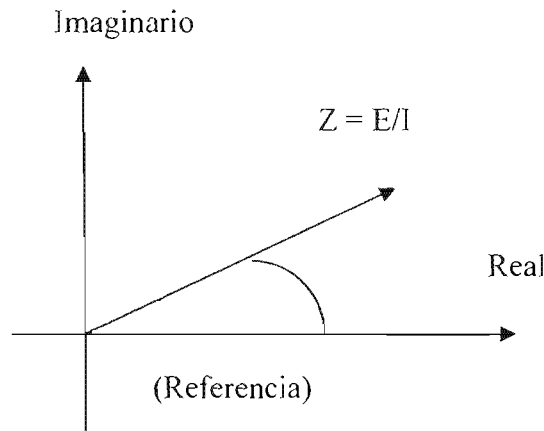


Fig. 1.4.16. Vector de impedancia.

La convención matemática para separar la componente real (x) e imaginaria (y) es multiplicar la magnitud de la contribución imaginara por j y reportar los valores real e imaginario como un número complejo. Con la impedancia electroquímica es:

$$E = E_{\text{real}} + E_{\text{imaginaria}} = E' + jE''$$

$$I = I_{\text{real}} + I_{\text{imaginaria}} = I' + jI''$$

$$Z = Z' + jZ'' = \frac{E' + jE''}{I' + jI''}$$

$$\tan \phi = \frac{Z'}{Z''}$$

$$|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2$$

El objetivo de la impedancia electroquímica es medir la impedancia Z (Z' y Z'') como una función de la frecuencia para derivar la velocidad de corrosión o la información de un mecanismo a partir de los valores obtenidos. (Bockris and Khan, 1993: 24) El uso de circuitos análogos simples para modelar la respuesta es una metodología para alcanzar este objetivo. La amplitud de la señal de excitación debe ser bastante pequeña para que la respuesta lineal esté relacionada con la entrada, con lo que la respuesta es independiente de la magnitud de la excitación. Generalmente se usa un voltaje de excitación con una amplitud de 10 mV de pico a pico.

Los tres circuitos básicos se describen con ecuaciones que muestran a los resistores con contribución real. La respuesta de un resistor puede ser un punto en el eje real, independiente de la frecuencia. El capacitor e inductor, tienen contribuciones puramente imaginarias y aparecen únicamente sobre el eje imaginario. (ASTM G106-89)

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

Respuesta de Frecuencia (Diagramas de Impedancia)

La respuesta de frecuencia de un circuito eléctrico es el espectro formado por la variación de la impedancia en función de un barrido de frecuencias.

Cuando se multiplica la función de transferencia senoidal del circuito de Randles por el conjugado de su denominador $(1 - j\omega R_1 C)$ y se separan los términos real e imaginario:

$$Z = R_{\Omega} + \frac{R_1}{1 + \omega^2 C^2 R_1^2} - j \frac{\omega C R_1^2}{1 + \omega^2 C^2 R_1^2}$$

Parte Real	Parte Imaginaria
(Z')	(Z'')

Ambas expresiones son funciones de ω y para cada valor de la frecuencia aplicada se obtiene un par de estimaciones de Z' y Z'' que definen el vector de impedancia. El lugar geométrico de la sucesión de puntos recorrida por el extremo de los vectores resultantes, al tener valores crecientes de ω (desde cero hasta infinito), se conoce como Diagrama de Nyquist, que constituye uno de los diagramas de impedancia o de respuestas de frecuencia.

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

Diagrama de Nyquist

El Diagrama en general está compuesto por curvas semicirculares o fusiones de varios semicírculos. En algunas ocasiones es necesaria la variación de ω desde cero a valores extremadamente grandes para observar el semicírculo o una tendencia de éste.

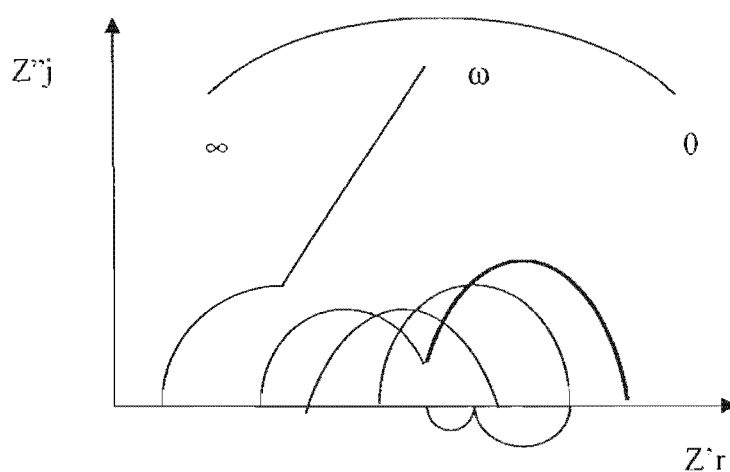


Fig. 1.4.17. Diferentes diagramas de Nyquist.

Al expresar la impedancia como número complejo, ésta tiene una parte real y una imaginaria. Si se grafica la parte real en el eje de las abscisas y la parte imaginaria en el eje de las ordenadas, se obtiene el diagrama de Nyquist. La parte imaginaria es negativa en el diagrama y cada punto representa la impedancia a una frecuencia determinada.

En la figura 1.4.7.2.5. los datos de baja frecuencia se localizan en el lado derecho del diagrama y los de altas frecuencias a la izquierda. Sobre el diagrama, la impedancia se puede representar como un vector de magnitud $|Z|$, y el ángulo entre éste y el eje de las abscisas es ϕ .

De igual manera, se puede determinar el valor de la resistencia del electrolito presente al leer el valor de la intersección del diagrama con la Z real a elevadas frecuencias. De igual manera, a bajas frecuencias, la intersección del diagrama con el eje real es la suma de las

resistencias de la solución y la resistencia a la polarización del electrodo. Con lo que la resistencia a la transferencia de carga es el valor del diámetro del semicírculo.

Diagrama de Bode

Este Diagrama es la variación de $|Z|$ con respecto al la frecuencia, graficada en un plano los vs log. La presencia de resistencias en el circuito provocan mesetas horizontales, mientras que los capacitores arrojan trazos de pendientes negativas y los inductores de pendientes positivas. En general, estos diagramas tienen forma de “S” invertida cuando el círculo no tiene inductancias.

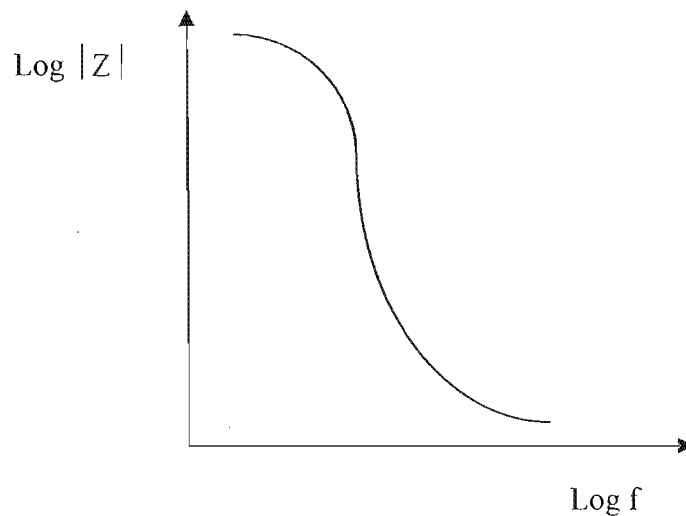


Fig. 1.4.18. Diagrama de Bode (Impedancia).

El Diagrama de Bode es otra representación característica de los resultados de impedancia, en donde se grafica en el eje de las abscisas el logaritmo de la frecuencia y en el eje de las ordenadas el logaritmo de Z o el valor del ángulo de fase. En este tipo de diagrama, se puede encontrar información explícita acerca de los valores de frecuencia en un punto determinado así como la determinación de los valores correspondientes a la resistencia de la solución y de la resistencia a la transferencia de carga (R_p).

Diagrama de Fase

Esta representación es la menos habitual y se trata de la variación de ángulo de fase con respecto al logaritmo decimal de la frecuencia aplicada. Los capacitores producen mínimo y las inductancias máximos en las curvas obtenidas.

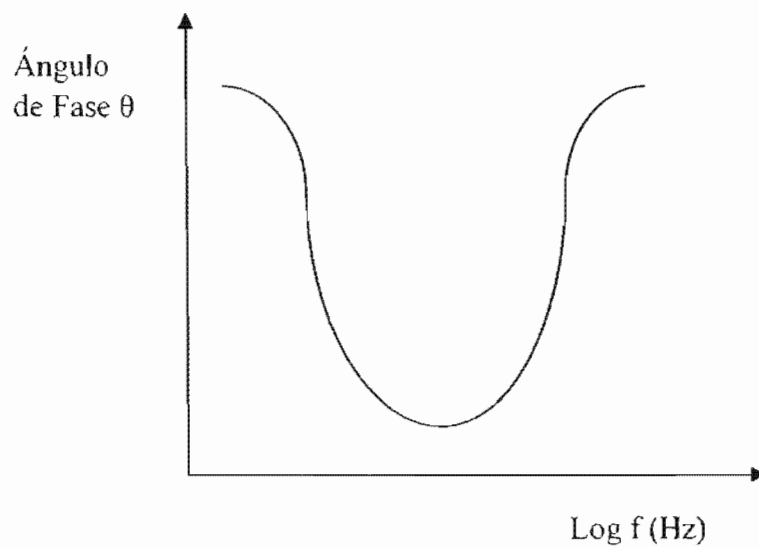


Fig. 1.4.19 Diagrama de Bode (Ángulo de Fase).

Casos en los que se Presenta Adsorción

En ocasiones, los diagramas de Nyquist a bajas frecuencias presentan “loops” inductivos en el cuarto cuadrante y que al parecer son comportamientos con elevado número de causas. El origen de una impedancia capacitiva o inductiva puede ser la relación de una superficie cubierta por una especie adsorbida. (Fontana et al, 1984)

Además de los mecanismos de transferencia de carga y de difusión también pueden existir otros fenómenos que complican los circuitos equivalentes. Uno de estos casos es la presencia de fenómenos de adsorción sobre la superficie del electrodo donde la formación de una película superficial crea una capacidad de adsorción. A la impedancia de adsorción le corresponde una expresión idéntica a la de impedancia compleja para un circuito con resistencia y condensador en paralelo que son R_a y C_a . La resistencia de adsorción, R_a , contiene la constante de velocidad de los procesos de adsorción y desorción. En general R_a es relativamente grande cuando se trata de una adsorción lenta o irreversible, en cambio, su valor disminuye cuando se incrementa la velocidad de adsorción. Por otro lado, C_a , que equivale a una capacitancia de adsorción, da una medida de la concentración de especies adsorbidas) como en el almacenamiento de cargas de un condensador) sobre la superficie del electrodo.

Los efectos de adsorción pueden motivar la aparición de un segundo semicírculo en el diagrama de impedancia a bajas frecuencias. La resistencia de carga sigue dada por el diámetro del semicírculo de altas frecuencias. A veces hay una interacción entre los dos fenómenos, produciéndose un solo semicírculo distorsionado.

El circuito equivalente en el caso general de que el proceso electroquímico esté gobernado por la transferencia de electrones, difusión de materia y fenómeno de adsorción, tiene una impedancia faradaica que se encuentra en paralelo con la capacidad de la doble capa.

En otras ocasiones, el diagrama se prolonga por el lado imaginario positivo para los procesos de disolución y depósito de metales. En la explicación se introduce en el circuito equivalente un componente inductivo (bobina). La parte inductiva se atribuye por lo general, a la relajación de una especie adsorbida. También se ha sugerido una vinculación del fenómeno con la cantidad de sitios superficiales no recubierto por la especie adsorbida.

1.4.7.3. Curvas de Polarización

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

En Electroquímica, la velocidad de reacción se expresa generalmente en términos de densidad de corriente, j , (o corriente eléctrica, I) puesto que la magnitud medible es la corriente eléctrica con un amperímetro. Ambas magnitudes se relacionan por la ley de Faraday.

$$j = n F v$$

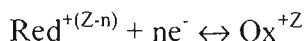
donde

v es la velocidad de reacción

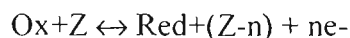
n es el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica por mol de la sustancia para la cual se define la velocidad de reacción y

F la constante de Faraday.

Todas las transformaciones químicas implican ganancia o pérdida de electrones y por lo tanto un distanciamiento de las condiciones de equilibrio, originándose con ello un flujo de corriente distinta de cero. El resultado son dos reacciones, una de *electrooxidación* y una de *electroreducción*, las cuales mantienen la neutralidad eléctrica en el circuito global:



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



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

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

Al considerar lo que sucede cuando ocurren reacciones electroquímicas en los electrodos, es importante recalcar que cuando éstos se encuentran en equilibrio la diferencia de potencial entre sus extremos puede ser determinada por medio de una serie de propiedades termodinámicas. Sin embargo, cuando existe una transferencia neta de carga, el sistema se aparta del equilibrio y comienzan a ocurrir fenómenos irreversibles. Entonces, la diferencia de potencial adquiere un valor diferente del reversible y los electrodos se dice que se **polarizan**.

Se denomina **sobrepotencial** a la diferencia entre el potencial de un electrodo cuando por él circula corriente de densidad j , y el potencial en el electrodo cuando no circula corriente.

$$\eta = E_j - E_{j=0}$$

El concepto de sobrepotencial se aplica a las interfases que forman parte de cualquier tipo de sistema electroquímico. Los sobrepotenciales poseen valores significativos cuando las reacciones electroquímicas involucran el desprendimiento de gases, oxidación o reducción de moléculas orgánicas, o transferencia de más de dos electrones simultáneamente. Los sobrepotenciales en cambio, son muy pequeños en la electrodeposición y electrodisolución de metales, puesto que los cambios de fase-disolución a fase-sólido cristalino no involucran mecanismos complejos más que la propia transferencia del electrón y el cambio de fase. Cuando un metal se deposita sobre otro diferente siempre se establece un pequeño valor de sobrepotencial (< 50 mV) hasta que se logra la primera capa completa de depósito. Este sobrepotencial se origina como consecuencia de la diferencia entre las estructuras cristalinas y las distintas propiedades electrónicas de los dos metales.

Se puede calcular el valor de la diferencia de potencial aplicada entre los dos electrodos de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\Delta E = E_c - E_a + R I$$

Desarrollado la ecuación anterior:

$$\Delta E = (E_c)_{j=0} + \eta_c - (E_a)_{j=0} - \eta_a + R I$$

Esta ecuación muestra que el potencial del proceso anódico, E_a , tiene que ser mayor que el de equilibrio (o sea corresponder a un proceso desplazado hacia una zona anódica), se dice que esta diferencia es un *sobrepotencial anódico* (η_a).

En el caso del proceso catódico, el potencial, E_c , que lo representa se desplaza a la zona catódica. A la diferencia entre el potencial catódico y su valor de equilibrio se conoce como *sobrepotencial catódico* (η_c).

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

Sobrepotenciales

Sobrepotencial de transferencia de carga

Cuando no existe un campo eléctrico exterior aplicado a la interfase, ésta se encuentra bajo un equilibrio dinámico, que implica un paso de cargas en uno y otro sentido a igual velocidad. La densidad de corriente en uno y otro sentido es la misma y se llama *densidad de corriente de intercambio*, j_o . La densidad de corriente neta vale cero y la diferencia de potencial en la interfase tiene entonces su valor de equilibrio $E_{j=0}$. Si bien la corriente neta es nula, cada una de ellas por separado tienen igual valor (j_o) pero de sentido opuesto. Esta es la condición de equilibrio para una interfase aislada (*equilibrio electroquímico*).

Cuando ocurre un flujo neto de electrones hay transformaciones químicas netas y la interfase se aparta del equilibrio. La nueva diferencia de potencial E , difiere del equilibrio en un valor dado por el sobrepotencial. Este fenómeno de pasaje de electrones con una dirección y sentido preferenciales se conoce como transferencia de carga.

Cuando el sobrepotencial η se refiere exclusivamente a un fenómeno de transferencia de carga el proceso se encuentra controlado por la transferencia de carga y el sobrepotencial se conoce como *sobrepotencial de transferencia de carga*. Si el mismo es mayor que 0.12 V es posible ajustar la dependencia de la corriente con el potencial de acuerdo con la *Ecuación de Tafel*.

Para el caso de una reacción anódica, el sobrepotencial de transferencia de carga vale:

$$\eta = a + b \log j$$

con

$$a = -\left(\frac{2.303RT \log j_0}{(1-\beta)nF}\right) = -b \log j_0$$

$$b = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \log j}\right)_T = \frac{RT \log 10}{(1-\beta)nF}$$

donde:

j_0 es la densidad de corriente de intercambio

β es el factor de simetría que es una medida de la contribución eléctrica a la energía de activación de la reacción y los demás parámetros poseen su significado usual.

Por otro lado para la reacción catódica:

$$\eta = a + b \log |j|$$

con:

$$a = -\left(\frac{2.303RT \log j_0}{\beta nF}\right) = -b \log j_0$$

$$b = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \log j}\right)_T = -\frac{RT 2.303}{\beta nF}$$

La densidad de corriente se toma positiva por convención para una reacción anódica y negativa para una reacción catódica. En consecuencia, los sobrepotenciales tendrán signo positivo para las reacciones anódicas y signo negativo para las reacciones catódicas.

Sobrepotencial de transferencia de masa

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

Los iones se pueden transportar hacia o desde los electrodos por *migración* y *difusión* y las moléculas neutras solamente por *difusión*. La difusión es el transporte de materia debido a un gradiente de concentración y la migración es el transporte de materia (iones o coloides) debido a la existencia de un campo eléctrico. Esto significa que los iones se moverán desde una región de mayor hacia una de menor concentración en el conductor iónico para una difusión. En cambio para la migración los iones positivos (cationes) se moverán hacia el electrodo cargado negativamente (cátodo en la electrólisis) mientras que los iones negativos (aniones) realizarán lo contrario.

En presencia de un electrolito inerte, se puede suponer que el único mecanismo por el que las partículas alcanzan la interfase es la difusión. Esto se debe a que el electrolito inerte se utiliza en muy alta concentración y los iones constituyentes serán los encargados de ejecutar la migración iónica con exclusividad.

La diferencia de potencial en la interfase depende de la actividad del reactivo en la misma. A medida que transcurre la reacción se consumen los mismos y la actividad disminuye con respecto a la inicial.

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

$$\eta_{conc} = E - E_{j=0}$$

El término η_{conc} se denomina *sobrepotencial de concentración*, si la difusión es el único mecanismo de transporte que gobierna el proceso. Particularmente se establecen *sobrepotenciales de difusión y de migración* para cada fenómeno de transporte por separado.

En condiciones cercanas a las de equilibrio se puede demostrar para la difusión que:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{C_{x=0}}{C^0} \right)$$

donde:

$C_{x=0}$ es la concentración de la especie en la superficie del electrodo y
 C^0 es la concentración en el seno de la solución.

Tomando un modelo sencillo lineal entre la concentración y la densidad de corriente para un electrodo plano y considerando a la difusión en una sola dimensión, x , perpendicular a la superficie del electrodo se llega a la ecuación:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(1 - \frac{j}{j_{lim}} \right)$$

o de otra manera

$$j = j_{lim} \{ 1 - \exp(nF\eta/RT) \}$$

donde

j es la densidad de corriente de trabajo que circula por el electrodo y
 j_{lim} es la densidad de corriente límite.

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

1.4.8. Conservación

conservación.

(Del lat. *conservatio*, -ōnis).

1. f. Acción y efecto de conservar.

conservar.

(Del lat. *conservāre*).

1. tr. Mantener algo o cuidar de su permanencia.

(Diccionario de la Lengua Española, 2001: 426)

1.4.8.1. Formas de Conservación

La conservación es una disciplina consistente en operaciones y técnicas enfocadas en la prolongación de la vida de los bienes culturales. Para conservar los objetos se presentan dos tipos de variaciones: la prevención del deterioro (*conservación preventiva o preservación*) y la reparación del daño (*restauración*). Ambas variantes son complementarias entre sí, aunque la restauración se presenta como consecuencia de la incapacidad o ausencia de las formas preventivas. La conservación tiene como fin último el mantenimiento de los elementos físicos y culturales de los bienes para que puedan perdurar en el tiempo. Es importante recalcar que tan importante es el material constituyente como el simbolismo sustentado en el objeto. Actualmente se pretende conservar tanto la integridad física como la funcional, es decir, la estructura física y la capacidad de transmitir la información que ésta encierra.

Conservación Preventiva

La conservación preventiva es la rama de la conservación que aplica todos los medios externos posibles a los objetos para garantizar su correcto mantenimiento. Dentro de la conservación preventiva se tienen: la seguridad (golpes, incendios, robo), y el control de las condiciones ambientales adecuadas (iluminación, clima, contaminación). Las condiciones óptimas no pueden generalizarse para todos los objetos, aunque para facilitar unas normas comunes, se pueden dar algunos límites según los diferentes tipos de materiales. Sin embargo,

hay que tener en cuenta muchos otros factores, como el equilibrio con el ambiente al que se encuentran habituados, las posibles intervenciones que hubieran sufrido anteriormente, la naturaleza de los diferentes materiales que conforman el objeto y su proceso de fabricación. (Calvo, 1997: 63)

Restauración

La restauración es la actividad de la conservación que interviene directamente sobre los objetos, cuando la ausencia o insuficiencia de los medios preventivos no han podido mantenerlos en buen estado. Los trabajos de restauración aplican los tratamientos necesarios que ofrezcan la supervivencia y subsanamiento de los bienes culturales y daños que ellos presenten. La restauración de los objetos deteriorados requieren fundamentalmente de los conocimientos científicos y técnicos así como de la habilidad manual. La restauración ha dejado de ser una actividad meramente artesanal y se ha convertido en una disciplina que exige, además de la capacidad técnica del restaurador, conocimientos históricos, artísticos, científicos y de propiedades de materiales, como los factores de degradación. Estos planteamientos deben realizarse a partir de una visión multidisciplinaria contando con los especialistas necesarios. (Calvo, 1997: 193)

1.4.8.2. Consideraciones Generales

La conservación y protección del patrimonio cultural se presentó a principios del siglo XX a través de reuniones internacionales donde los planteamientos de expertos quedaron reflejadas en una serie de documentos como la “Carta de Atenas” de 1931, la “Carta de Venecia” de 1964 con especial referencia a los monumentos y conjuntos históricos y la “Carta del Restauo” dictada en Italia en 1972, cuyas consideraciones son importantes en materia de conservación para varios países. (Calvo, 1997: 63)

La conservación es una labor imposible de realizar por completo debido a las considerables limitaciones inherentes a la materia, ya que por simples leyes termodinámicas nada puede permanecer sin cambio indefinido. Por esta razón se presentan dos opciones en la consideración de los patrones de cambio: el cambio que está en la propia naturaleza de las cosas y que tarde o temprano terminará con la desaparición de los objetos referidos; y el cambio como producto de una eficiente conservación capaz de recrear las experiencias del pasado no sólo en términos de creación artística, que por supuesto también son tomados en cuenta, sino también en términos de la imaginación científica e innovación tecnológica. (Urbani, 1996: 449)

“Restaurar o No Restaurar”

En la actualidad la cuestión planteada es “Restaurar o No Restaurar” y ésta se debe responder específicamente para cada monumento histórico. En cada uno de los casos, la respuesta será determinante para la supervivencia de la obra. En el caso negativo, la obra estará condenada a perecer con un “bello” desenlace, mientras que la opción afirmativa se ofrecerá a la obra la recepción de todos los tratamientos que su estado requiera para garantizar su salvaguarda.

Es necesario que los objetivos de la intervención sean claramente expresados desde el inicio del proyecto con el fin de que el vocabulario sea el mismo para cada uno de los que intervengan. En algunos casos, la restauración puede llevarse casi hasta el estado original, en otros casos, los tratamientos pueden mejorar la estética de la superficie y para otros solamente se limita a una estabilización del monumento en su estado actual.

Es preciso señalar que no siempre es posible llevar a un monumento a su estado original, sobretodo si la superficie está severamente atacada por la corrosión. En estos casos, la restauración al estado original ya no es deseable, debido a que los riesgos de interpretación dudosa sobre el plano estético son considerables. En ocasiones es mejor no restaurar que restaurar de manera desconsiderada (Morissette, 1992: 22).

