



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

Facultad de Química

“Evaluación electroquímica de pátinas sobre
bronce artístico”

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA

P R E S E N T A :

ANA CYRIELLE CERÓN JUÁREZ



México, D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado

PRESIDENTE: Prof. Juan Genescá Llongueras

VOCAL: Prof. Francisco Javier Rodríguez Gómez

SECRETARIO: Prof. Carlos Rodríguez Rivera

1er. SUPLENTE: Prof. Atahualpa Óscar García Delgado

2do. SUPLENTE: Prof. Adrián Amaro Villeda

Sitio donde se desarrolló el tema:

Edificio “D”

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Laboratorio de Corrosión y Protección

Facultad de Química, UNAM

Asesor del tema: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez _____

Sustentante: Ana Cyrielle Cerón Juárez _____

Agradecimientos

A mi mamá Patricia Juárez por el amor y enseñarme que la perseverancia y el esfuerzo son el camino para lograr los objetivos diarios.

A mi Papá Antonio Cerón por el cariño, apoyo, comprensión y constante estímulo durante toda la carrera.

A Ale por sus comentarios, sugerencias y continuo y afectuoso aliento.

A mi hermano Emilio por su presencia, su compañía y por hacer que cada pedazo de tiempo fuera divertido.

A mi familia en general por su cariño y comprensión, en especial a mi abuelo el Profesor Juárez y mi abuelita Tere porque en donde sea que se encuentre estará siempre conmigo.

A todos y cada uno de mis maestros que participaron en mi desarrollo profesional durante mi carrera, a mi asesor, al profesor Carlos Rodríguez por su ayuda constante en el apoyo con el material y equipos, así como al profesor Alberto Ingalls por su amistad, valiosas críticas, presencia y ayuda incondicional.

*El dar gracias a Dios por lo que se tiene,
es donde comienza el maravilloso arte de vivir.*

Domeníco Cieri

Índice general

Capítulo I: Antecedentes y revisión bibliográfica

1.1 Introducción Historia del bronce	1
1.1.1 Consideraciones generales sobre el bronce	1
1.1.2 Fundición del bronce	3
1.1.3 Aplicaciones artísticas del bronce	3
1.1.3.1 Monedas	4
1.1.4 Corrosión	4
1.1.4.1 Corrosión atmosférica	5
1.1.4.2 Factores determinantes de la corrosión atmosférica	5
1.1.4.3 Tipos de contaminantes	6
1.1.5 Corrosión en el Bronce	7
1.1.5.1 Pátinas	7
1.1.5.2 Pátinas estables	8
1.1.5.3 Pátinas inestables o destructivas	8
1.1.5.4 Pátinas artificiales	8
1.2 Técnicas electroquímicas	10
1.2.1 Curvas de polarización	11
1.2.2 Sobrepotenciales	13
1.3 Revisión bibliográfica	15
1.4 Objetivo del trabajo e hipótesis	16

Capítulo II: Técnica experimental

2.1 Metodología de trabajo	17
2.1.1 Fabricación de la aleación de bronce	18

2.1.2 Evaluación electroquímica	18
2.1.2.1 Materiales para las pruebas electroquímicas	19
2.1.2.2 Reactivos y soluciones	19
2.1.2.3 Evaluación de potencial contra tiempo	20
2.1.2.4 Resistencia a la polarización (R_p)	20
2.1.2.5 Impedancia	21
2.1.2.6 Curvas de polarización	22
2.1.2