Consideraciones para cualquier Intervención

Antes de realizar cualquier intervención, es prudente establecer una documentación histórica que permita conocer de antemano el aspecto original de la obra (pátina, elementos móviles, etc), eventos que hayan podido modificar el aspecto (actos de vandalismo, restauraciones anteriores, desplazamientos, etc), las intenciones del artista, fabricante o dueño (envejecimiento natural deseado, simbolismo, etc). La documentación hecha a partir de artículos de periódico, contratos, planos, fotografías antiguas, libros, manuscritos, etc, permite conocer el pasado del monumento.

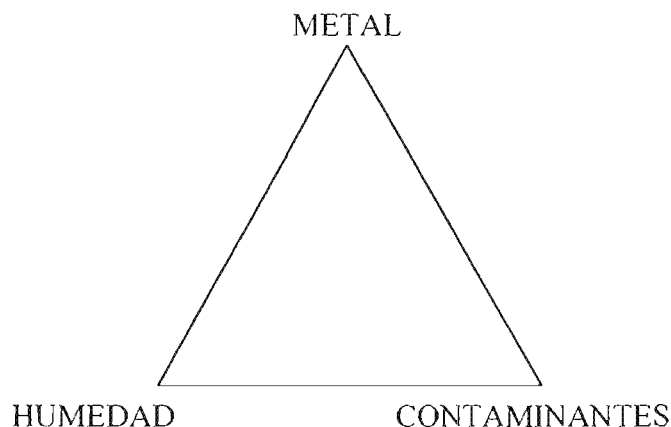
De igual manera, se debe realizar una evaluación completa del estado actual del monumento con la cual se permite tener un conocimiento profundo basado en análisis de la aleación, en análisis de la pátina, en estudios cuantitativos y cualitativos del medio ambiente, dimensiones de la obra, orientación, grietas, porosidad, deformaciones mecánicas, todo acompañado de fotografías del conjunto y descripción de detalles.

También es recomendable que a partir de la comparación de las evaluaciones entre el estado actual de la obra y la de su estado original se determine si es realmente necesario efectuar un tratamiento, ya que la restauración debe ser realizada con base en una necesidad del monumento, y no simplemente por el placer o satisfacción de un individuo o un grupo de individuos.

Finalmente, es necesario evaluar las situaciones que surjan alrededor de los propios monumentos, como por ejemplo los costos y la mano de obra que será necesaria. Así como decoloraciones que pueden afectar los efectos visuales (una escultura verdosa que se vuelva negra o dorada de un día para otro puede sorprender a la población), así como acordar el tratamiento posterior que tendrá el monumento (tener una pieza restaurada sin un seguimiento posterior, es como consultar a un médico y rehusarse a tomar los medicamentos que él prescribe) (Morissette, 1992: 23)

Las Posibles Intervenciones

Si bien es natural para los metales querer regresar a su estado natural o de menor energía, como lo son sus minerales, generalmente se trata de hacer todo lo posible por disminuir la velocidad de los procesos de degradación. La degradación de los monumentos metálicos expuestos al aire libre, puede esquematizarse por un triángulo donde se establece el destino de la obra.



Los procesos de degradación pueden ser frenados si se aísla alguno de los tres elementos de los otros. Como es impensable eliminar el agua de la atmósfera terrestre y como es muy utópico eliminar las emisiones de contaminantes de los centros urbanos, se pueden presentar dos situaciones posibles para salvaguardar los monumentos de bronce. La primera consiste en instalar la obra dentro de un ambiente controlado de un museo o de una reserva y remplazarla o no por una copia fiel e invulnerable. La segunda opción consiste en dejar la obra al exterior pero procurando una estrategia que la aisle de su ambiente amenazante. Esta solución presenta múltiples variantes que van desde la intervención ligera hasta el decapado completo de la superficie del monumento. De estas dos grandes ramas de intervenciones, resultan los principales tratamientos aplicables a la salvaguarda de los monumentos de bronce.

1. La obra es retirada del exterior {
no es remplazada
es remplazada por una copia.

La primer medida es la menos popular ya que equivale en cierta medida a una derrota contra la degradación de monumentos por el medio ambiente, pero en algunos casos extremos es la opción que se toma, aunque remplazar la obra por una copia, por muy fiel que ésta sea, nunca será la original.

2. La obra se deja en el exterior {
se limpia superficialmente.
se estabiliza en su estado actual.
se le quitan parcialmente los productos de corrosión
se le quitan los productos de corrosión completamente

La segunda categoría de intervenciones en sus cuatro opciones, no puede ser considerada como receta, ya que dentro del plano de la conservación, las recetas universales no existen. Cada monumento es único y deber ser tratado como tal, los cuidados específicos que se le deben dar deben a su vez ser soluciones a problemas que son también específicos (Morissette, 1992: 25).

El Vandalismo

Los actos de vandalismo son frecuentemente considerados por los que lo realizan como manifestaciones artísticas espontáneas, causando con ellas importantes daños a los monumentos, tanto restaurados como sin restaurar. Las leyendas escritas son muy diversas y se escriben con tinta indeleble, raspando superficies y hasta pintando con colorantes en aerosol.

La abrasión creada por las subidas repetidas de los niños así como la de personas que se quieren fotografiar con los monumentos es suficiente para que en ocasiones se deje al metal desnudo y con ello comience la activación local de procesos de corrosión. Los raspones y trazos de impacto pueden fisurar las capas protectoras, permitiendo con ello la filtración de agua entre la capa protectora y la superficie metálica. Las partes soldadas de algunos monumentos pueden ceder bajo el peso de adolescentes que se suspenden sobre ellos o por los golpes recibidos. Las superficies cubiertas de graffitis deben ser limpiadas sin demora, ya que muy frecuentemente este tipo de actos de vandalismo atraen a otros mas en poco tiempo. Por todas estas razones, la accesibilidad a un monumento debería ser puesta seriamente a consideración de los que manejan los espacios circundantes y de limitar con barreras físicas o psicológicas (arbustos, espejos de agua, etc.).

1.4.8.3. Conservación del Bronce

El siglo XX ha sido responsable de una lenta y tortuosa alteración de la atmósfera debido a la gran industrialización desarrollada en sus últimas décadas. Muchos monumentos que fueron creados con la idea de estar destinados a la eternidad, hoy en día presentan superficies atacadas y entrañas destruidas. El fenómeno de corrosión atmosférica fue calificado de natural hace más de un siglo y pocas investigaciones fueron desarrolladas en esa época (Morissette, 1992:7), pero recientemente, el deterioro de monumentos célebres como la estatua de Marco Aurelio en Roma, los Caballos de la Basílica de San Marcos en Venecia y la Estatua de la Libertad en Nueva York han llamado la atención de especialistas del mundo entero y sensibilizado a la población de la importancia de garantizar su salvaguarda.

Los procesos de oxidación del bronce constituyen uno de los principales problemas en su conservación. Dependen del tipo de bronce o de la composición de la aleación y de las impurezas que contenga. Los procesos de oxidación son favorecidos por la humedad, siendo fundamental para la conservación preventiva el control de este último factor. En algunos casos, tanto la cuprita (óxido del cobre de color rojo púrpura) como los carbonatos básicos verdes o azules (malaquita o azurita) son estables y protegen el metal subyacente de la corrosión progresiva siempre y cuando no estén presentes los cloruros. Si estos últimos están presentes, siguen reaccionando ante la atmósfera continuando la corrosión y volviendo la superficie pulverulenta y ocasionando manchas de color verde pálido en la llamada “enfermedad del bronce” (PlenderLeith, 1957: 233). No existe sustancia protectora, cera o barniz, que impida la progresión del daño si no se eliminan mecánica y/o químicamente los cloruros. Por lo tanto, el objetivo fundamental de la conservación del bronce en estos casos es la eliminación de los cloruros inestables conservando siempre la pátina del objeto.

El cloruro cuproso es insoluble e inaccesible, y no se presenta en la superficie, sino en las capas más profundas. Bajo una capa de carbonato básico de cobre, pueden encontrarse focos de cloruros, que en presencia de humedad se vuelven reactivos y altera la capa de carbonato. Pueden tratarse de forma aislada o en todo el objeto sometiéndole a baños. Generalmente se emplea el sesquicarbonato de sodio, en concentraciones del 5% ayudando mecánicamente cuando se reblandecen; después se procede al lavado con agua desmineralizada (comprobando en el agua que los cloruros han sido eliminados), al secado y a la aplicación final de alguna protección. Este sistema se considera el método mas adecuado para la eliminación de los cloruros en forma de sales, por originarse un carbonato básico de cobre estable, que llena los poros de incrustación aislando al metal. (Mendoza García, 1992: 120)

A veces se pueden hacer tratamientos puntuales, ya sea mecánicos y/o químicos, con lupa binocular y cuentagotas, para eliminar las picaduras o focos de cloruros, limpiando el punto con un buril o punzón fino e introduciendo óxido de plata, que por reacción química forma cloruro de plata estable, comprobando la eficacia en cámara de humedad.

En ocasiones también se emplean sosa cáustica o ácidos diluidos, polvo de zinc (que al parecer da mejores resultados que el óxido de plata, aluminio o magnesio) y el lavado posterior con agua destilada. Para eliminar depósitos de sales calizas y magnésicas se pueden realizar

baños con hexametáfosfato de sodio. No es recomendable en ningún caso el empleo de ácidos fuertes. El benzotrizol proporciona estabilidad a los bronce que contienen cloruros. Los métodos de reducción electroquímicos generalmente implican la pérdida de pátina. (Calvo, 1997: 44)

En el bronce que ha sido enterrado y que presenta reacciones secundarias, la superficie se cubre con unas protuberancias que comúnmente se llaman pátina “verrugosa”. Si se desea preservar cualquier objeto de bronce, debe tenerse por esencial la eliminación de cualquier rastro de cloruros. (Saavedra Méndez, 1945: 298)

Para los propósitos finales de la restauración, es necesaria una profunda comprensión de los procesos de deterioro. Para preservar las piezas de metal de la corrosión atmosférica, se pueden utilizar procedimientos de tratamientos de recubrimiento, donde una gran variedad de productos orgánicos pueden proteger las superficies expuestas por la formación de capas gruesas protectoras (ceras o productos poliméricos) o por películas delgadas (inhibidores de corrosión). Los inhibidores orgánicos normalmente forman persistentes y delgadas películas que conducen a un decremento de la velocidad de corrosión debido a la baja de la reacción anódica, de la reacción catódica o de ambas (Brunoro et al, 2003: 2220). Películas superficiales formadas por inhibidores orgánicos (principalmente derivados de benzotrizol) han sido evaluadas bajo procesos de corrosión de lluvia ácida para muchas aleaciones de composición similar a antiguos bronce usados para ornamentos, monedas, muebles y estatuas. Estas películas pueden disminuir el ataque de la lluvia ácida inhibiendo la reacción de oxidación del cobre y la de reducción del oxígeno, por lo que los tratamientos de aplicación de películas pueden ser considerados en el campo de la conservación del bronce (Brunoro et al, 2003: 2230). Como protección final se pueden emplear barnices sintéticos como el Paraloid B72 o ceras microcristalinas, siempre teniendo en cuenta no alterar el aspecto original del metal. (Calvo, 1997: 44)

Un aspecto importante en la protección de metales contra la corrosión consiste en evitar o en disminuir la difusión del oxígeno atmosférico hacia el metal oxidable por medio de capas macromoleculares de pintura (Haberes et al, 1981: 755).

CAPÍTULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

“Habiendo tantos caminos, tantas formas de enfrentar un problema, ¿Por qué sólo uno es el correcto?”

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el procedimiento llevado a cabo para alcanzar los objetivos planteados en esta investigación. El primer paso realizado fue la correspondiente solicitud de autorización para estudiar tres campanas históricas ubicadas en la torre de la Catedral de Cuernavaca, Morelos. Dicho consentimiento fue otorgado por el Instituto Nacional de Antropología e Historia, centro Morelos, y por el capellán de la Catedral.

2.1. Obtención de muestras

Las tres campanas elegidas fueron elaboradas en el siglo XIX, y para su estudio fueron identificadas, fotografiadas y registradas con sus respectivas medidas. De cada una de ellas se tomaron dos muestras del material constituyente para determinar su microestructura y composición química. Dichas muestras tuvieron las dimensiones de 0.5 cm X 0.5 cm X 0.3 cm y fueron obtenidas con la ayuda de una pequeña segueta. El procedimiento se llevó a cabo bajo la estricta supervisión profesional de una Licenciada en Restauración de Bienes Muebles.

Con el fin de conocer la microestructura de las aleaciones, uno de los ejemplares de cada campana fue embebido en resina epóxica. Cada probeta fue pulida a espejo siguiendo el método metalográfico. El procedimiento de desbaste fino se llevó a cabo utilizando las lijas comerciales 240, 320, 400 y 600 y la serie de pulido se realizó con paños y alúmina de 1, 0.5 y 0.3 micras en cada paso. Las superficies a espejo fueron desengrasadas con acetona y sobreatacadas con cloruro férrico al 10% durante 10 segundos. Posteriormente las piezas metálicas fueron observadas tanto en el microscopio óptico como en el microscopio electrónico de barrido JEOL Mod. 5900 LV.

El segundo ejemplar de aleación de cada campana fue analizado por vía húmeda. El método de espectrometría de absorción atómica fue el utilizado para conocer la composición química del material.

Basándose en que Rojas Ramírez (2000: 98) indica que la técnica de difracción por Rayos X es la más conveniente para la identificación de los compuestos en las pátinas, se tomaron muestras de dichos productos de corrosión para analizarlas por este medio. Las superficies de cada campana fueron clasificadas de la siguiente manera:

Cara Expuesta, la superficie que se muestra al exterior del campanario

Cara Protegida, la superficie que se muestra al interior del campanario

Cara Interna , la superficie que es golpeada por el badajo

Para cada cara se eligió una posición central que fue la intersección de sus ejes medios horizontal y vertical. En ese punto se obtuvieron muestras de las pátinas presentes con la ayuda de un bisturí. El área analizada consistió en un pequeño cuadrado de 1 cm X 1 cm. Dichos productos de corrosión en forma de polvos fueron mandados a analizar por medio de la técnica de difracción de rayos X con un instrumento SIEMENS D5000 $k\alpha$ de Cu ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) y filtro de Ni.

2.2. Elaboración de aleaciones

Los resultados de absorción atómica indicaron que la composición promedio de los materiales metálicos de las campanas analizadas fue de:

73.2 % Cobre

24.5 % Estaño

1.8 % Plomo

0.5% Hierro

Estas cifras sirvieron como base para los cálculos necesarios en la elaboración de una aleación de composición similar (dentro de un intervalo de $\pm 2\%$ Sn). El proceso de fundición se llevó a cabo en dos partes. En la primera se preparó un material de aproximadamente 30% Sn, utilizando 4.2 kg de Cobre y 1.8 kg de Sn, con los siguientes propósitos:

- a) Obtener una aleación de menor punto de fusión que sería más fácilmente utilizable como materia prima en una segunda fundición.
- b) Conocer su composición química por absorción atómica para poder realizar el ajuste necesario y alcanzar el valor requerido de manera más certera.

En la segunda parte se produjo el material final con una composición aproximada de 25% Sn diluyendo con cobre puro la primera aleación.

En ambas fases se utilizó el moldeado en verde. El molde utilizado fue una probeta cónica con 1.5 cm de diámetro menor y 2 cm de diámetro mayor dando un ángulo de salida de 2.86° . Dicho molde se colocó en la parte central de una caja con forma de cubo y dimensiones de 15 cm X 15 cm X 40 cm X rellenándose con arena compactada. Para cada colada se realizaron 15 cubos, los cuales fueron dejados secar durante una semana. En la preparación de la arena se utilizó un molino para mezclar 10 palas con 1.5 litros de agua durante tres minutos. (Ver Apéndice C)

En la obtención de la primera colada, el cobre puro fue colocado en el refractario de un horno de gas que llevaba 1 h 45 minutos prendido. A los 30 min se adicionaron las barras de estaño envueltas en láminas de cobre hasta alcanzar su completa fusión. El horno se apagó 25 min después y se agregó fosforo de cobre como desoxidante. La colada del bronce se realizó una vez que fue eliminada la escoria. Los moldes de arena se dejaron enfriar durante 1 h 30 min antes de retirar las probetas producidas. Para conocer la composición resultante, se tomaron rebabas de cinco de las piezas con la ayuda de una broca de centro. Dichos material fue analizado metalográficamente y por espectrometría de absorción atómica.

En la segunda colada se realizó el mismo procedimiento, pero en esta ocasión el material del que se partió fue el de la aleación inicialmente elaborada. Dicho bronce fue diluido con cobre puro para alcanzar una composición menor de estaño, misma que también se estableció por espectrometría de absorción atómica. Para poder efectuar este análisis por vía húmeda, también se tomaron rebabas de cinco de las probetas finales.

Las probetas de la segunda colada fueron cortadas cada 2 cm. Cuatro de estas piezas fueron pulidas a espejo siguiendo el método metalográfico antes descrito para poder ser observadas con el microscopio óptico y el microscopio electrónico de barrido.

2.3. Pruebas Electroquímicas

Las probetas del bronce elaborado así como del bronce de las campanas que se analizaron con el microscopio electrónico de barrido fueron las muestras que se utilizaron para los estudios electroquímicos en el laboratorio. Para dicha caracterización se utilizaron las técnicas de ruido electroquímico, espectroscopia de impedancia electroquímica y curvas de polarización. Los estudios “in situ” de las campanas solamente consistieron en las dos primeras para evitar la pérdida o perjuicio de las pátinas presentes.

El diseño experimental electroquímico efectuado se representa de la siguiente manera:

Material/Técnica	Ruido Electroquímico	Impedancia Electroquímica	Curvas de Polarización
Bronce Fabricado	☼	☼	☼
Bronce Campana A	☼	☼	☼
Bronce Campana B	☼	☼	☼
Bronce Campana C	☼	☼	☼
Cara Expuesta Campana A Cara Protegida	☼	☼	-
Cara Interna	☼	☼	-
Cara Expuesta Campana B Cara Protegida	☼	☼	-
Cara Interna	☼	☼	-
Cara Expuesta Campana C Cara Protegida	☼	☼	-
Cara Interna	☼	☼	-

☼ Prueba realizada por duplicado

El primer paso en esta serie experimental fue la elaboración del electrolito utilizado. Éste fue una solución de Borato de Sodio 0.1 M preparada con 38.7 g de borato en un litro de agua destilada.

El bronce elaborado fue introducido en dicho electrolito registrando su potencial con respecto al tiempo durante 15 días. Se utilizó un electrodo saturado de calomel como electrodo de referencia y un alambre de platino como contraelectrodo.

2.3.1. Ruido Electroquímico

La técnica de ruido electroquímico consistió en la evaluación del ruido en corriente y en potencial para cada material estudiado. Las mediciones realizadas consistieron en 2048 puntos y la solución utilizada fue borato de sodio 0.1 M. El montaje utilizado para tales mediciones consistió en:

El electrodo de trabajo (bronce fabricado, bronce de campana, campana)

Una punta de platino

Electrodo de referencia (Electrodo saturado de calomel)

La adquisición de los datos y la manipulación de los mismos, se realizó con la ayuda de un Gill (para el bronce fabricado y el bronce de las campanas) y un ACM Gill # 844 (para los estudios de las campanas “in situ”) acoplados a una computadora personal con los paquetes de computación ACM Gill Sequencer y ACM Gill Core Running Versión 4.2.9.

2.3.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La técnica de impedancia electroquímica consistió en un barrido de altas frecuencias (10000 Hz) a bajas frecuencias (0.01 Hz) para cada material estudiado en una solución utilizada fue borato de sodio 0.1 M. El montaje utilizado para tales mediciones consistió en:

Electrodo de trabajo (bronce fabricado, bronce de campana, campana)

Electrodo de referencia (Electrodo saturado de calomel)

Contraelectrodo (barra de grafito)

La adquisición de los datos y la manipulación de los mismos, se realizó con la ayuda de un Gill (para el bronce fabricado y el bronce de las campanas) y un ACM Gill # 844 (para los estudios de las campanas “in situ”) acoplados a una computadora personal con los paquetes de computación ACM Gill Sequencer y ACM Gill Core Running Versión 4.2.9.

2.3.3. Curvas de Polarización

Para las curvas de polarización se realizó un barrido potenciodinámico de -300 mV a 1000 mV con una velocidad de 60 mV/min. El barrido se efectuó a partir del potencial de reposo para cada material estudiado. A partir de las mediciones realizadas se obtuvieron los parámetros de E_{corr} , I_{corr} , así como las pendientes anódicas y catódicas de Tafel. La solución utilizada en este caso también fue borato de sodio 0.1 M y el montaje utilizado para tales mediciones consistió en:

Electrodo de trabajo (bronce fabricado, bronce de campana, campana)

Electrodo de referencia (Electrodo saturado de calomel)

Contraelectrodo (barra de grafito)

Cada prueba fue realizada después de 24 horas de haber puesto en contacto al electrodo de trabajo con la solución. Este fue el tiempo estimado en la medición de las variaciones del potencial con respecto al tiempo como el límite para no presentar variaciones importantes.

La adquisición de los datos y la manipulación de los mismos, se realizó con la ayuda de un ACM Gill # 844 (para el bronce fabricado y para el bronce de las campanas) acoplados a una computadora personal con los paquetes de computación ACM Gill Sequencer y ACM Gill Core Running Versión 4.2.9.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

“El más grande de los principios de la ciencia es la no existencia de una verdad absoluta”

“Ciencia es todo aquello sobre lo cual siempre cabe discusión”

José Ortega y Gasset

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis Metalúrgico

3.1.1. Bronce Fabricado

ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

Microscopía Óptica



Fig. 3.1.1. Microestructura del bronce fabricado por medio del microscopio óptico. 40X.

Microscopía Electrónica de Barrido

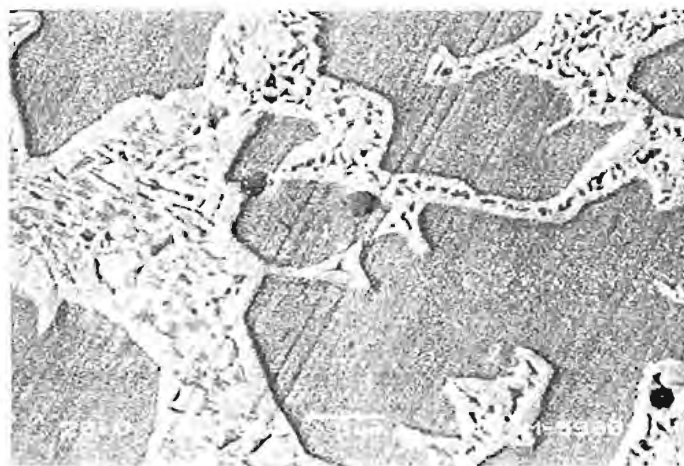


Fig. 3.1.2. Microestructura del bronce fabricado utilizando la técnica de MEB. 3000X

En las figuras 3.1.1. y 3.1.2. se presentan la microestructura de la segunda colada del bronce elaborado en el laboratorio. (Los resultados de la primera fusión se presentan en el Apéndice D). La microestructura de la aleación está dada por una estructura eutectoide ($\alpha + \epsilon$) rodeada de solución sólida (α). Esta información se obtiene al observar en la imagen una zona laminar de color claro sobre un fondo de color uniforme más oscuro. El Microanálisis de Rayos X por dispersión de energías mostró que la zona laminar tiene una composición de 64%Cu/36%Sn mientras que la solución sólida de la matriz tiene 99%Cu/1%Sn. Estos resultados concuerdan perfectamente con el diagrama de fases Cu – Sn donde se indica que a temperatura ambiente la solución sólida α tiene menos de 1% de Sn mientras que el compuesto intermetálico ϵ tiene una composición promedio de 37% Sn.

Bronce	% peso
Cobre	73.26
Estaño	24.57
Plomo	1.45
Hierro	0.46

Tabla 3.1.1 Análisis Elemental del bronce fabricado determinado por absorción atómica.

Utilizando la composición anterior de estaño y aplicando la regla de la palanca utilizando el diagrama de fases Cu-Sn, se puede determinar que bajo estas condiciones se tiene alrededor de 31.5% de compuesto eutectoide ($\alpha + \epsilon$) y 68.5% de solución sólida (α).

3.1.2. Campanas

REGISTROS

Registro Gráfico y Visual

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

Tabla 3.1.II Datos principales de las campanas bajo estudio.

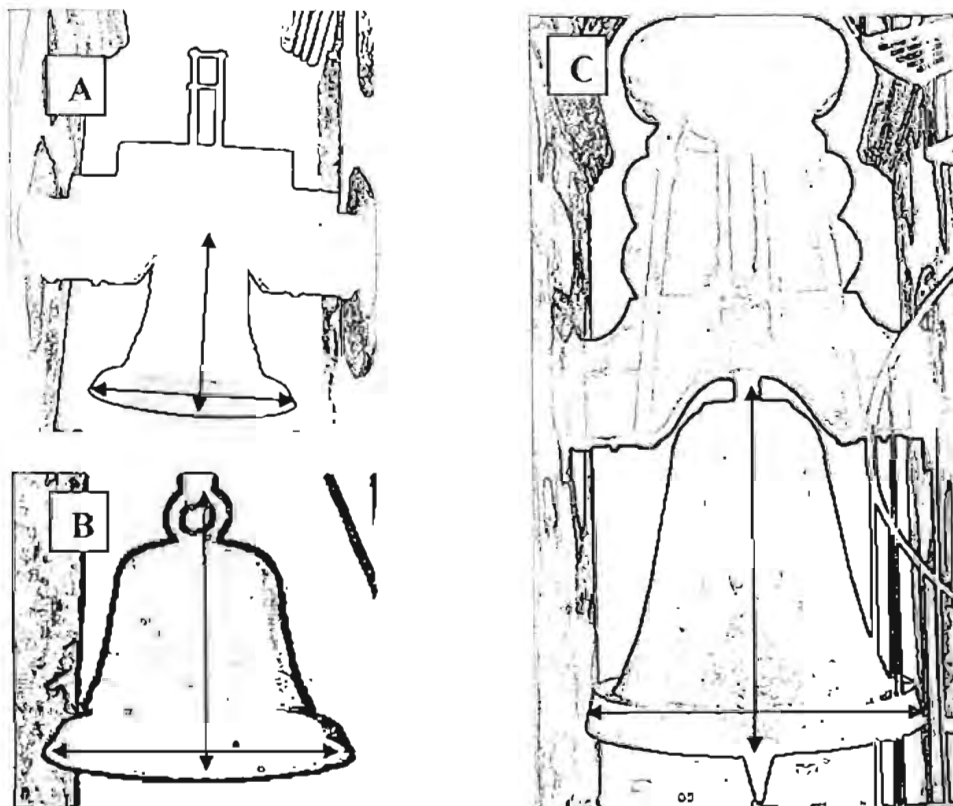


Fig. 3.1.3. Esquemas de las campanas estudiadas.

Muestra Fotográfica

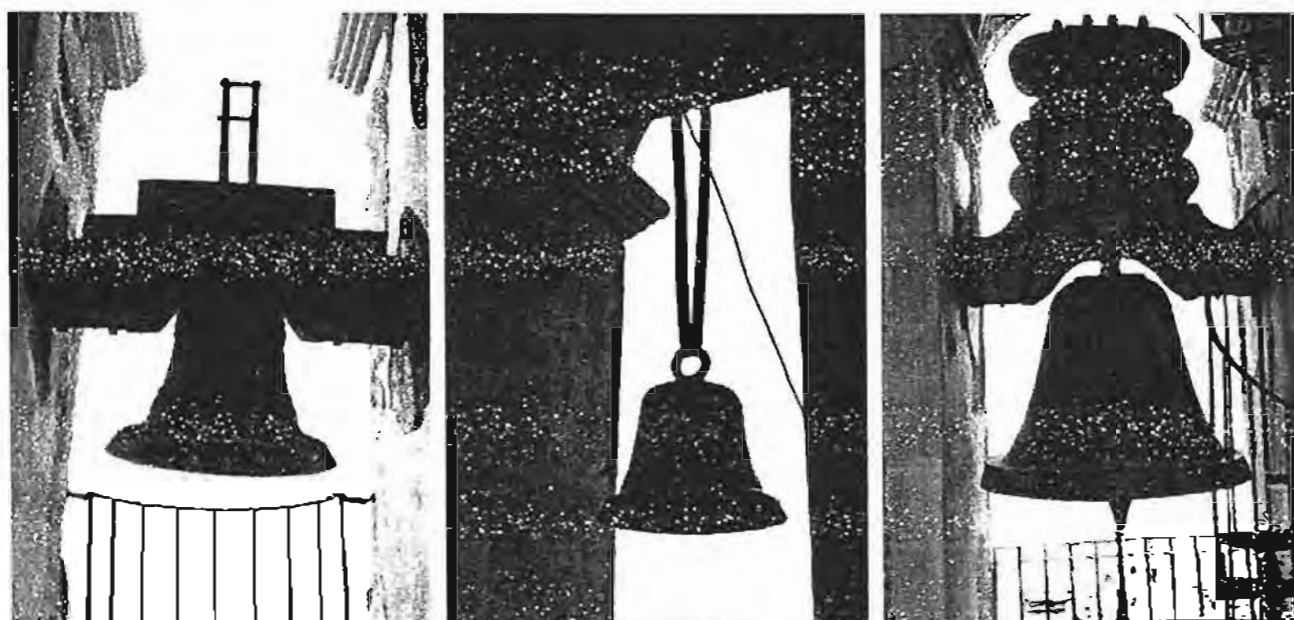


Fig. 3.1.4. Fotografías de las campanas estudiadas en la torre de la catedral de Cuernavaca.

Los registros anteriores se realizaron considerando que uno de los primeros pasos para la conservación de un monumento es el reconocimiento de sus condiciones desde el primer momento de su investigación. Las dos campanas agrietadas del siglo XIX se encuentran en el segundo piso de la torre de la Catedral, mientras que la campana que no presenta fractura y que sirvió como referencia se localiza en el primer piso. Es necesario notar que cada una se localiza en distintos costados de la propia torre por lo que las condiciones de exposición son específicas para cada una de ellas.

Espectrometría de Absorción Atómica

El análisis por vía húmeda presentó la siguiente composición química

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

Tabla 3.1.III Cantidad de elementos aleantes de los bronce de las campanas obtenidos por Espectrometría de Absorción Atómica.

La composición química de las aleaciones de las campanas presenta proporciones de elementos aleantes muy similares. Es curioso recalcar que la cantidad de estaño presente es de alrededor de 25% como la tradición campanológica refiere, y cuya proporción fue establecida en China desde el siglo V a.C. De igual manera, se observa que la campana que no está rota es la que contiene más estaño y a su vez una menor cantidad de plomo.

ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

Microscopio Óptico

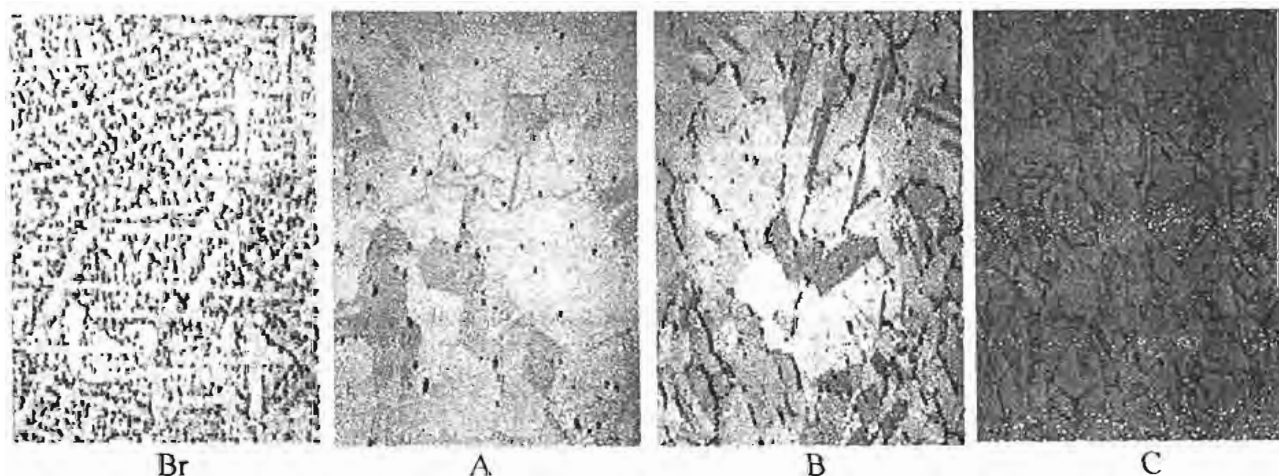


Figura. 3.1.5. Microestructuras de los bronce analizados con el microscopio óptico. (Br) Bronce fabricados, (A) Campana A, (B) Campana B, (C) Campana C.

Microscopio Electrónico de Barrido

ANÁLISIS DE MEB

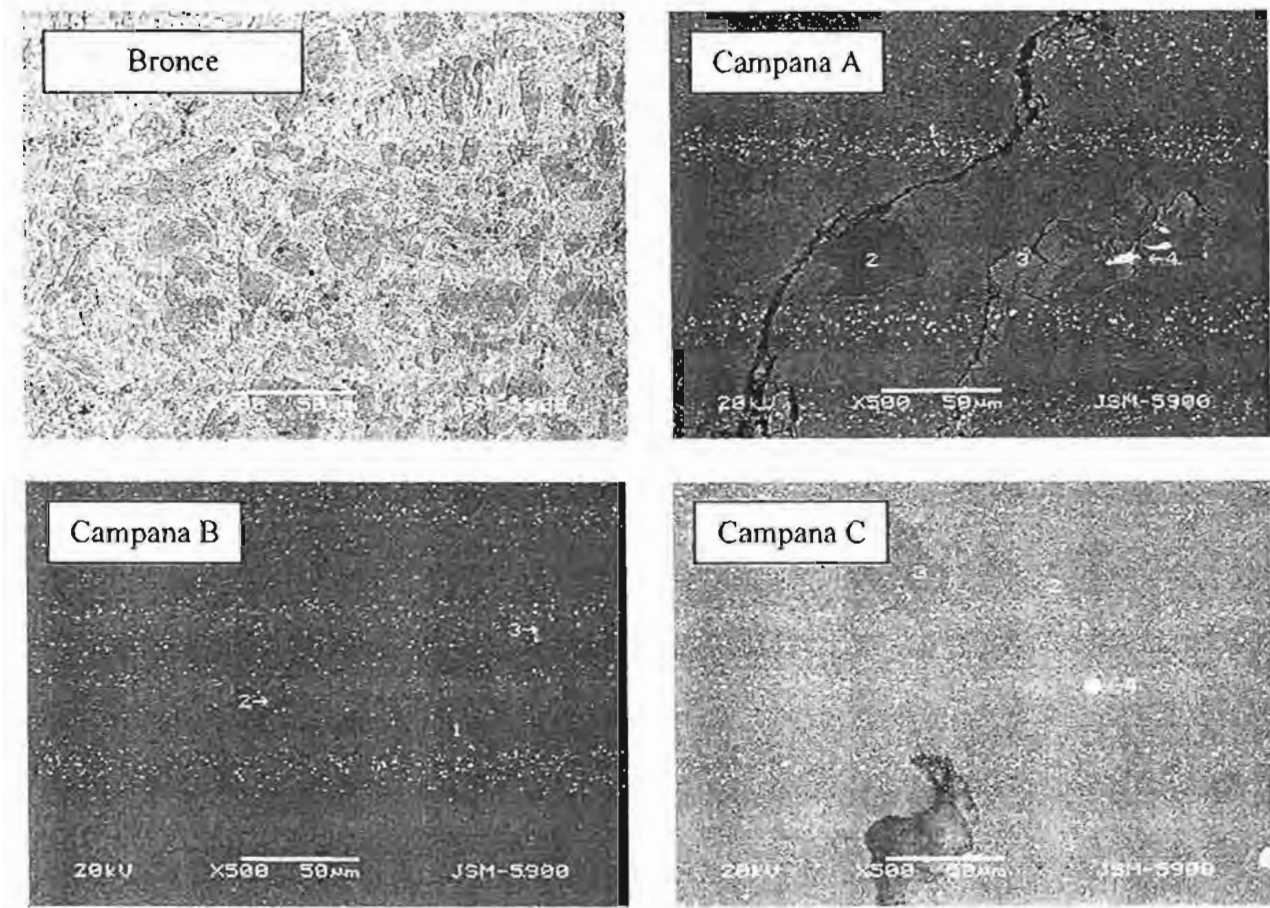


Figura. 3.1.6. Microestructuras de los bronce analizados por SEM. 500X

En las figuras 3.1.5. y 3.1.6. se observan las diferentes microestructuras de los metales estudiados. Como ya se había visto en el apartado anterior, el bronce fabricado presenta una estructura eutectoide inmersa en una solución sólida. Sin embargo, esta estructura es diferente a la que presentan las aleaciones de las tres campanas. Estas últimas simplemente presentan soluciones sólidas que en algunas zonas contienen otros núcleos también de solución sólida pero con concentración de estaño mayor.

La existencia de distintas microestructuras entre los bronce de las campanas y de la aleación fabricada puede deberse a la manifestación de diferentes procesos de enfriamiento. Se sabe que inmediatamente después de la solidificación, una aleación de aproximadamente 25%Sn consiste en una sola fase β . (Ver diagrama de fases Cu-Sn) Esta fase se conserva si se enfría rápidamente, pero si el enfriamiento es lento, la reacción eutécticoide a 586°C genera una mezcla de fases α y γ . Esta mezcla de fases se transforma a 520°C en α y δ que a su vez también reacciona eutécticoide a 350°C para producir α y ϵ . Este tipo de microestructura es la que está presente en el bronce colado en el laboratorio, indicando con ello que el proceso de enfriamiento se llevó a cabo en condiciones cercanas al equilibrio. Por otro lado, las microestructuras de las campanas tienen una apariencia de granos monofásicos β , situación que sólo se puede explicar de dos formas:

- Un enfriamiento rápido de las campanas en el momento de su elaboración.
- La realización de un tratamiento térmico posterior sobre las campanas.

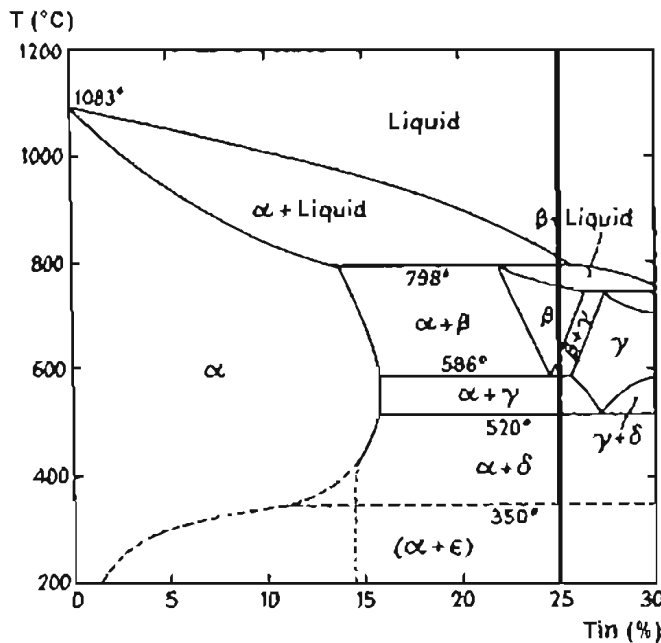


Fig. 3.1.7. Diagrama de fases Cu-Sn. (Subramanian, 1994: 412)

Sin embargo, estas dos explicaciones no concuerdan con lo escrito generales sobre la elaboración de campanas, ya que las fuentes consultadas indican que las campanas se dejaban enfriar en el molde de arena por horas, incluso días y que no se les aplicaba ningún tipo de tratamiento térmico posterior. Este resultado arqueométrico en específico, sugiere que los artesanos del siglo XIX no realizaron el procedimiento que hoy en día se conoce para la elaboración de campanas o por lo menos de manera fiel. En este caso, se puede plantear que las campanas investigadas en este proyecto recibieron un tratamiento térmico posterior que eliminara la presencia del eutectoide α y ϵ (morfología laminar) o el molde de arena se rompió para dar paso a un enfriamiento más rápido. Esta segunda opción es la que presenta una mayor probabilidad de haberse realizado, ya que la primera alternativa requiere de la construcción de un horno de tratamiento con una mayor inversión económica.

Pátinas

CARACTERIZACIÓN DE PÁTINAS

Fotografías

Caras Expuestas

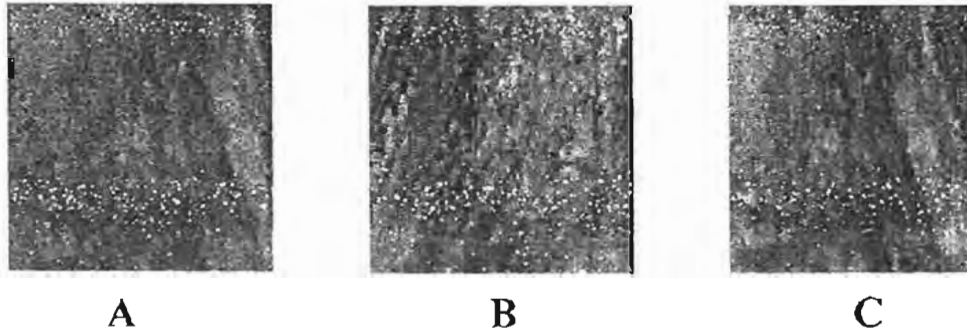


Fig. 3.1.2.7. Fotografías de las pátinas presentes en las caras expuestas de cada campana.

Caras Protegidas

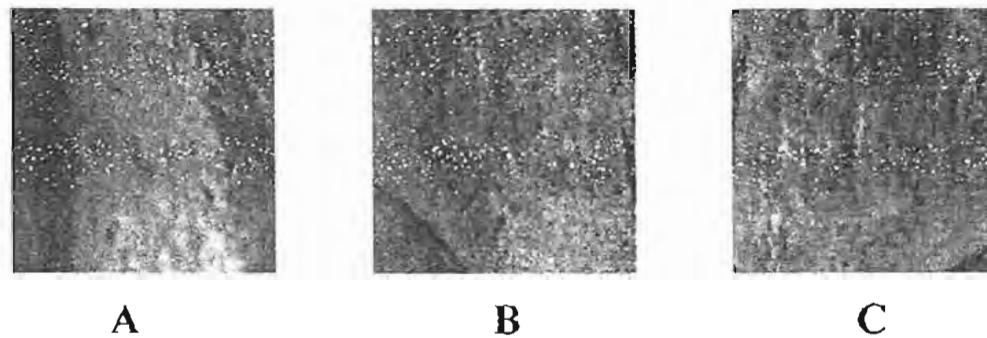


Fig. 3.1.2.8. Fotografías de las pátinas presentes en las caras protegidas de cada campana.

Superficies Internas

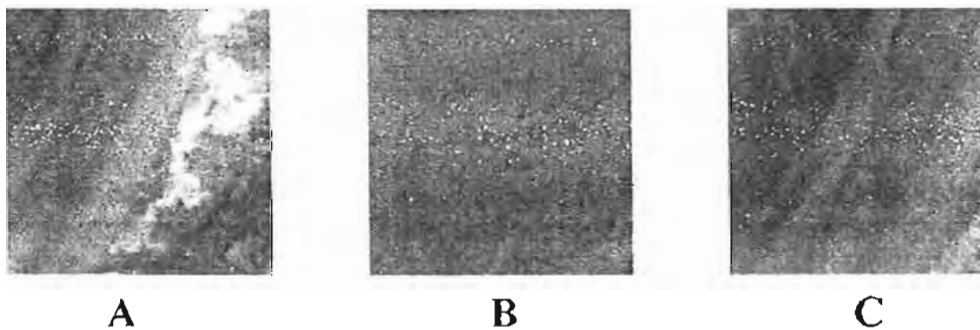
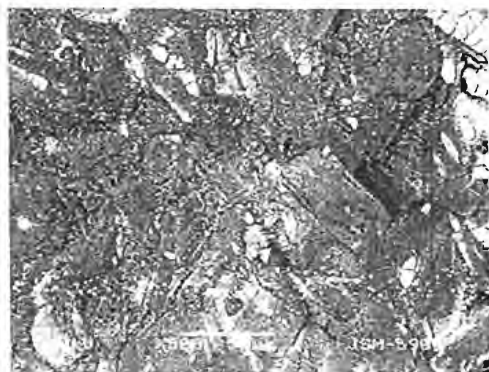


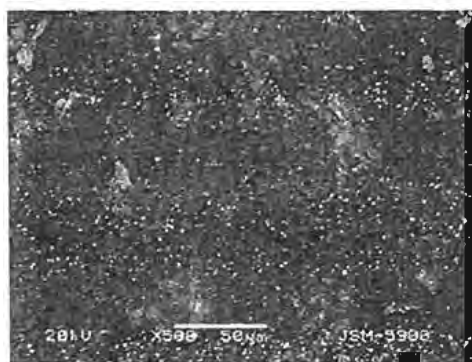
Fig. 3.1.8. Fotografías de las pátinas presentes en las caras internas de cada campana.

Microscopía Electrónica de Barrido
ANÁLISIS DE MEB

Superficie Expuesta



Superficie Interna



Superficie Protegida

Fig. 3.1.9. Microfotografías de las diferentes superficies de la campana C tomadas con la ayuda del microscopio electrónico de barrido. 500X

Difracción de Rayos X

Campana	A	B	C
Cara Expuesta	CuCO ₃ CaCO ₃	CuSO ₄ CaSO ₄ ·2H ₂ O SiO ₂	Cu ₂ O CuSO ₄
Cara Protegida	Cu ₂ O CuO·3H ₂ O CuSO ₄ ·4H ₂ O CaSO ₃ ·4H ₂ O	Cu ₂ O CuO·3H ₂ O CuSO ₄ CaSO ₄ ·2H ₂ O	Cu ₂ O CuSO ₄ ·2H ₂ O CaSO ₄ ·2H ₂ O CaSO ₃ ·4H ₂ O SiO ₂
Cara Interna	Cu ₂ O CuO SiO ₂	Cu ₂ O CuO	Cu ₂ O CuO·3H ₂ O CaSO ₃ ·4H ₂ O

Tabla 3.1.IV Productos de corrosión presentes en cada una de las caras de las campanas bajo estudio.

Los resultados de la aplicación de la técnica de difracción de rayos X muestran que las caras expuestas de las tres campanas presentan de manera principal tanto sulfato como carbonato de cobre. Este resultado era de esperarse al notar que estas superficies presentan una coloración verde azulosa característica de dichos compuestos como se observa en la figura 3.1.8. De igual manera, estas caras son las que más contacto tienen con el agua de lluvia. La atmósfera de la ciudad de Cuernavaca está considerada como de tipo urbana dentro de la clasificación de atmósferas propuesta por el MJCAT (Mariaca Rodríguez et al, 1999), dando como resultado que el agua pluvial de la ciudad sea una ligera “lluvia ácida”. Este argumento se fundamenta en los resultados de prueba de pH con reactivos *J.T. Baker-pHIX pH indicator sticks 4390-01* y con una marcha de cationes con cloruro de bario (Charlot y Saulnier, 1976: 66). Para realizar esta prueba cualitativa, se tomaron tres muestras de agua de lluvia en tres diferentes días en el atrio de la catedral.

Muestra	pH	SO ₄ ²⁻
1	5	Positivo
2	5	Positivo
3	4	Positivo

Tabla 3.1.V Resultados de las muestras de agua de lluvia.

La presencia de iones SO₄²⁻ en el agua de lluvia es una prueba de ratificación de que dichos componentes son los que actúan con el metal de las campanas para producir el sulfato de cobre encontrado en las superficies expuestas de las campanas.

En la figura 3.1.8. se presentan los colores de los productos de corrosión de las superficies internas de las campanas. Claramente se pueden observar coloraciones oscuras, entre las que se encuentran zonas de color café con manchas negras. El análisis de difracción de rayos X arrojó como resultado la presencia de óxidos de cobre como los principales productos de corrosión. Esta situación es aparentemente normal, debido a que los óxidos son los primeros compuestos en formarse tanto en el bronce como el cobre expuestos a la atmósfera.

Por otro lado, en la figura 3.1.8. se observa que las caras protegidas de las tres campanas presentan zonas de color azulado con manchas cafés y negras. La difracción de rayos X indica la presencia tanto de óxidos de cobre como de sulfatos de cobre. Con estos resultados, se puede interpretar que estas caras presentan una situación intermedia entre las caras expuestas y las caras internas, ya que el tipo de pátina presente se caracteriza por una mezcla de ambos productos de corrosión encontrados. Un hecho importante que puede explicar esta situación es que las superficies protegidas no se mojan directamente con la lluvia, pero sí pueden ser afectadas indirectamente por la humedad y por el SO₂ presente en el ambiente de la ciudad.

Las microfotografías obtenidas con la ayuda del microscopio electrónico de barrido mostraron que las pátinas presentes en cada una de las superficies estudiadas tienen una morfología distinta. Para este análisis sólo se utilizó la campana C por restricciones de toma de muestras. En la figura 3.1.9. se observa que la cara expuesta que contiene sulfatos de cobre presenta una estructura de tipo cristalino, mientras que la cara interna con óxidos de cobre tiene una conformación morfológica más llana. En este mismo análisis, también se puede notar que la superficie protegida presenta una constitución granulosa que al parecer se encuentra en una forma intermedia entre las otras dos caras estudiadas.

3.2. Análisis Electroquímico

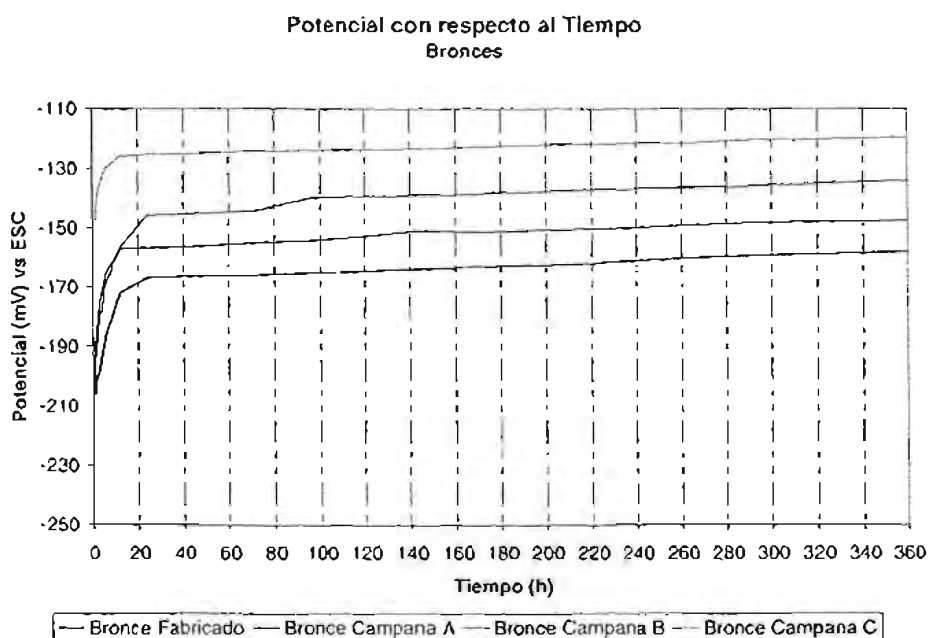


Fig. 3.2.1 Potencial con respecto al tiempo del bronce fabricado y de los bronce de las campanas inmersos en borato de sodio 0.1M.

La figura 3.2.1. muestra los valores de potencial de los bronce estudiados en una solución de borato de sodio 0.1M durante 15 días de exposición. Se observa que las curvas presentan una estabilización a partir de las 20 horas. Al observar este comportamiento, se decidió que los estudios electroquímicos fueran realizados después de que cada muestra metálica estuviera inmersa en la solución 24 horas (1 día de estabilización). La decisión de utilizar el borato de sodio en esta experimentación es porque ésta es una excelente solución amortiguadora "buffer". (An Ullmann's Encyclopedia. 1999: 430)

El bronce fabricado tiene un valor aproximado de -140 mV vs ESC. valor que indica que el metal se encuentra termodinámicamente estable al ubicarlo en el diagrama de Pourbaix para el cobre. En dicha representación, el punto en cuestión se encuentra en una zona de pasivación. Tomando en cuenta esta situación, se consideró elegir esta solución como el electrolito utilizado para todos los estudios electroquímicos.

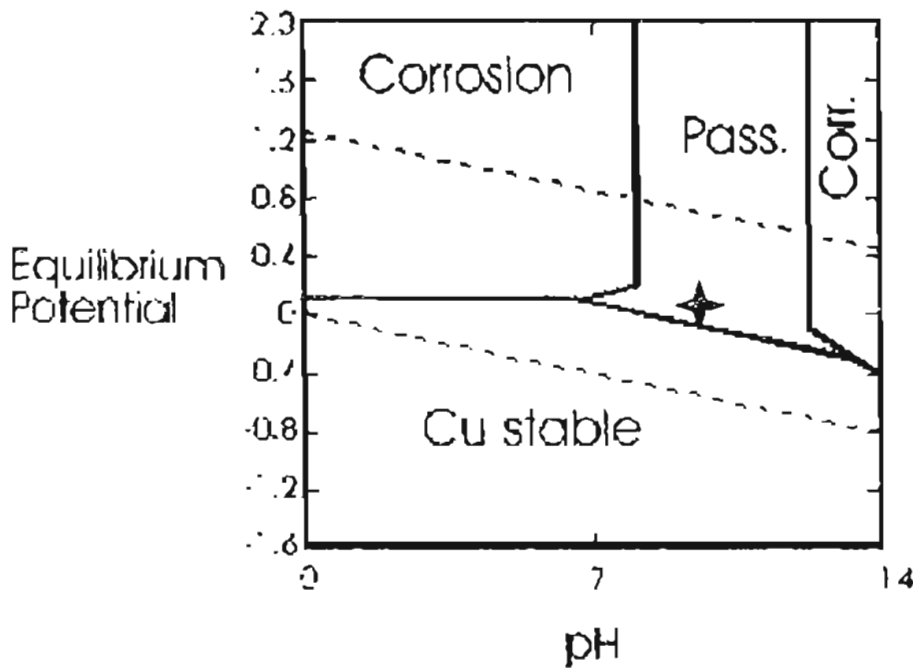


Fig. 3.2.2. Diagrama de Potencial - pH, Cu - H₂O; 25°C. (Kucera and Mattson, 1987)

Los bronce de las campanas A y B tienen valores más negativos (-165 y -155 mV vs ESC respectivamente) que el bronce fabricado, mientras que la campana C fue la que presentó los valores más positivos (-125 mV vs ESC). Claramente se puede observar que desde este análisis inicial se comenzó a presentar un comportamiento distinto entre las dos campanas agrietadas y la campana íntegra. Este comportamiento varía proporcionalmente a la cantidad de plomo presente en la aleación. indicando que la adición de plomo como aleante no sólo mejora la calidad del conformado mecánico de la aleación resultante, sino que también le proporciona un potencial de reposo más negativo.

Bronce	%Pb	E (mV) vs ESC
Campana A	2	-165
Campana B	2	-155
Colado	1.71	-145
Campana C	1.5	-125

Tabla. 3.2.1 Variación del Potencial de los bronce estudiados con respecto al contenido de plomo.

3.2.1. CURVAS DE POLARIZACIÓN

BRONCE FABRICADO

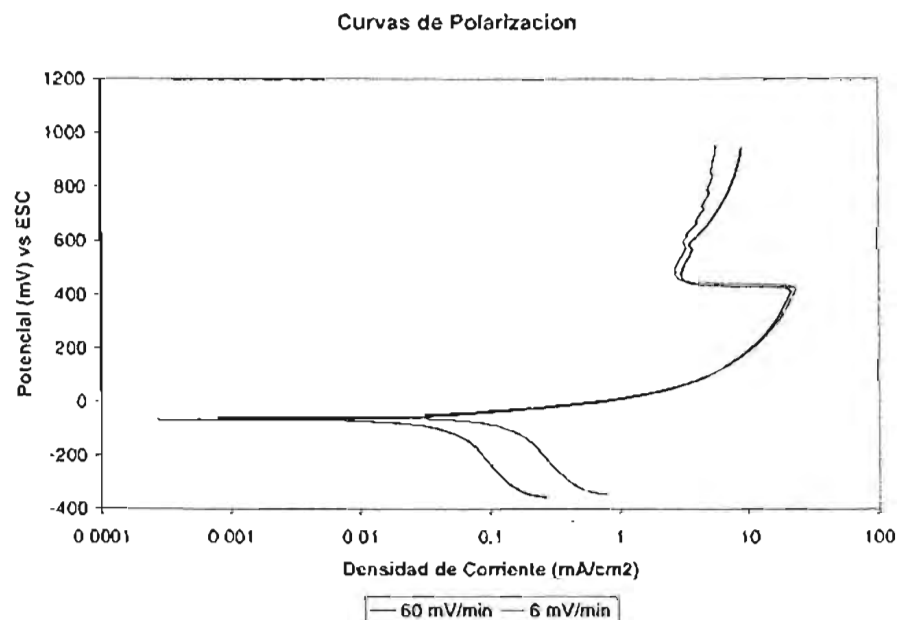


Fig. 3.2.3. Curvas de Polarización para el bronce fabricado en una solución de borato de sodio 0.1 M.

Para la elaboración de las curvas de polarización, primeramente se realizó un barrido potenciodinámico de -300 mV a 1000 mV a 60 mV/min para el bronce fabricado. Con la finalidad de determinar si esta velocidad de barrido era adecuada, se efectuó otra curva más lenta con velocidad de 6 mV/min. Observando que ambas curvas presentaron un comportamiento similar, se determinó que la primera velocidad fuera la utilizada en las demás curvas de polarización.

BRONCE DE CAMPANAS

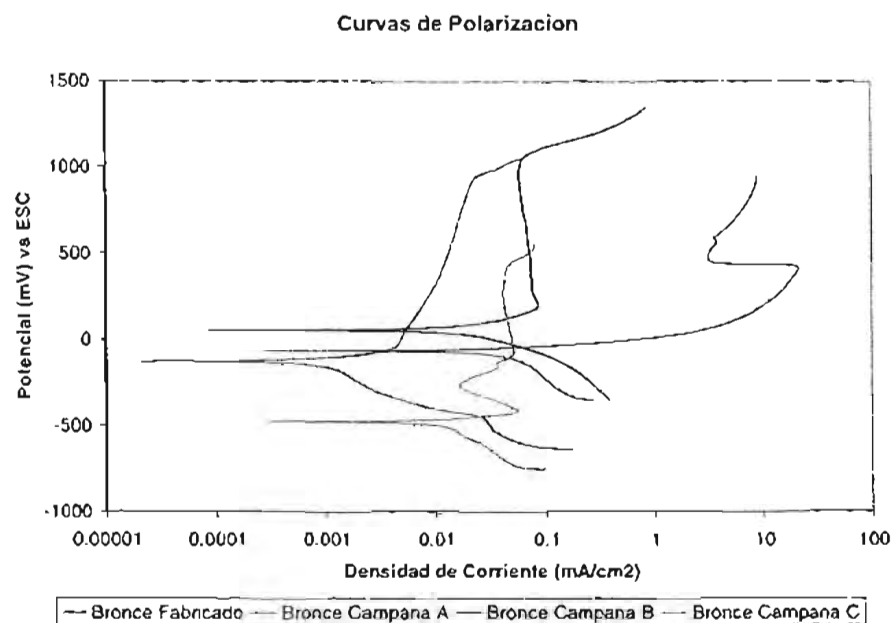


Fig. 3.2.4. Curvas de Polarización para los bronce de las campanas en una solución de borato de sodio 0.1 M.

En la figura 3.2.4. se presentan las curvas de polarización para las muestras de bronce, tanto el fabricado como el de las campanas. Se puede observar que todas las curvas presentan zonas de “pasivación”. Tanto el bronce fabricado como el de la campana que no está rota presentan un punto en el que la densidad de corriente empieza a disminuir significativamente aunque el potencial siga aumentando (425 y -398 mV_{ESC} respectivamente). El bronce de la campana B disminuye muy levemente su densidad de corriente a partir de 222 mV_{ESC} de tal manera que más bien da la impresión de que se quedara en un valor constante. El metal de la campana A simplemente tiene un cambio de pendiente en su respuesta alrededor de -12 mV_{ESC}.

De todos los bronce, el de la campana C es el que presenta un valor más negativo en su potencial de reposo (-477 mV_{ESC}), valor que lo ubica claramente en una zona de inmunidad dentro del diagrama de Pourbaix. Esta protección se puede explicar relacionándola con la cantidad de estaño presente en la aleación, ya que siempre se ha sabido que la adición de este elemento es para aumentar la resistencia a la corrosión. En la tabla siguiente se puede observar que al incrementarse la cantidad de aleante presente en el material, el potencial de reposo se hace a su vez más negativo.

Bronce	% Estaño	E _{reposo} vs ESC
Campana B	23.0	52.60
Colado	24.57	-67.34
Campana A	25.0	-127.32
Campana C	25.5	-476.98

Tabla 3.2.11 Potencial de reposo y cantidad de estaño de cada uno de los bronce estudiados.

PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS

En el caso de las curvas de polarización, los valores de Potencial de Corrosión (E_{corr}), Densidad de Corriente de Corrosión (i_{corr}), Pendiente Anódica (β_a) y Pendiente Catódica (β_c) se obtuvieron experimentalmente. La Velocidad de Corrosión (V_{corr}) se estimó a partir del valor de i_{corr} por medio de la siguiente ecuación:

$$V_{corr} (mpa) = \frac{0.13i_{corr} (PE)}{\rho} \tag{3.2.1.1.}$$

donde:

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

PE = peso equivalente de las especies (g)

ρ = densidad de las especies (g/cm^3)

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

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \tag{3.2.1.2.}$$

donde:

β_a = pendiente anódica

β_c = pendiente catódica

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

Todos los valores obtenidos por medio de esta técnica se presentan en las Tablas 3.2.III y 3.2.IV

Material	β_a (V/década logarítmica de corriente)	β_c (V/década logarítmica de corriente)
Bronce Fabricado	0.054	0.426
Campana A	0.154	0.215
Campana B	0.061	0.375
Campana C	0.052	0.319

Tabla 3.2.III Valores de las pendientes anódica y catódica para cada uno de los materiales estudiados.

Material	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p (ohms)	V_{corr} (mpa)
Bronce Fabricado	-61.45	42.21	493.65	19.457
Campana A	-110.56	2.51	50277.54	1.152
Campana B	64.86	18.42	2117.94	8.491
Campana C	-467.27	0.95	20462.97	0.437

Tabla 3.2.IV Valores de los parámetros electroquímicos para cada uno de los materiales estudiados obtenidos a partir de las curvas de polarización.

3.2.2. RUIDO ELECTROQUÍMICO

3.2.2.1. Análisis Punto a Punto

Con los valores obtenidos mediante la técnica de Ruido Electroquímico se realizaron análisis de las series de tiempo y sus espectros en el dominio de la frecuencia. Sin embargo, los resultados del estudio del bronce colado también fueron utilizados para ejemplificar la presencia de diferencias en el manejo de resultados. En este caso en particular, además de las series de tiempo para el potencial, la densidad de corriente, y la resistencia, se presentaron las series denominadas “*punto a punto*”. Estas relaciones de valores fueron obtenidas a través de procedimientos matemáticos con los que se obtiene la correspondencia de cada punto de la serie original con su respectiva media. De esta manera, las nuevas series presentan un comportamiento de oscilación alrededor del valor de cero. En otras palabras, estos nuevos valores son los que en realidad pertenecen a los resultados de Ruido Electroquímico y no los de las series de tiempo originales.

La figura 3.2.5. muestra una gran diferencia entre la serie de tiempo original para el potencial, que tiene una media de 145.6 mV, y su respectiva serie “punto a punto” oscilando alrededor de cero. El manejo de ambas series desemboca en espectros con resultados diferentes de hasta dos órdenes de magnitud.

BRONCE FABRICADO

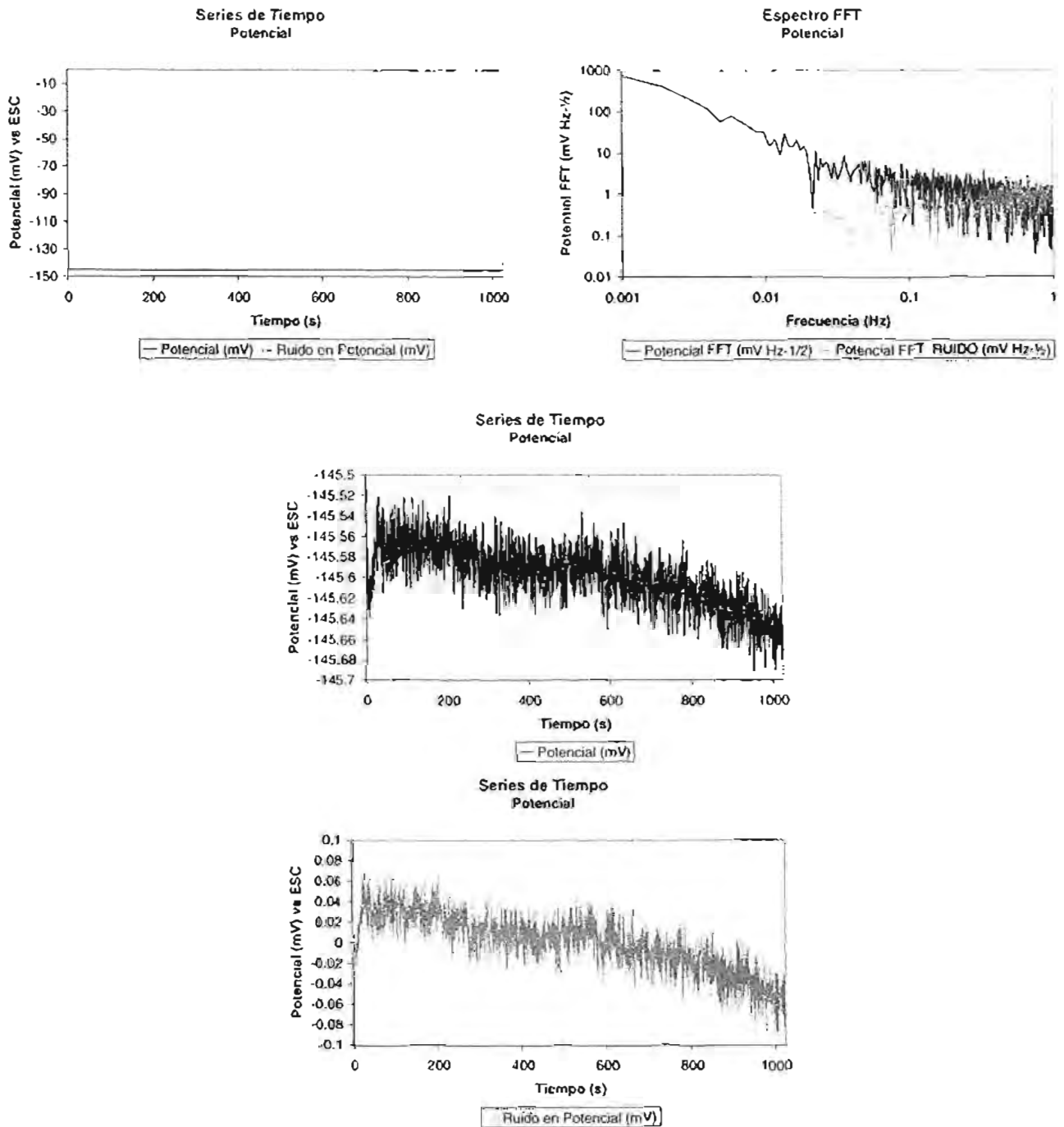


Fig. 3.2.5. Series de tiempo y espectros de potencial del bronce fabricado en una solución de borato de sodio 0.1 M

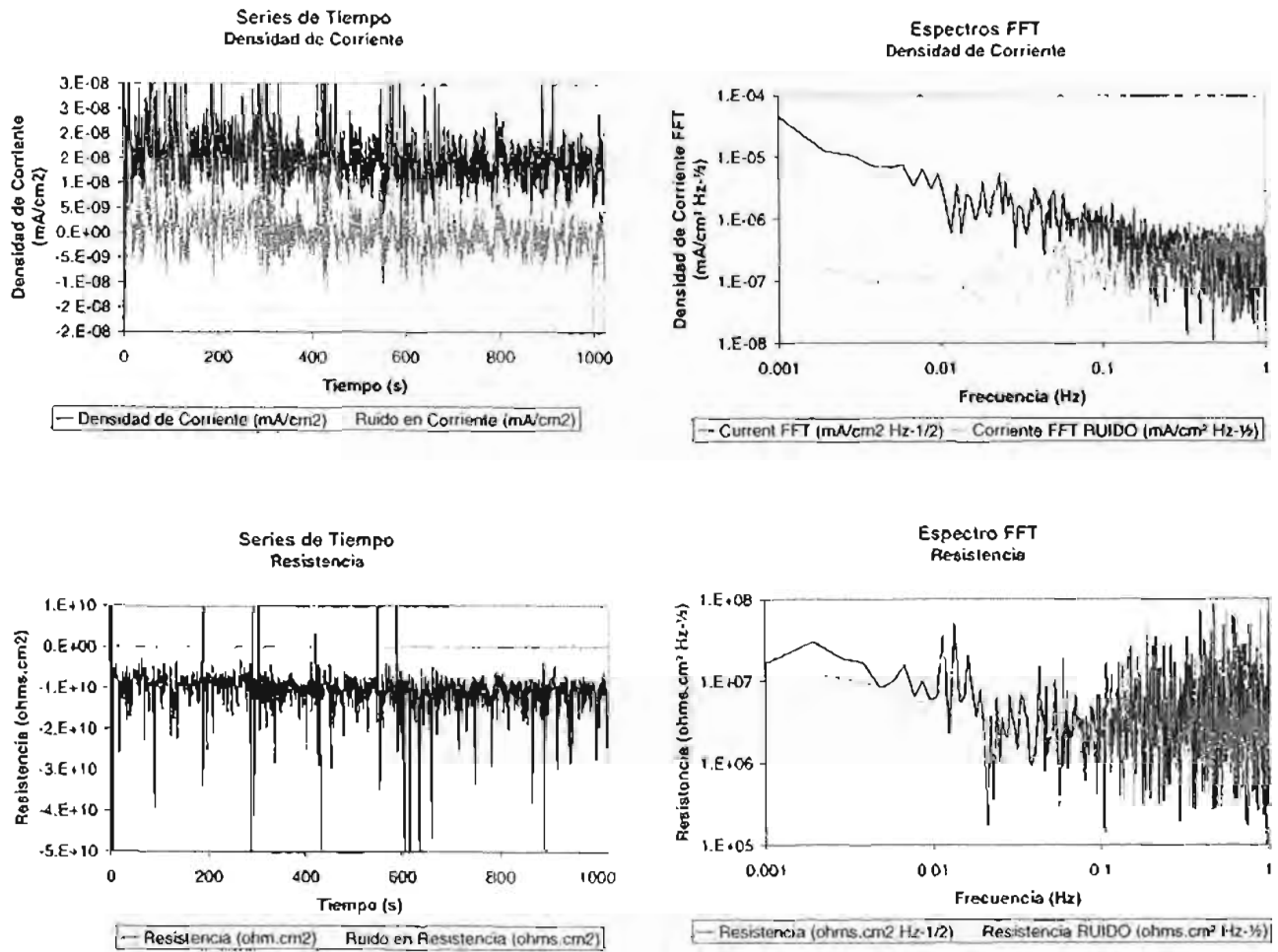


Fig. 3.2.6. Series de tiempo y espectros de la densidad de corriente y resistencia del bronce fabricado en una solución de borato de sodio 0.1 M

En la figura 3.2.6. se presentan las series de tiempo para la densidad de corriente y la resistencia con sus respectivas series “punto a punto”. En el caso de la densidad de corriente, los resultados entre ambos espectros tienen una diferencia de dos órdenes de magnitud, sin embargo, los espectros de resistencia arrojaron valores muy similares. En esta investigación todos los valores de los espectros de resistencia fueron muy similares independientemente de las series de las cuales fueron obtenidos. Esta situación proporcionaba un manejo indistinto de los valores de R_n , por lo que se decidió utilizar los provenientes de las series de tiempo originales en los cálculos donde se necesitara dicho valor.

3.2.1.2. Series de Tiempo
BRONCE DE CAMPANAS

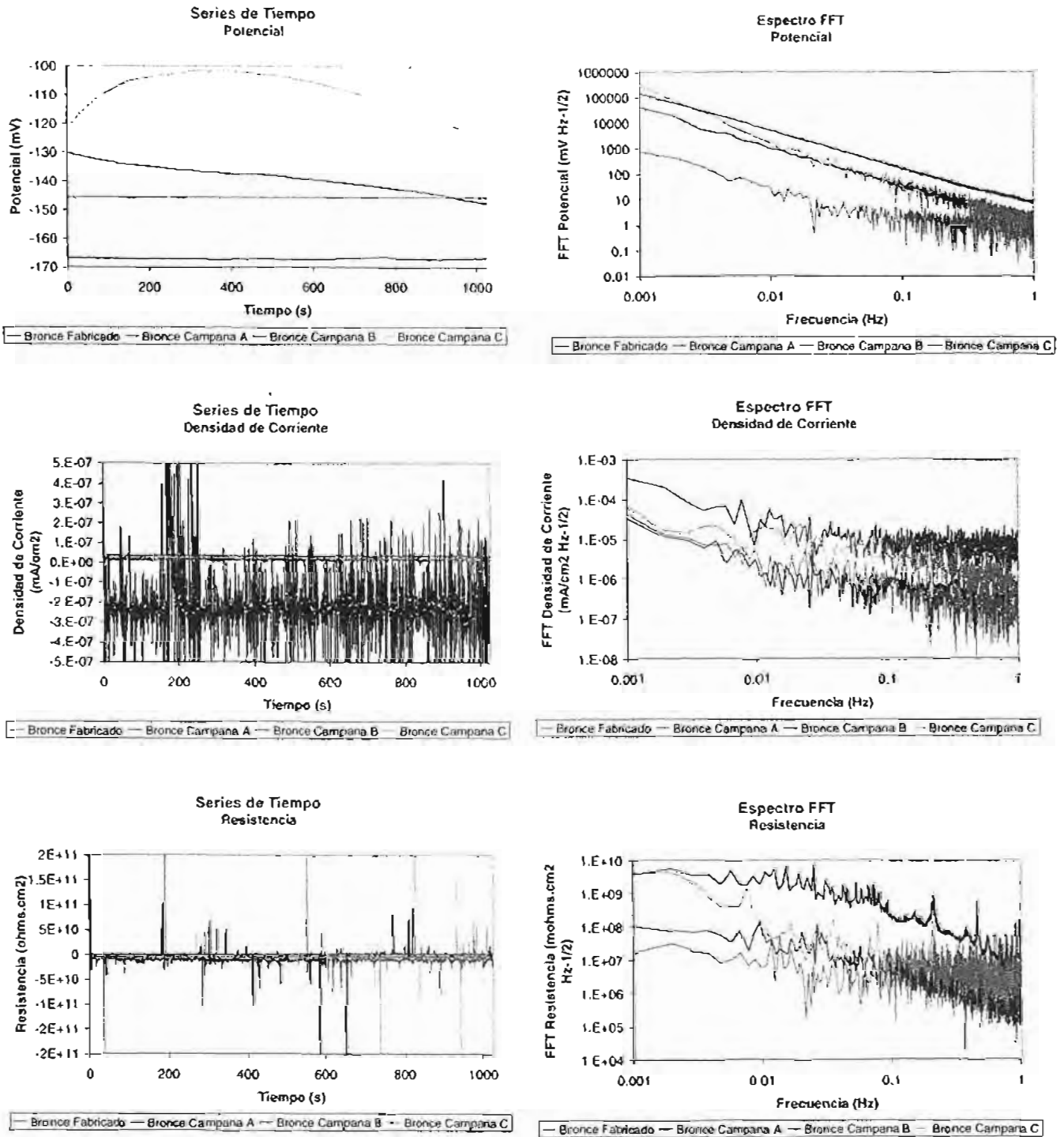


Fig. 3.2.7. Series de tiempo y espectros de los bronce en una solución de borato de sodio 0.1 M

En la figura 3.2.7. se pueden observar las series de tiempo originales y sus respectivos espectros para potencial, densidad de corriente y resistencia de todos los bronce estudiados. En el comportamiento del potencial se vuelve a observar que la campana C es la que presenta los valores más positivos de entre todos al igual que el mayor valor obtenido en su respectiva curva de FFT. En la densidad de corriente el bronce de la campana A es el que presenta un comportamiento diferente al de los otros tres materiales, teniendo oscilaciones de excesivos valores, dando con ello el espectro más bajo. Al observar el espectro de resistencia, se observa que la campana A es la que presenta los mayores valores en toda la curva teniendo a su vez valores de R_n muy similares a los de la campana C.

PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS

Con los resultados obtenidos en la técnica de Ruido Electroquímico, se estimó la resistencia de ruido (R_n) a partir de las desviaciones estándar de ruido en potencial y de ruido en corriente para cada aleación de bronce a través de la ecuación:

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

A partir de este valor, que en ocasiones se equipara con la resistencia a la polarización, se calcularon i_{corr} y V_{corr} con la ayuda de las expresiones 3.2.1.1. y 3.2.1.2.

Material	R_n (ohms)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mpa)
Bronce Fabricado	4834.86	4.310	1.987
Campana A	381116.09	0.102	0.047
Campana B	8909.24	2.560	1.180
Campana C	511185.29	0.038	0.018

Tabla 3.2.V Valores de los parámetros electroquímicos para cada uno de los bronce estudiados obtenidos a partir de la técnica de Ruido Electroquímico.

CAMPANAS

Caras Expuestas

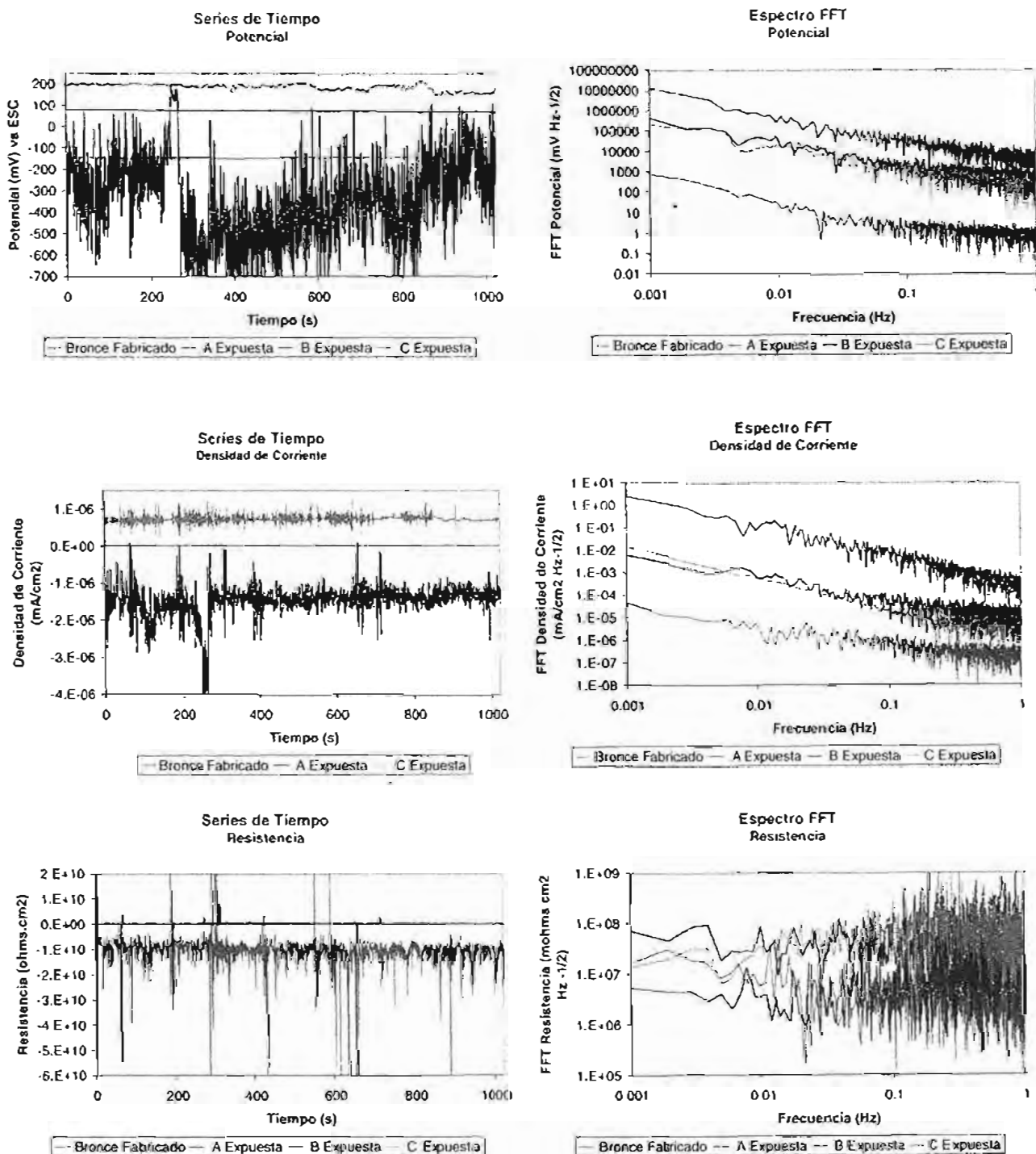


Fig. 3.2.8. Series de tiempo de potencial del bronce fabricado y las caras expuestas de las campanas en una solución de borato de sodio 0.1 M

Caras Protegidas

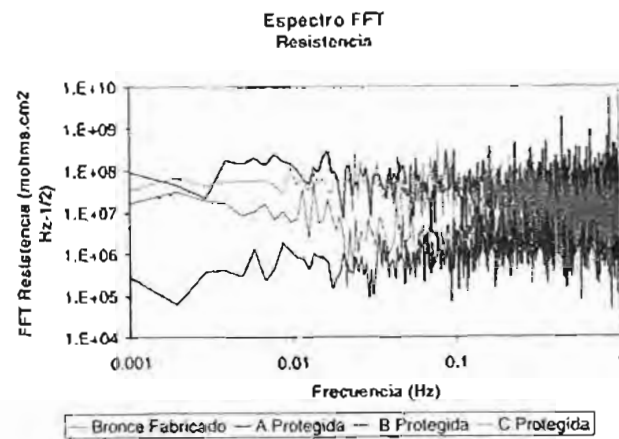
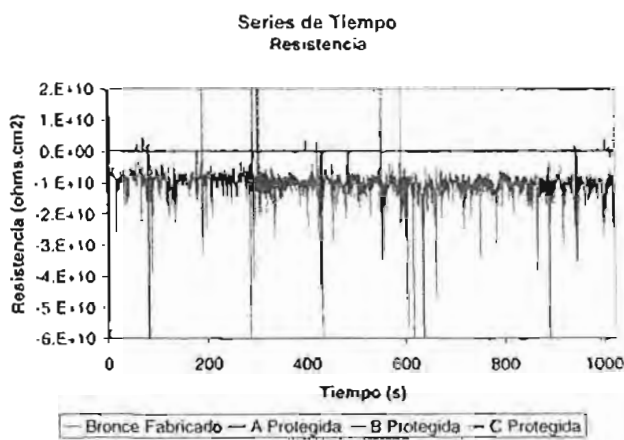
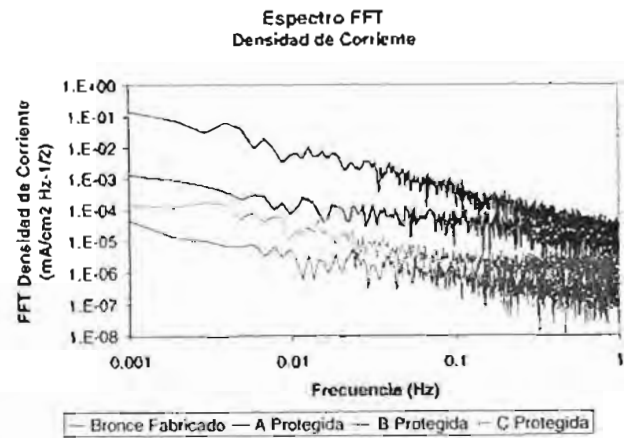
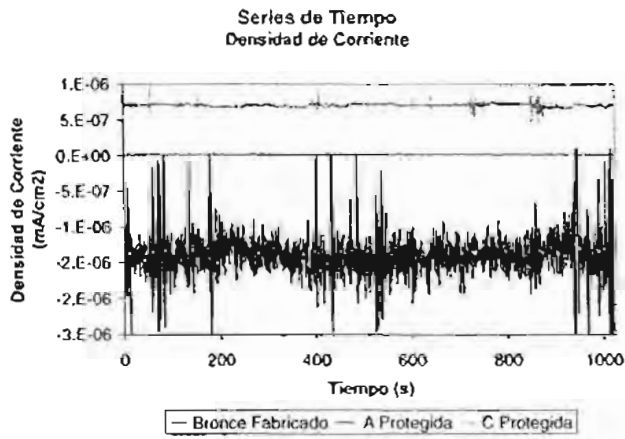
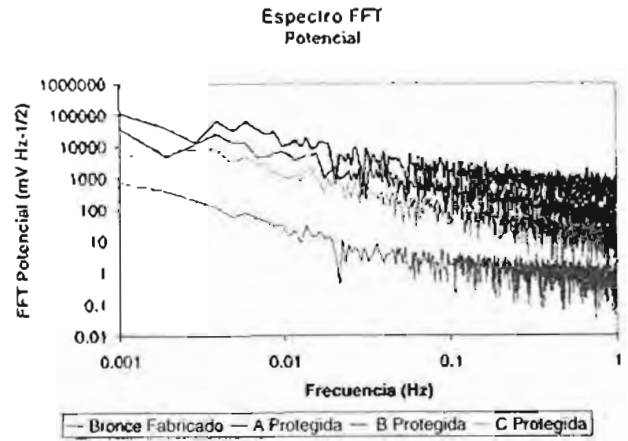
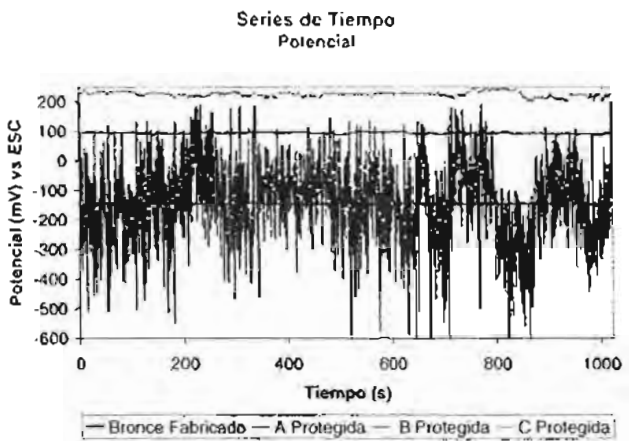


Fig. 3.2.9. Series de tiempo del potencial del bronce fabricado y las caras protegidas de las campanas en una solución de borato de sodio 0.1 M

Caras Internas

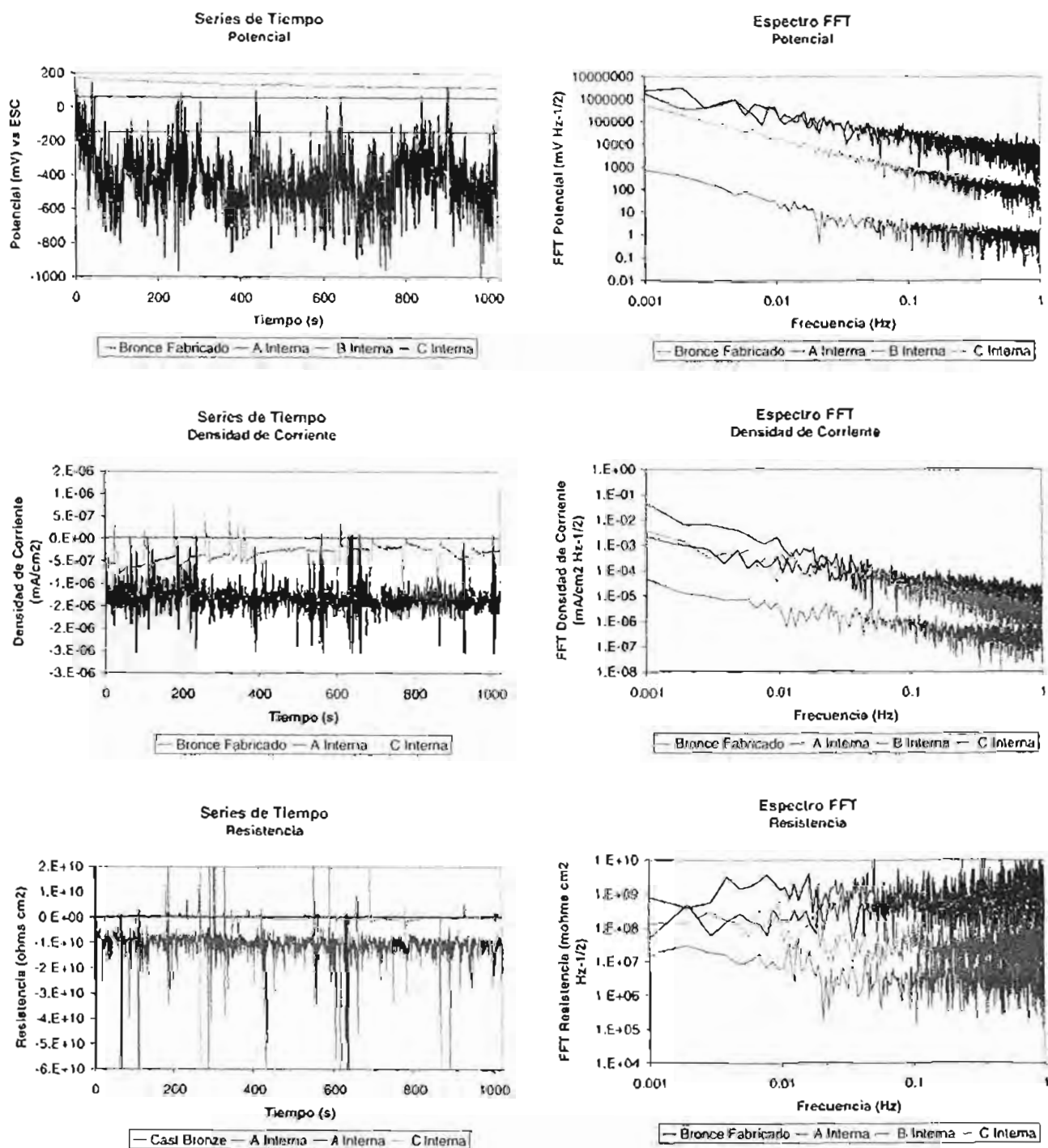


Fig. 3.2.10. Series de tiempo del potencial del bronce fabricado y las caras internas de las campanas en una solución de borato de sodio 0.1 M

En la figuras 3.2.8., 3.2.9. y 3.2.10. se presentan series de tiempo originales con sus respectivos espectros de potencial, densidad de corriente y resistencia de las pruebas ejecutadas sobre las superficies de las tres campanas estudiadas. Con estos se estimó la resistencia de ruido (R_n) a partir de las desviaciones estándar de ruido en potencial y de ruido en corriente para cada una de las superficies al igual que los valores de i_{corr} y V_{corr} .

Material	Superficie	R_n (ohms)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mpa)
Bronce Fabricado		4834.86	4.310	1.987
Campana A	Expuesta	40937.52	0.557	0.257
	Protegida	46667.63	0.489	0.225
	Interna	495000	0.046	0.021
Campana B	Expuesta	4550.73	8.573	3.952
	Protegida	5200.08	7.502	3.458
	Interna	45900.77	0.850	0.392
Campana C	Expuesta	36185.13	0.537	0.248
	Protegida	44198.58	0.440	0.203
	Interna	777274.38	0.025	0.012

Tabla 3.2.VI Valores de los parámetros electroquímicos para cada uno de las superficies de las campanas estudiadas obtenidos a partir de la técnica de Ruido Electroquímico.

3.2.3. IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

BRONCE DE CAMPANAS

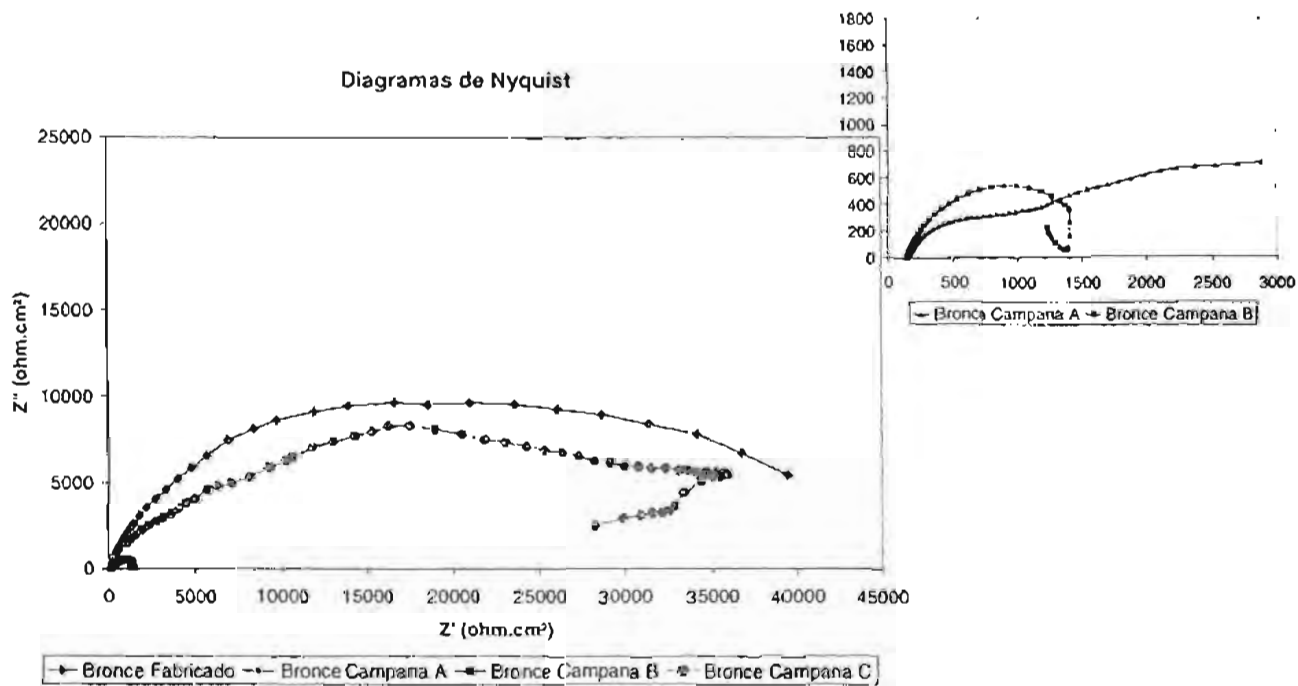


Fig. 3.2.11. Diagramas de Nyquist para los bronce inmersos en una solución de borato de sodio 0.1M.

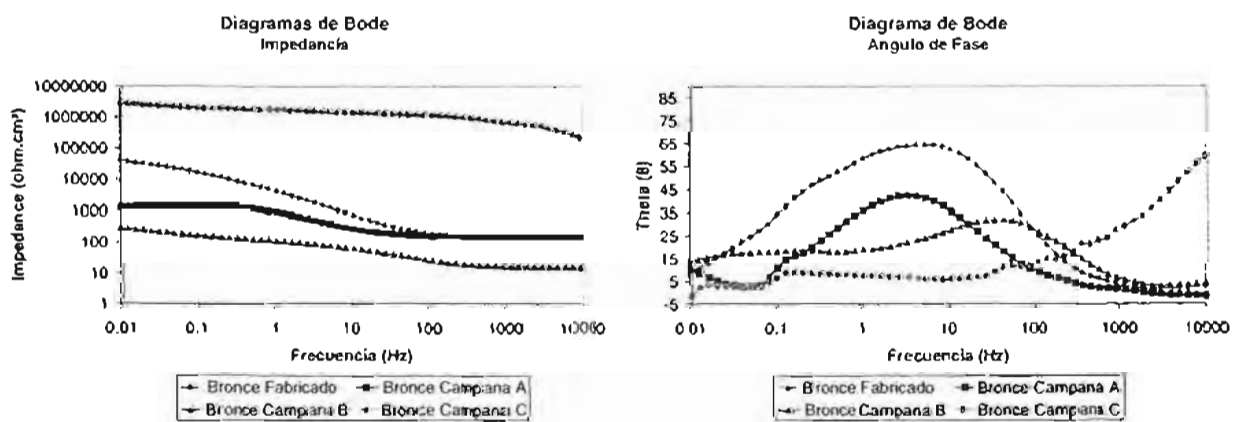


Fig. 3.2.12. Diagramas de Bode para los bronce inmersos en una solución de borato de sodio 0.1M.

En la figura 3.2.12. se presentan los diagramas de Bode para los diferentes broncees analizados y claramente se vuelve a observar que la campana C presenta un comportamiento distinto al de los demás materiales. Dicho bronce tiene valores de impedancia dos órdenes de magnitud mayores a los demás, mientras que en el esquema de ángulos de fase la curva simplemente disminuye con la frecuencia.

A partir de los resultados del estudio de Impedancia Electroquímica se estimaron los valores de i_{corr} a partir de de valores de R_p (que en este caso se consideró a la resistencia a la transferencia de carga, R_{ic}) de los diagramas de impedancia. Estos valores a su vez sirvieron para obtener la velocidad de corrosión de la misma forma descrita que en el caso de Ruido Electroquímico.

Material	R_{ic} (ohms)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mpa)
Bronce Fabricado	39915.51	0.522	0.241
Campana A	1252.90	31.137	14.352
Campana B	296.80	76.856	35.427
Campana C	2764473	0.007	0.003

Tabla 3.2.VII Valores de los parámetros electroquímicos para cada uno de los materiales estudiados obtenidos a partir de la técnica de Impedancia Electroquímica.

CAMPANAS

Caras Expuestas

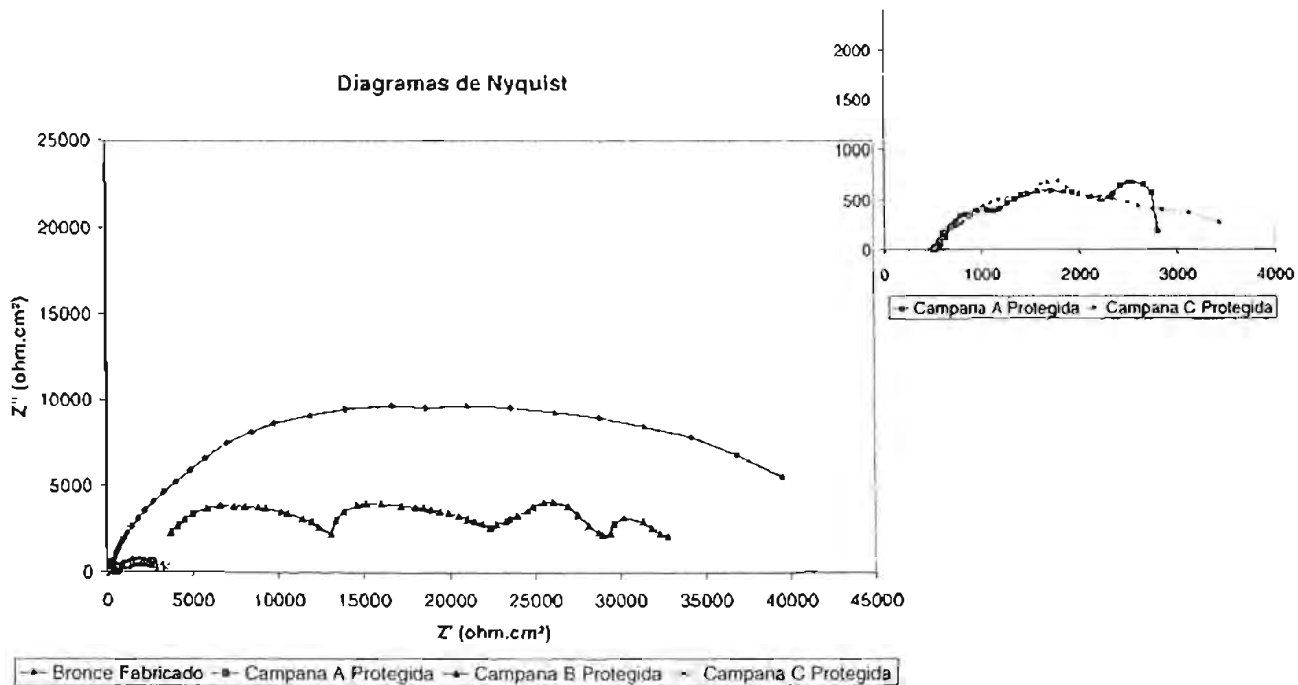


Fig. 3.2.13. Diagrama de Nyquist para las caras expuestas de las campanas inmersas en una solución de borato de sodio 0.1M.

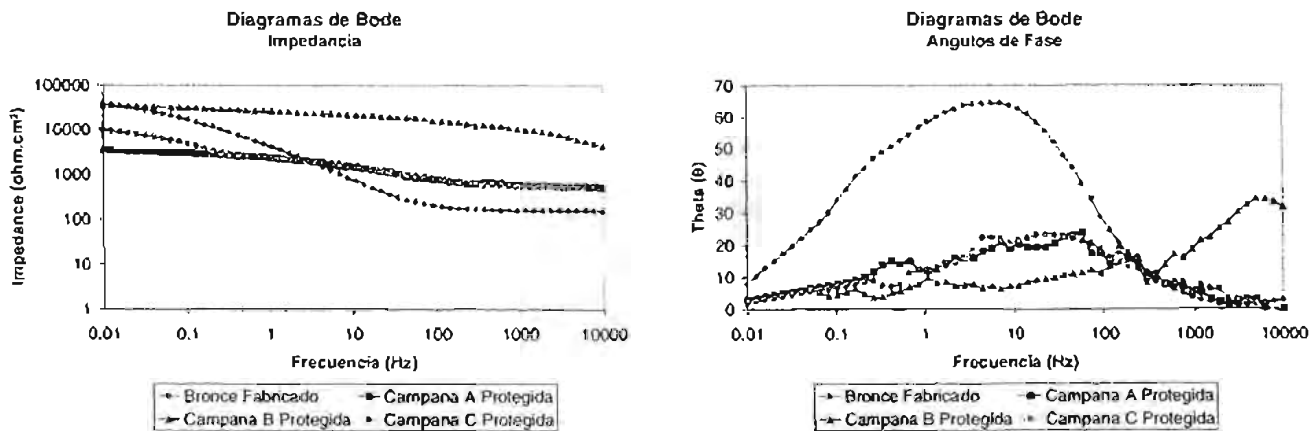


Fig. 3.2.14. Diagramas de Bode para las caras expuestas de las campanas inmersas en una solución de borato de sodio 0.1M.

Caras Protegidas

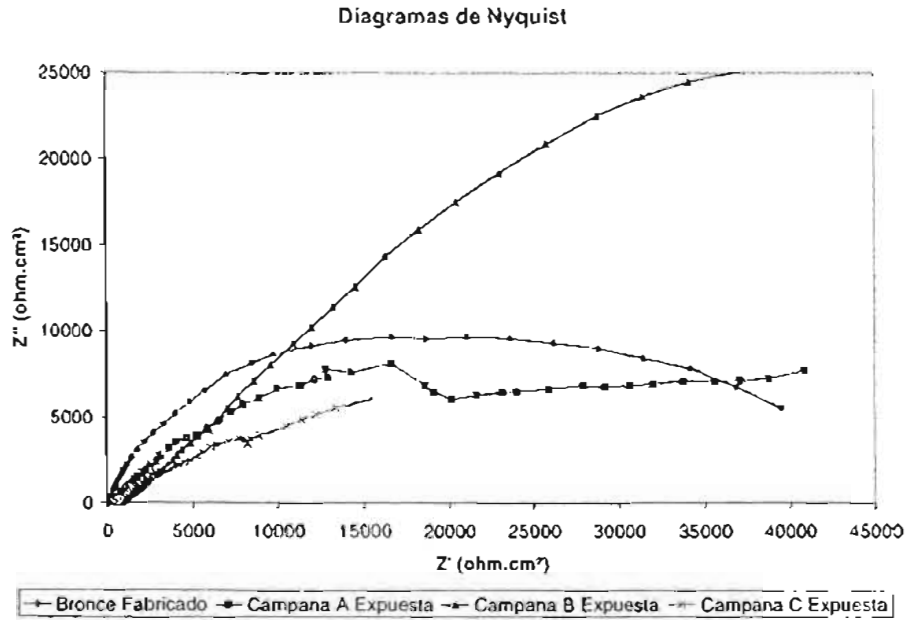


Fig. 3.2.15. Diagramas de Nyquist para las caras protegidas de las campanas inmersas en una solución de borato de sodio 0.1M.

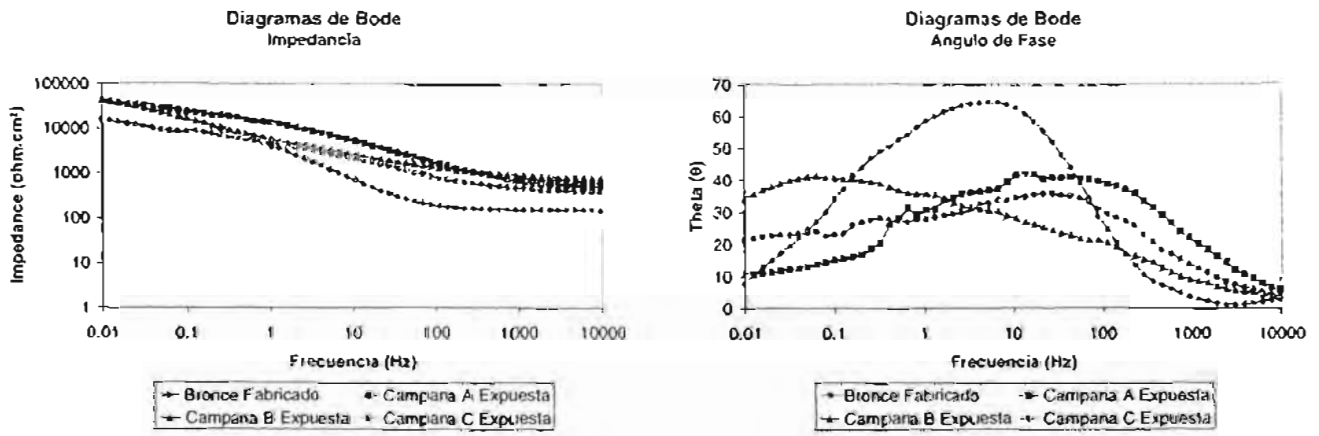


Fig. 3.2.16. Diagramas de Bode para las caras protegidas de las campanas inmersas en una solución de borato de sodio 0.1M.

Caras Internas

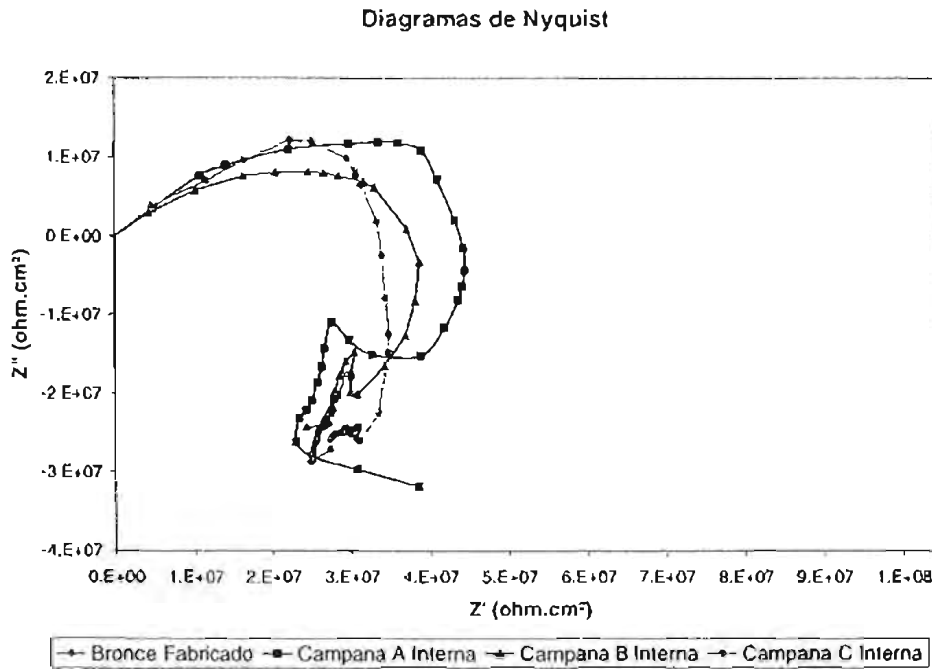


Fig. 3.2.17. Diagramas de Nyquist para las caras internas de las campanas inmersas en una solución de borato de sodio 0.1M.

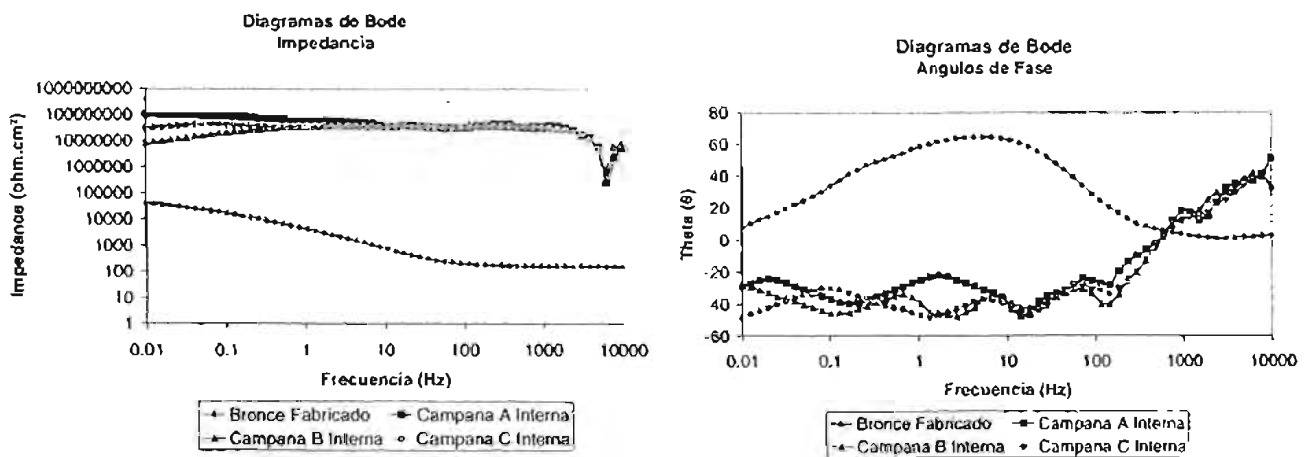


Fig. 3.2.18. Diagramas de Bode para las caras internas de las campanas inmersas en una solución de borato de sodio 0.1M.

En las figuras 3.2.14., 3.2.16. y 3.2.18. se presentan los diagramas de Bode para las diferentes superficies de las campanas analizadas. Con los resultados obtenidos en esta técnica se calcularon los valores de i_{corr} a partir de de valores de R_p (que también en estos casos los valores que se consideraron fueron las resistencias a la transferencia de carga, R_{tc}) de los diagramas de impedancia. Estos valores a su vez sirvieron para obtener la velocidad de corrosión como se ha descrito anteriormente.

Material	Superficies	R_{tc} (ohms)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mpa)
Bronce Fabricado		39915.51	0.522	0.241
Campana A	Expuesta	10124.69	1.920	0.885
	Protegida	44458.55	0.878	0.404
	Interna	3.15×10^7	0.000348	0.000299
Campana B	Expuesta	3450.37	6.611	3.047
	Protegida	16678.63	1.166	0.537
	Interna	8.23×10^6	0.00487	0.00224
Campana C	Expuesta	36523.23	1.068	0.492
	Protegida	41620.43	0.548	0.253
	Interna	1.02×10^8	0.000224	0.00010

Tabla 3.2.VIII Valores de los parámetros electroquímicos para cada uno de las superficies de las campanas obtenidos a partir de la técnica de Impedancia Electroquímica.

Dentro de todos los valores resultantes de esta técnica, los más llamativos por sus diferencias se presentan en la figura 3.2.17. En estos diagramas de Nyquist se observan claramente rizados inductivos que pueden estar asociados a la adsorción y desorción de especies intermedias en la superficie del metal. Este tipo de procesos son los que pueden controlar la velocidad del proceso en un momento dado. Como se ha determinado que la disminución del diámetro de los rizados se puede asociar a un mayor recubrimiento de la superficie, en este caso se puede decir que la Campana C es la que tiene un recubrimiento más grande. Esta situación puede deberse a que dicha campana es la más antigua de los tres monumentos estudiados.

3.2.4. COMPARACIÓN DE PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS.

BRONCE DE CAMPANAS

En la tabla 3.2.IX se presentan los diferentes resultados para los distintos aleaciones de bronce estudiadas en laboratorio con la ayuda de las tres técnicas electroquímicas explicadas. Grosso modo se observa que los valores de velocidad de corrosión son más altas en la técnica de Impedancia Electroquímica mientras que las más bajas fueron las obtenidas por Ruido Electroquímico. Las tres técnicas indican que la Campana C es la que presenta los valores más bajos de velocidad de Corrosión. Con esto se reitera que dicho monumento se encuentra bajo mayores condiciones de protección bajo los parámetros electroquímicos analizados. Hay que recordar que dicha campana es la que presenta el valor de potencial de reposo más negativo atribuido a su vez al alto contenido de estaño presente en la aleación.

Material	Rp (ohms)			i_{corr} (mA/cm ²)			V_{corr} (mpa)		
	CP	RE	EIE	CP	RE	EIE	CP	RE	EIE
Bronce Fabricado	493.65	4834.86	39915.51	42.21	4.310	0.522	19.457	1.987	0.240
Campana B (23%Sn)	1239.73	8909.24	296.80	18.42	2.560	76.856	8.491	1.180	35.427
Campana A (25%Sn)	15605.04	381116.09	1252.90	2.5	0.01	31.137	1.152	0.047	14.352
Campana C (25.5%Sn)	20462.97	511185.29	2764473	0.95	0.038	0.007	0.438	0.018	0.003

Tabla 3.2.IX Valores de los parámetros electroquímicos para cada uno de los materiales estudiados obtenidos a partir de las diferentes técnicas empleadas.

Tomando en cuenta los resultados de las tres técnicas electroquímicas para cada uno de los bronce de las campanas bajo estudio, se observa que los valores de velocidad de corrosión disminuyen en función del incremento de estaño presente en la aleación. Dicho comportamiento es considerado como una prueba experimental de que la adición de estaño como elemento aleante proporciona al bronce una protección contra la corrosión. La postura descrita se presenta en la figura 3.2.19.

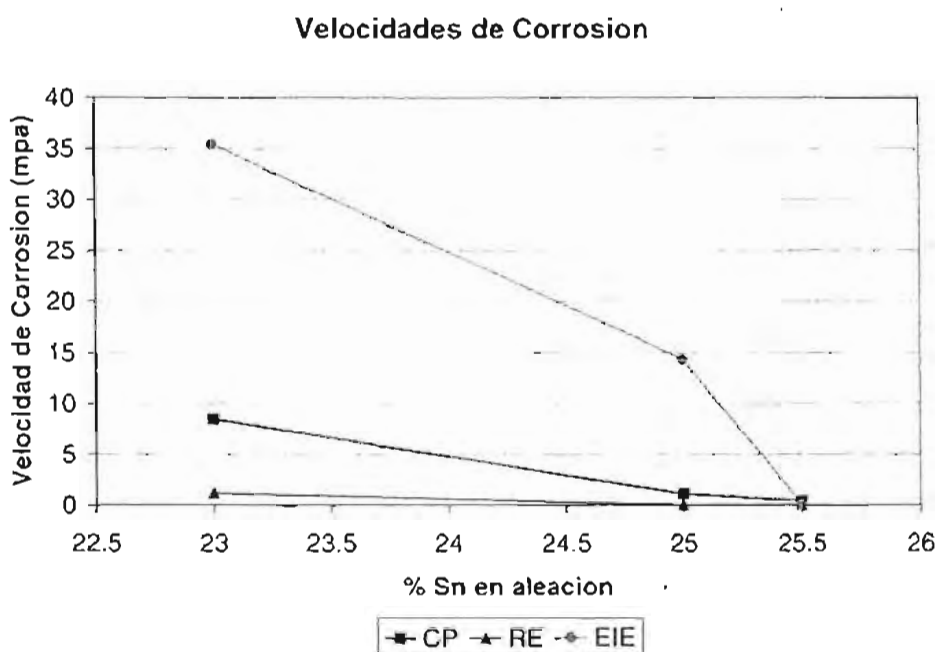


Figura 3.2.19. Disminución de la velocidad de corrosión en función de la cantidad de estaño presente en la aleación de las campanas estudiadas.

SUPERFICIES DE LAS CAMPANAS

En la tabla 3.2.X se destacan los resultados para los distintas superficies de las campanas estudiadas “in situ” por medio de dos técnicas electroquímicas. De manera general se observa que los valores de velocidad de corrosión son más altas en la técnica de Impedancia Electroquímica. Las dos técnicas indican que la Campana C es la que presenta los valores más bajos de velocidad de Corrosión confirmando de nuevo que dicho monumento presenta mayores condiciones de protección bajo los parámetros electroquímicos analizados.

Material	Superficies	Rp (ohms)		i _{corr} (mA/cm ²)		V _{corr} (mpa)	
		RE	EIE	RE	EIE	RE	EIE
Bronce Fabricado		4834.86	39915.51	4.310	0.522	1.987	0.240
Campana B (23%Sn)	Expuesta	4550.73	3450.37	8.573	6.611	3.952	3.047
	Protegida	5200.08	16678.63	7.502	1.166	3.458	0.537
	Interna	45900.77	8.23 X 10 ⁶	0.850	0.00487	0.392	0.00224
Campana A (25%Sn)	Expuesta	40937.52	10124.69	0.557	1.920	0.257	0.885
	Protegida	46667.63	44458.55	0.489	0.878	0.225	0.404
	Interna	495000	3.15 X 10 ⁷	0.046	0.000348	0.021	0.000299
Campana C (25.5%Sn)	Expuesta	36185.13	36523.23	0.537	1.068	0.248	0.492
	Protegida	44198.58	41620.43	0.440	0.548	0.203	0.253
	Interna	777274.38	1.02 X 10 ⁸	0.025	0.000224	0.012	0.00010

Tabla 3.2.X Valores de los parámetros electroquímicos para cada uno de las superficies de las campanas estudiadas obtenidos a partir de Ruido Electroquímico e Impedancia Electroquímica.

Considerando los resultados de Ruido Electroquímico para cada una de las superficies de las campanas bajo estudio, se observa que los valores de velocidad de corrosión disminuyen en función del incremento de estaño presente en la aleación. De igual manera, las superficies expuestas de las campanas presentan valores de corrosión casi diez veces mayores comparándolos con los de las superficies internas. Dicho comportamiento puede ser explicado por la mayor exposición a la humedad debido al mojado por lluvia y a elementos reactivos acarreados por el viento. Estos resultados también son considerados como una confirmación experimental que se suponía desde un principio al observar que las superficies expuestas eran las que presentaban mayor cantidad de productos de corrosión de coloraciones azules. La descripción gráfica se presenta a continuación:

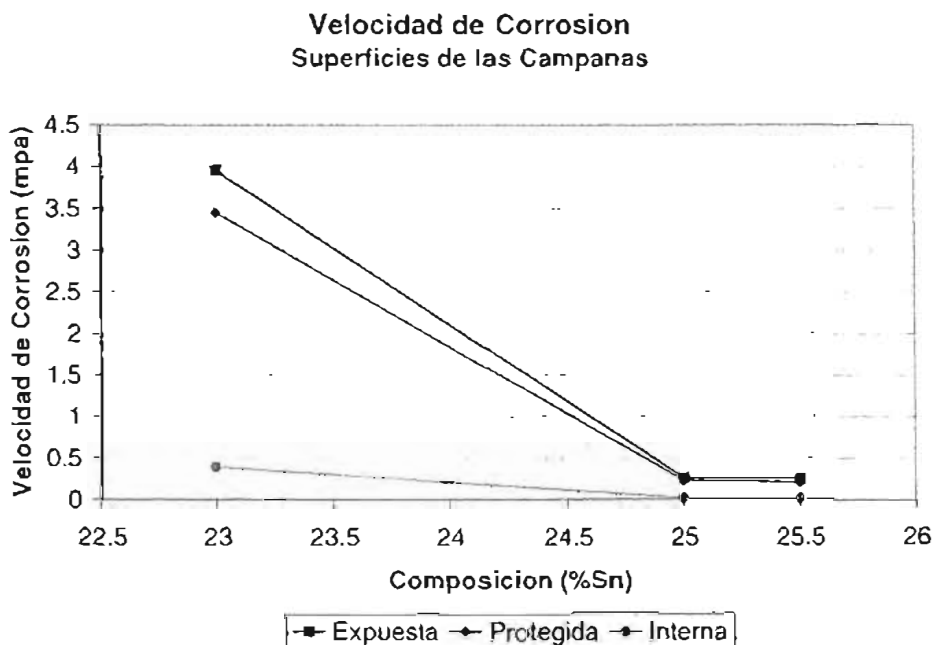


Figura 3.2.20. Comparación de la velocidad de corrosión en las superficies de las campanas estudiadas en función de la cantidad de estaño presente en su aleación (Ruido Electroquímico).

A través de los resultados de Impedancia Electroquímica para cada una de las superficies de las campanas estudiadas nuevamente se observó que los valores de velocidad de corrosión disminuyen en función del incremento de estaño presente en la aleación. En esta otra ocasión se reiteró que las superficies expuestas de las campanas presentan valores de corrosión mucho más altos que las superficies internas. Los resultados de ambas técnicas son congruentes entre sí y confirman experimentalmente las observaciones de mayor corrosión en en las superficies expuestas. El comportamiento descrito se presenta en la figura 3.2.21.

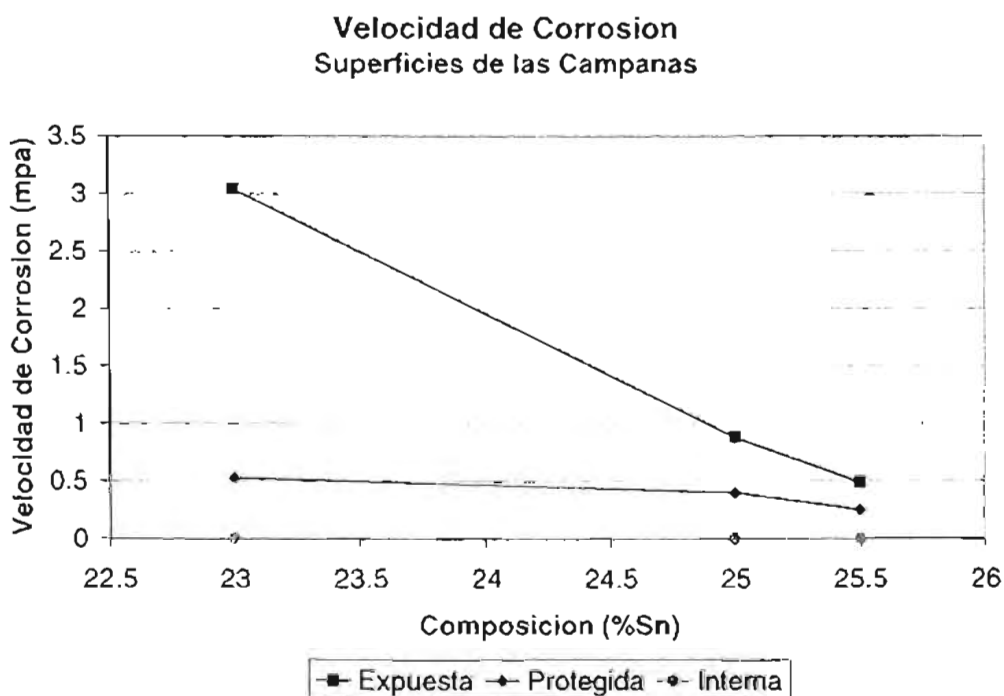


Figura 3.2.21. Comparación de la velocidad de corrosión en las superficies de las campanas estudiadas en función de la cantidad de estaño presente en su aleación (Impedancia Electroquímica).

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

“La conclusión es que sabemos muy poco y sin embargo es asombroso lo mucho que conocemos. Y más asombroso todavía que un conocimiento tan pequeño pueda dar tanto poder”

Bertrand Arthur William Russell

4. CONCLUSIONES

Dentro de las conclusiones de este trabajo de investigación, se pueden observar diferentes rubros que se han explorado con la finalidad de llenar algún vacío en el conocimiento, confirmar algunos aspectos anteriormente determinados y establecer conexiones entre las disciplinas antropológicas y los estudios fundamentados en el “método científico”.

Electroquímica

- El plomo presente en las aleaciones de bronce es agregado para mejorar la calidad del conformado mecánico, y en los materiales estudiados proporcionó un potencial de reposo más negativo.
- El incremento del contenido de estaño en los bronce estudiados suministró a su vez potenciales de reposo más negativos.
- Las técnicas electroquímicas realizadas en laboratorio indicaron una disminución en la velocidad de corrosión en función del incremento de estaño presente en las aleaciones de bronce analizadas.
- Las técnicas de Ruido Electroquímico y de Impedancia Electroquímica realizadas sobre las superficies de las campanas “in situ”, mostraron que la velocidad de corrosión decrece al aumentar la cantidad de estaño presente en la aleación. Así mismo, las superficies expuestas de las campanas presentan una mayor velocidad de corrosión que la de las superficies internas.
- Las series “*punto a punto*” son aquellas que tienen un comportamiento de oscilación alrededor de cero y las que en realidad arrojan los resultados de Ruido Electroquímico. En esta investigación en particular, resultó indistinto utilizar estos valores o los de las series originales para obtener información concerniente a la velocidad de corrosión.

Arqueometría

- El análisis de composición química estableció que las aleaciones de las campanas estudiadas contienen proporciones de estaño alrededor de 25%, hecho que confirma lo referido en la tradición campanológica, y cuya proporción fue establecida en China desde el siglo V a.C. Cabe recalcar que la campana que no está rota es la que presenta un contenido mayor de estaño y a su vez una menor cantidad de plomo.
- Los estudios metalográficos sugieren un procedimiento de elaboración distinto al que se conoce hoy en día, pudiendo plantear con ello que las campanas investigadas en este proyecto recibieron un tratamiento térmico posterior que eliminara la presencia del eutectoide (α y ϵ) de la microestructura o que el molde de arena usado en la elaboración se rompiera dando así un rápido enfriamiento. Como la primera alternativa requiere una mayor inversión económica en el proceso de fabricación, se puede llegar a establecer que la segunda opción hubiera ocurrido con una mayor probabilidad.
- Las pruebas de Difracción de Rayos X y del Microscopio Electrónico de Barrido mostraron tres tipos de características generales de las pátinas formadas en las campanas. La primera modalidad se presentó en las caras expuestas con tonalidades azul y verde, presencia de sulfatos y microestructuras cristalinas. La segunda variedad se encontró en las superficies internas, con óxidos de color café y negro y microestructuras planas. Y la tercera de ellas al parecer consistió en una combinación de las primeras dos; localizada en las superficies protegidas con zonas de color azulado sobre fondo café y manchas oscuras, mezcla de sulfatos y óxidos y un tipo de microestructura granulosa.

Conservación

- Las campanas históricas constituyen una categoría patrimonial caracterizada por la portación de información arqueológica e histórica en términos estéticos, musicales e iconográficos, así como por su entrañable contenido simbólico y social. Es por eso que todo tipo de estudios, en especial los de carácter metalúrgico, desembocan en medidas a corto plazo que ayudan tanto a la supervivencia física de dichos monumentos como a la conservación de la información sociocultural guardada en ellas.
- Las pátinas desarrolladas sobre objetos de aleaciones de cobre son consideradas estéticas y deseables bajo ciertas circunstancias, en especial cuando se consideran indicadores indirectos de antigüedad, así como fuentes de información arqueológica. La presencia misma y la calidad de las pátinas sobre los objetos patrimoniales son factores prioritarios en términos de conservación y únicamente pueden modificarse si se sustenta *científicamente* que su presencia pone en riesgo la integridad del monumento.
- Los proyectos actuales de conservación del patrimonio cultural abordan tanto los aspectos tangibles como los intangibles para mantener adecuadamente su integridad. Para alcanzar este objetivo se necesita la colaboración de distintas disciplinas, en especial de aquellas susceptibles a la aportación de técnicas proveedoras de información hasta ahora no disponible. La participación de la metalurgia ha demostrado que puede caracterizar materiales y proponer condiciones de deterioro para generar con ello procedimientos de conservación aplicables a todo tipo de monumentos metálicos. Este tipo de colaboraciones claramente indica una ampliación en la frontera del conocimiento de todas las disciplinas involucradas, resultando así una conveniente salvaguarda del acervo cultural.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**“Ordenar bibliotecas es ejercer de un modo
silencioso el arte de la crítica”**

Jorge Luis Borges

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABASCAL PALAZÓN, JUAN MANUEL y SANZ GANO, RUBÍ

1993. Bronces Antiguos del Museo de Albacete. Instituto de Estudios Albacetences de la Excma. Diputación de Albacete. Madrid. España.

ASM HANDBOOK

1987. Volume 2. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. ASM International. USA.

ASM HANDBOOK

1973. Volume 8. Metallography, Structures and Phase Diagrams. 8th Edition. American Society for Metals. USA

ASM HANDBOOK

1998. Volume 13. Corrosion. ASM International. USA.

AVNER, S.H.

1974. Introduction to Physical Metallurgy. Mc Graw-Hill. New York.

BABOIAN, R, CLIVER, E. B., and BELLANTE, E. L.

1990. The Statue of Liberty Restoration. NACE International. USA.

BAGOTSKII, V. S.

1993. Fundamentals of Electrochemistry. Plenum Press. New York.

BOCKRIS, JOHN O'M and KHAN, SHAHED U. M.

1993. Surface Electrochemistry. A Molecular Level Approach. Plenum Press. New York, USA.

BRAGARD, R. Y DE HEN, FERD J.

1973. Instrumentos de Música. Ediciones Daimon, Manuel Tamayo. España.

BRAUN, ROBERT D.

1987. Introduction to Instrumental Analysis. McGraw-Hill Company. New York, USA.

BRUNORO, G., FRIGNANI, A., COLLEDAN, A. and CHIAVARI, C.

2003. "*Organic Films for Protection of Copper and Bronze Against Acid Rain Corrosion*". Corrosion Science. Vol. 45.

CALVO, ANA

1997. Conservación y Restauración. Materiales, técnicas y procedimientos de la A a la Z. Ediciones del Serbal. España.

CARRILLO Y GARIEL, ABELARDO

1989. Campanas de México. Instituto de Investigaciones Estéticas. UNAM. México.

CENTRO ESPAÑOL DE INFORMACIÓN DEL COBRE

1974. El Cobre y sus Aleaciones en la Tecnología. Helios, S.A.. Madrid, España.

CICILEO, GABRIELA P., CRESPO, MIGUEL A. and ROSALES BLANCA M.

2004. "*Comparative study of patinas formed on statuary alloys by means of electrochemical and surface analysis techniques*". Corrosion Science. Volume 46, Issue 4.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CLIMENT-FONT, A., DEMORTIER, G., PALACIO, C., MONTERO, I., RUVALCABA-SIL, J. L., and DÍAZ, D.
1998. "Characterization of Archaeological Bronzes Using PIXE, PIGE, RBS and AES Spectrometries". Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Vol. B 134.
- CHARLOT, G. Y SAULNIER, J.
1976. Análisis Cualitativo Rápido de Aniones y de Cationes. Alhambra, España.
- DICCIONARIO DE LA LENGUA ESPAÑOLA
2001. Real Academia Española. Vigésima Segunda Edición. Mateu Cromo, Artes Gráficas, S. A. España.
- DICCIONARIO DE MÚSICA
1986. Ediciones Generales Anaya, S.A. España
- ERIKSSON, P., JOHANSSON, L. G., and GULLMAN, J.
1993. "A Laboratory Study of Corrosion Reactions on Statue Bronze". Corrosion Science. Vol. 34. No. 7.
- EWING, GALEN W.
1985. Instrumental Methods of Chemical Analysis. 5TH Edition. McGraw-Hill Book Company. New York, USA.
- FITZGERALD, K.P., NAIRN, J. and ATRENS, A.
1998. "The Chemistry of Copper Patination". Corrosion Science. Vol. 40, No. 12.
- FRANEY, J.P. and DAVIES, M.P.
1987. Corrosion Science, Vol. 27.
- FONSECA, I. T. E., PICCIOCHI, R. MENDONÇA, M. H., and RAMOS, A. C.
2003. "The atmospheric corrosion of copper at two sites in Portugal: a comparative study, Corrosion Science". Artículo en Prensa
- FONTANA, MARS G. and GREENE, NORBERT D.
1978. Corrosion Engineering. McGraw-Hill. USA.
- GENESCÁ, JOAN
1994. Más allá de la Herrumbre III. Corrosión y Medio Ambiente. Fondo de Cultura Económica. Colección: La Ciencia desde México. No. 121. México
- GENESCÁ LLONGUERAS, JUAN
2002. Técnicas Electroquímicas para el Control y el Estudio de la Corrosión. Facultad de Química. UNAM.
- GÓMEZ OROZCO, FEDERICO
1943. Congreso Terciario Franciscano de el "Santo Evangelio" de México. Conferencias Literarias Miguel Dorantes Aguilar. Monografía del Convento e Iglesia Franciscanos de Cuernavaca Morelos. México, D. F.
- GRAEDEL, T.E., FRANEY, J.P. and KAMMLOTT, G. W.
1983. "The Corrosion of Copper by Atmospheric Sulphurous Gases". Corrosion Science. Vol 23. No. 11.
- GRAEDEL, T.E., MC CRORY-JOY, C. y FRANEY, J.P.
1986. Journal of Electrochemistry Soc. Vol. 133.
- GRAEDEL, T.E.
1987. "Copper patinas formed in the atmosphere - III. A semi quantitative assessment of rates and constraints in the greater New York Metropolitan Area". Corrosion Science. Vol 27 No. 7.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

HABERER, CLAUDE., WOLFF, CHARLES-MICHEL., COLLIN, JEAN-PAUL., LEIBENGUTH, JEAN-LOUIS.,
et SCHWING, JEAN-PAUL

1981. "Étude électrochimique de la diffusion de l'oxygène sec, ou en solution aqueuse, à travers des films macromoléculaires de peinture". *Electrochimica Acta*, Vol. 26, No. 6.

HE, W., ODNEVALI., WALLINDER, and LEYGRAF, C.

2001. *Corrosion Science*, Vol. 43.

HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ, LUCAS y GONZÁLEZ PÉREZ, CLAUDIO

2002. *Introducción al Análisis Instrumental*. Editorial Ariel, S. A. Barcelona, España.

JACKSON, ALBERT and DAY, DAVID

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

JONES, DENNY A.

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

KOEHLER, W. A.

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

KRÄTSCHMER, A., ODNEVALL WALLINDER, I. and LEYGRAF, C.

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

KUCERA, VLADIMIR and MATTSON, EINAR

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

LEIDHEISSER, HENRY JR.

1971. *The Corrosion of Copper, Tin, and their Alloys*. John Wiley and Sons Inc. USA.

MABILLE, I., BERTRAND, A., SUTTER, E. M. M., and FIAUD, C.

2003. Mechanism of dissolution of a Cu – 13 Sn alloy in low aggressive conditions, *Corrosion Science*, Vol. 45.

MANN, CHARLES K., VICKERS, THOMAS J. and GULICK, WILSON M.

1974. *Instrumental Analysis*. Harper & Row Publishers. New York. USA.

MARIACA RODRÍGUEZ ET AL.

1999. *Corrosividad Atmosférica (MICAT-México)*. Ed. Plaza y Valdés. UNAM. México.

MARTÍ, SAMUEL

1968. *Instrumentos Musicales Precortesianos*. Instituto Nacional de Antropología e Historia. México

MENDONZA, A. R. and CORVO, A. F.

1999. *Corrosion Science*, Vol. 41.

MENDOZA GARCÍA, HÉCTOR RENÉ

1992. *Corrosión Atmosférica de un Bronce (Cu-9Sn)*. Tesis. Facultad de Química. UNAM. México

MILAZZO, M. AND CICARDI, C.

1997. Simple Methods for Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis of Ancient Metal Objects of Archaeological Interest. *X-Ray Spectrometry*. Vol 26.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MORISSETTE, JÉRÔME-RENÉ

1992. Sauvegarde des monuments de bronze, Centre de conservation du Québec. Ministère des Affaires culturelles. Canada.

MORRAL, F.R., JIMENO, E. Y MOLERA P.

1985. Metalurgia General. Tomo 2. Ed. Reverté, S.A., España.

MULLER, AMY J., and McCRORY-JOY, CAROLYN

1987. "Chromatographic Analysis of Copper Patinas Formed in the Atmosphere". Corrosion Science. Vol 27.

NASSAU, K., MILLER, A. E., and GRAEDEL, T. E.

1987. a. "The Reaction of Simulated Rain with Copper, Copper Patina, and some Copper Compounds". Corrosion Science. Vol 27. No 7.

NASSAU, K, GALLAGHER, P. K., MILLER, A. E. and GRAEDEL, T. E.

1987. b. "The Characterization of Patina Components by X-Ray Diffraction and Evolved Gas Analysis". Corrosion Science. Vol 27. No 7.

NACE

1984. Corrosion Basics. An Introduction. Nacional Association of Corrosion Engineers. USA.

NICOLINI, GÉRARD

1977. Bronces Ibéricos. Editorial Gustavo Gili, S.A., Barcelona, España.

NOLI, F., MISAELIDES, P., HATZIDIMITRIOU, A., PAVLIDOU, E. and KOKKORIS, M.

2002. "Investigation of Artificially Produced and Natural Copper Patina Layers". Journal of Materials Chemistry. Vol 13.

ODNEVALL WALLINDER, I. and LEYGRAF, C.

1997. "A Study of Copper Runoff in an Urban Atmosphere". Corrosion Science. Vol. 39. No. 12

ODNEVALL WALLINDER, I. and LEYGRAF, C.

2001. "Seasonal Variations in Corrosion Rate and Runoff Rate of Copper Roofs in an Urban and a Rural Atmospheric Environment". Corrosion Science. Vol. 43. No. 12.

OESCH, S. and FALLER, M.

1997. "Environmental Effects on Materials: The Effect of the Air Pollutants SO_2 , NO_2 , NO and O_3 on the Corrosion of Copper, Zinc and Aluminium. A Short Literature Survey and Results of Laboratory Exposures". Corrosion Science. Vol 39. No 9.

PASTEN LOREDO, AGUSTÍN y BAÑUELOS NAVARRO, MANUEL

1994. Caracterización y Evaluación de un Recubrimiento de Fosfato: Vía Microscopía Electrónica de Barrido, Corrosión y Propiedades Físicas. Tesis. UNAM. México.

PAPPALARDO, L., ROMANO, F.P. and GARRAFFO, S.

2003. The Improved LNS Pixe-Alpha Portable System: Archaeometric Applications. Archaeometry. Vol 45. No 2.

PLENDER LEITH, H.J.

1957. The Conservation of Antiquities and Works of Art. Treatment, Repair and Restoration. Oxford University Press. London.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- POURBAIX, M.
1982. En Atmospheric Corrosion. ed. W. Ailor. John Wiley & Sons, New York.
- ROBBIOLA, L., BLENGINO, J. M. and FIAUD, C.
1998. "*Morphology and Mechanisms of Formation of Natural Patinas on Archaeological Cu-Sn Alloys*". Corrosion Science. Vol. 40. No. 12.
- ROBINSON, JUDITH F. y ROBINSON, KENNETH A.
2000. Química Analítica Contemporánea. Prentice Hall. 1ª Edición. México.
- ROJAS RAMÍREZ, MANUEL
2000. Estudio Monográfico sobre Pátinas de Cobre. Trabajo Monográfico de Actualización. Facultad de Química. UNAM. México
- ROSALES, BLANCA, VERA ROSA, and MORIENA GUSTAVO
1999. "*Evaluation of the protective properties of natural and artificial patinas on copper. Part I. Patinas formed by immersion*". Corrosion Science, Vol 41.
- RUBINSON, JUDITH F. and RUBINSON, KENNETH A.
2000. Química Analítica Contemporánea. 1ª Edición. Prentice Hall. México.
- SAAVEDRA MÉNDEZ, JORGE
1945. Conservación y restauración de antigüedades y objetos de arte. Ediciones Centurión. Buenos Aires, Argentina.
- SALNICK, A., FAUBEL, W., KLEWE-NEBENIUS, H., VENDL, A. and ACHE, H.J.
1995. "*Photothermal Studies of Copper Patina formed in the Atmosphere*". Corrosion Science. Vol. 37. No. 5
- SANDS, DONALD. E.
1978. Introducción a la Cristalografía. Editorial Reverté. Barcelona, España.
- SANTANA RODRÍGUEZ, J.J., SANTANA HERNÁNDEZ, F. J. and GONZÁLEZ GONZÁLEZ, J.E.
2003. "*The Effect of Environmental and Meteorological Variables on Atmospheric Corrosion of Carbon Steel, Copper, Zinc and Aluminium in a Limited Geographic Zone with Different Types of Environment*". Corrosion Science. Vol. 45.
- SCHWEITZER, PHILIP A.
1989. Corrosion and Corrosion Protection Handbook. Marcel Dekker, Inc. USA.
- SEYBOLT, A.V. y BURKE, J. E.
1969. Técnicas de Metalurgia Experimental. Editorial Limusa Wiley, S. A. México.
- SKOOG, DOUGLAS A., WEST, DONALD H. y HOLLER, JAMES
1997. Fundamentos de Química Analítica. 4ª Edición. Editorial Reverté. Tomo II. España.
- SOTO, L., FRANEY, J.P., GRAEDEL, T.E. and KAMMLOTT, G.W.
1983. "*On the Corrosion Resistance of Certain Ancient Chinese Bronze Artifacts*". Corrosion Science. Vol. 23. No. 3.
- SQUARCIALUPI, M.C., BERNARDINI, G.P., FASO, V., ATREI, A., and ROVIDA, G.
2002. "*Characterisation by XPS of the Corrosion Patina Formed on Bronze Surfaces*". Journal of Cultural Heritage. Volume 3.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SUBRAMANIAN, P.R., CHAKRABARTI, D.J. and LAUGHLIN, D.E.
1994. Phase Diagram of Binary Copper Alloys. Monograph Series on Alloy Phase Diagrams. ASM International. The Materials Information Society. USA.
- TIBLAD, J. and GRAEDEL, T.E.
1996. "Gildes Model Studies of Aqueous Chemistry. III. Initial SO₂-Induced Atmospheric Corrosion of Copper". Corrosion Science. Volume 38. No. 12.
- TRANCHEFORT, FRANÇOIS-RENÉ
1985. Los instrumentos musicales en el mundo. Ed. Alianza. España.
- ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA, AN
1999. Industrial Inorganic Chemicals and Products. Volume 1. Aluminum Compounds Inorganic to Carbon Monoxide. Wiley-VCH. Federal Republic of Germany.
- URBANI, GIOVANNI
1996. The Science and Art of Conservation of Cultural Property. En Historical and Philosophical Issues in the Conservation of Cultural Heritage. Editado por Nicholas Stanley Price, M. Kirby Talley Jr., and Alessandra Melucco Vaccaru. The Getty Conservation Institute. USA.
- VAN HOLDE, K.E., JOHNSON, W.C., and HO, P.S.
1998. Principles of physical biochemistry. Ed. Prentice Hall. USA.
- VELEVA, L., QUINTANA, P., RAMANAUSKAS, R., POMES, R., and MALDONADO, L.
1996. "Mechanism of Copper Patina Formation in Marine Environments". Electrochimica Acta, Vol. 41, No. 10
- WADSAK, M., AASTRUP, T., ODNEVALL WALLINDER, I., LEYGRAF, C. and SCHREINER, M.
2002. "Multianalytical in situ Investigation of the Initial Atmospheric Corrosion of Bronze". Corrosion Science. Vol. 44.
- WADSAK, M., CONSTANTINIDES, I., VITTIGLIO, G., ADRIAENS, A., JANSSENS, K., SCHREINER, M., ADAMS, F.C., BRUNELLA, P., and WUTTMANN, M.
2000. "Multianalytical Study of Patina Formed on Archaeological Metal Objects from Bliesbruck-Reinheim". Mikrochimica Acta. Volume 133.
- WARREN, B.E.
1969. X-Ray Diffraction. Ed. Addison-Wesley. USA.
- WILHELM, S. M., TANIZAWA, Y., LIN, C. Y., HACKERMAN, N.
1982. Corrosion Science 21
- WILLARD, HOBART H., MERRIT, LYNNE L. Jr. and DEAN, JOHN A.
1965. Instrumental Methods of Analysis. 4th Edition. D. Van Nostrand Company. New York.
- WILLIS, STEPHEN C.
1986. Les cloches à travers les siècles, Bibliothèque nationale du Canada, Canada.
- ZHANG, X., HE, W., ODNEVALL WALLINDER, I., PAN, J., and LEYGRAF, C.
2002. "Determination of Instantaneous Corrosion Rates and Runoff Rates of Copper from Naturally Patinated Copper during Continuous Rain Events". Corrosion Science. Vol. 44.

APÉNDICES

APÉNDICE

A

*Descripción del Proyecto de
Conservación de Campanas
Históricas.*

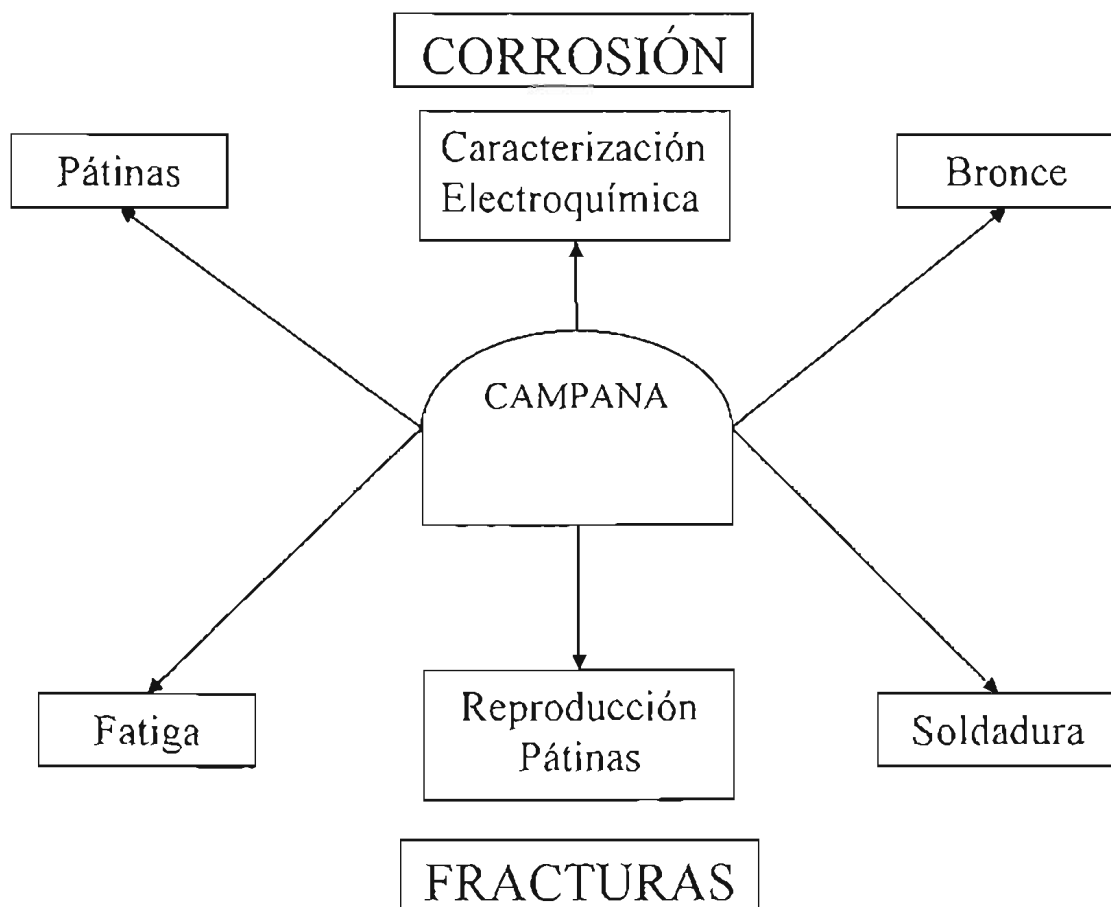


Fig A1. Esquema del proyecto de investigación propuesto para la conservación de campanas históricas.

APÉNDICE A

Este proyecto de conservación de campanas históricas está basado en dos circunstancias fundamentales en las que se circunscriben los monumentos en cuestión. La primera concierne al estado de corrosión que presentan las superficies metálicas y la segunda a la presencia de fracturas en el telar de las campanas.

Dentro de los estudios de corrosión, la línea medular a seguir consiste en la caracterización electroquímica de los materiales. Dentro de este apartado se consideran las aleaciones de bronce de las propias campanas y la de una fabricada en el laboratorio que sirva como blanco de comparación. Al mismo tiempo, se plantea la caracterización de los productos de corrosión formados naturalmente sobre las superficies de las campanas al realizar una inspección visual. La finalidad de este apartado es la determinación de la estabilidad del monumento en función de parámetros de corrosión.

Al observar que las campanas actualmente están resquebrajadas también se plantean estudios dentro del campo de mecánica de fractura. Para ello se proponen ensayos de fatiga para determinar las causas y condiciones del agrietamiento presente en el material y estudios de corrosión bajo tensión para establecer si la corrosión y la presencia de pátinas se relacionan con la ruptura del material. Uno de los objetivos de esta sección del proyecto es llegar a una propuesta de restauración realizando una soldadura de las fracturas presentes, tratando de dejar a las campanas en condiciones de apariencia y funciones similares a las originales. Para ello, también se necesita realizar un proceso de reproducción de pátinas para ocultar el cordón de soldadura y restablecer el colorido de las zonas aledañas.

Al ir desarrollando cada una de las etapas de este proyecto de investigación se van explorando diferentes rubros de distintas disciplinas participando tanto en el llenado de vacíos existentes como en la confirmación de conocimiento anteriormente establecido. De igual manera, se determina que la conservación integral de monumentos se vuelve más fácil si se reconstruye el contexto social, económico y político en diferentes momentos de su existencia al utilizar todo tipo de conocimiento científico (tanto “social” como “exacto”).

APÉNDICE

B

*Campanas de la Torre de la Catedral de
Cuernavaca*

APÉNDICE 'B

Lista de Figuras

Figura B.1. Torre de la Catedral de Cuernavaca.

Figura B.2. Ubicación de las campanas del primer y segundo piso de la torre.

Figura B.3. Superficies expuesta y protegida de las campanas

Figura B.4. Campana Norte. Primer Piso.

Figura B.5. Espacio Sur. Primer Piso.

Figura B.6. Campana Este. Primer Piso.

Figura B.7. Campana Oeste. Primer Piso.

Figura B.8. Campana Central. Segundo Piso.

Figura B.9. Campana Norte. Segundo Piso.

Figura B.10. Detalle de fractura de Campana Sur. Segundo Piso.

Figura B11. Campana Este. Segundo Piso.

Figura B.12. Detalle de fractura de campana Oeste. Segundo Piso.



Fig. B.1. Vista sur de la torre de la Catedral de Cuernavaca.

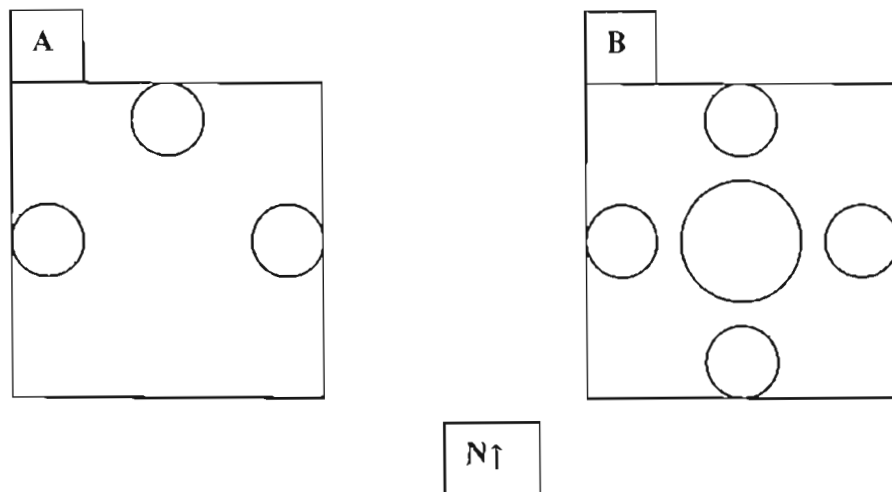


Fig. B.2. Corte transversal del primer (A) y segundo piso (B) de la torre de la Catedral esquematisando la posición de las campanas.

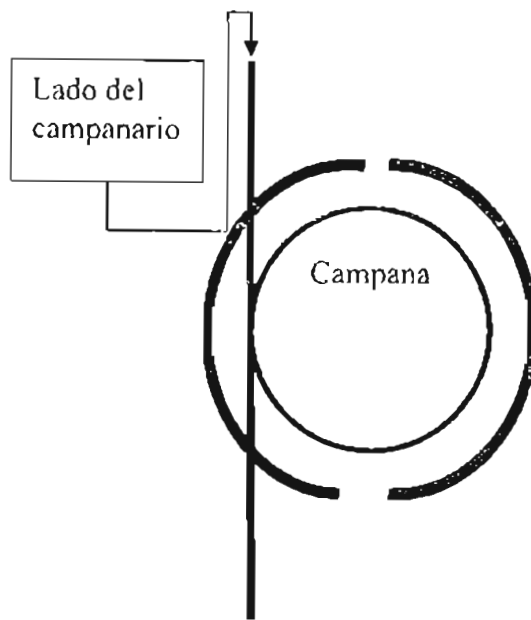


Fig. B.3. Esquemática de las superficies expuesta (Azul) y protegida (Rojo) de las campanas bajo estudio.



Fig. B.4. Campana norte, 1er piso



Fig. B.5. Espacio sur vacío, 1er piso



Fig. B.6. Campana este, 1er piso



Fig. B.7. Campana oeste, 1er piso



Fig. B.8. Campana central, 2do piso



Fig. B.9. Campana Norte, 2do piso

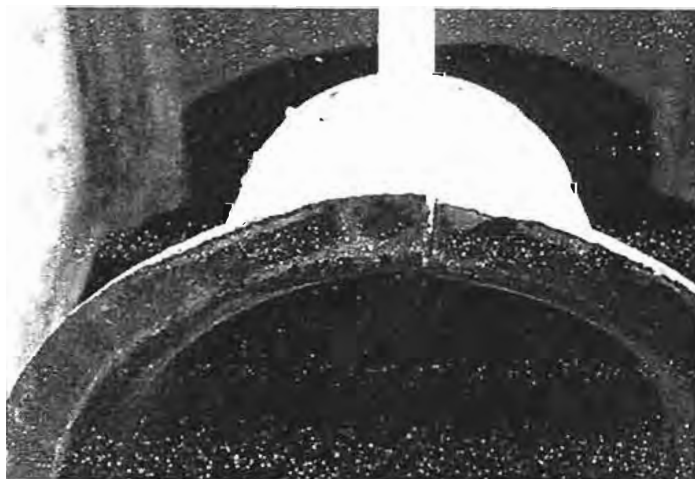


Fig. B.10. Detalle de la fractura de la campana sur, 2do piso.



Fig. B.11. Campana este, 2do piso

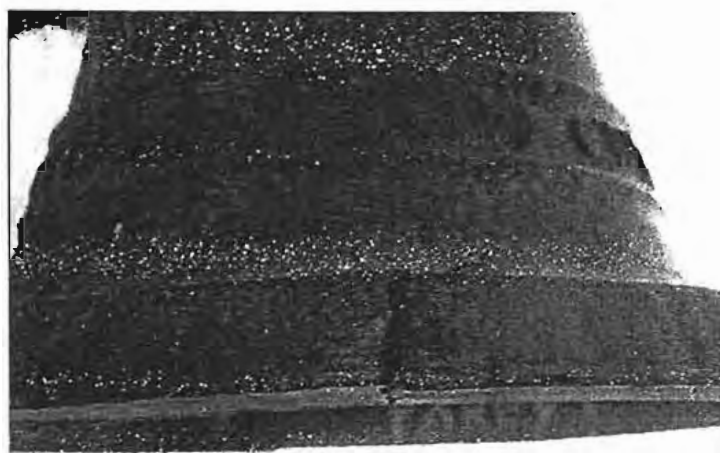


Fig. B.12. Detalle de la fractura de la campana oeste, 2do piso.

APÉNDICE

C

*Fundición de Bronce en el
Laboratorio*

APÉNDICE C

Lista de Figuras

Figura C.1. Caja metálica y modelo cónico truncado que sirvieron para elaborar los moldes de arena.

Figura C.2. Muestra de molde de arena.

Figura C.3. Molino y utensilios requeridos en la elaboración de los moldes de arena.

Figura C.4. Arena recién preparada.

Figura C.5. Placas de cobre electrolítico y tabletas de estaño utilizados como materia prima para la fabricación del bronce

Figura C.6. Arreglo de los moldes de arena listos para la colada del bronce.

Figura C.7. Horno de gas utilizado en la preparación del bronce.

Figura C.8. Detalle del horno en funcionamiento.

Figura C.9. Crisol recién sacado del horno.

Figura C.10. Colada del bronce en los moldes de arena.

Figura C.11. Solidificación de la aleación.

APÉNDICE C

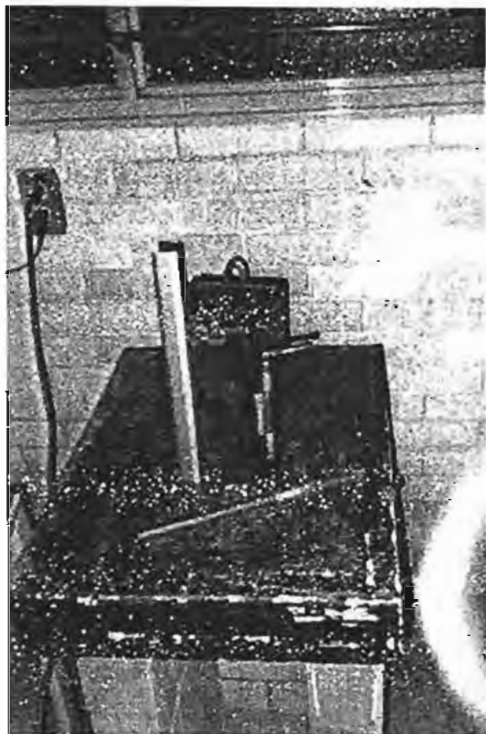


Figura C.1.

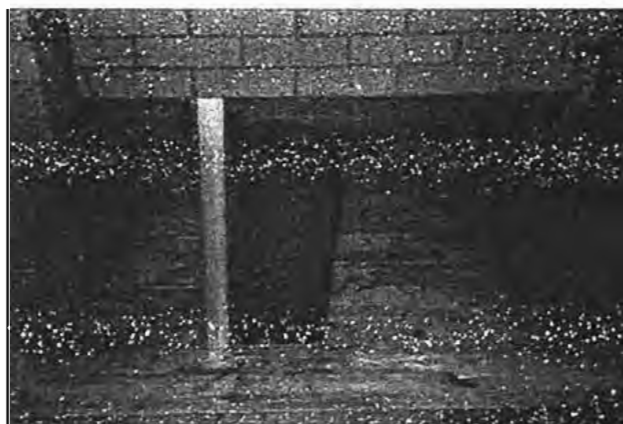


Figura C.2.

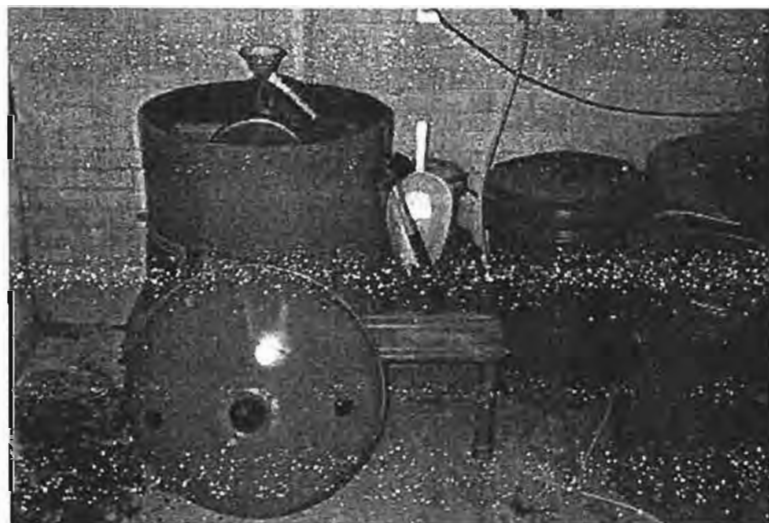


Figura C.3.

APÉNDICE C



Figura C.4.

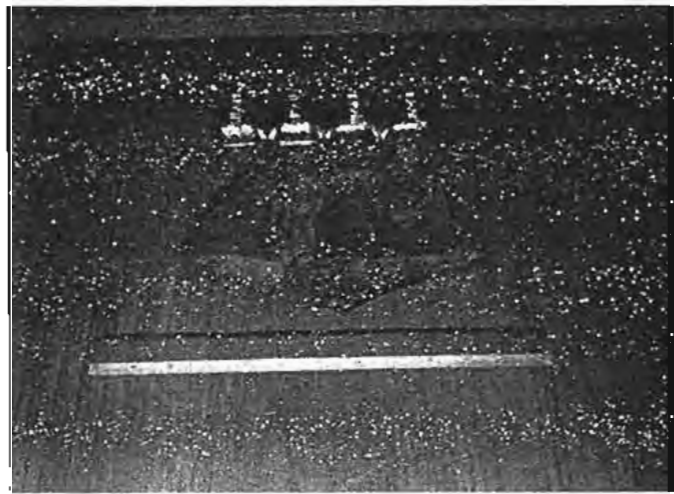


Figura C. 5.



Figura C.6.

APÉNDICE C



Figura C.7.

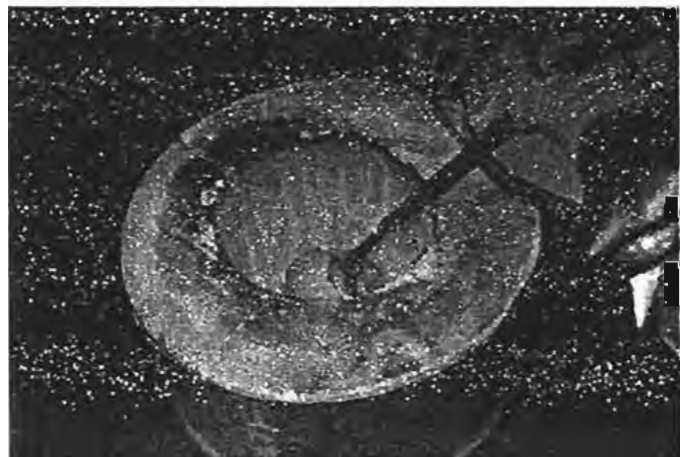


Figura C.8.



Figura C.9.

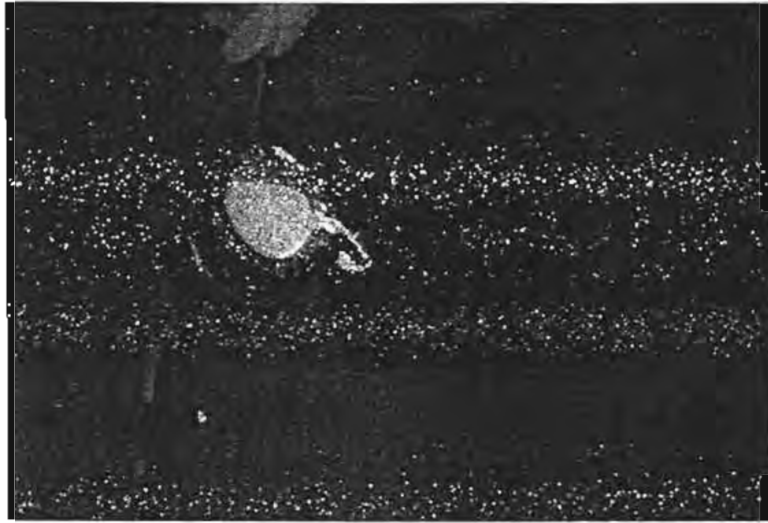


Figura C. 10.

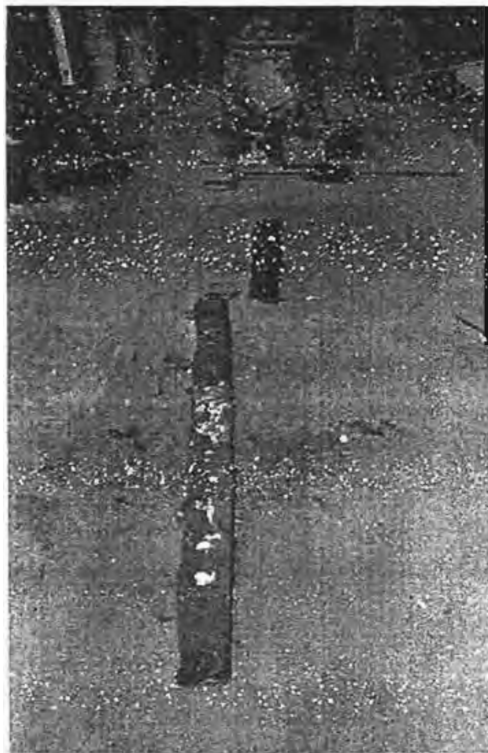


Figura C. 11.

APÉNDICE

D

Primera Colada de Aleación Cu-Sn

Lista de Figuras

Figura D.1. Microestructura del primer bronce fabricado por medio del microscopio óptico. 40X

Figura D.2. Microestructura del bronce fabricado utilizando la técnica de MEB. 500X



Fig. B1. Microestructura del primer bronce fabricado por medio del microscopio óptico. 40X.

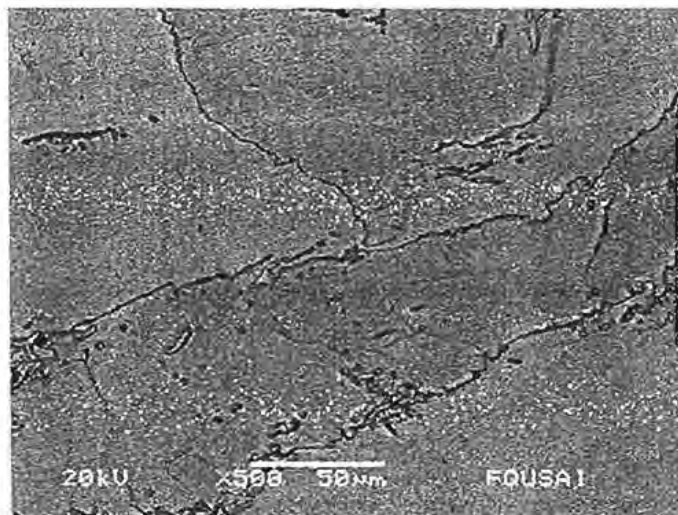


Fig. B2. Microestructura del bronce fabricado utilizando la técnica de MEB. 500X

APÉNDICE D

En las figuras D1. y D2. se presentan imágenes de la microestructura de la primera colada del bronce obtenida en el laboratorio. La microestructura de la aleación está dada por una estructura de solución sólida (ϵ). El Microanálisis de Rayos X por dispersión de energías mostró una composición promedio de 63%Cu/37%Sn. La composición obtenida por la técnica de Absorción Atómica fue:

Bronce (1ª Colada)	% peso
Cobre	59.11
Estaño	37.60
Plomo	2.17
Hierro	1.12

Estos resultados concuerdan con el diagrama de fases Cu –Sn en el cual se indica que a temperatura ambiente la fase presente es un compuesto intermetálico ϵ con composición promedio de 37% Sn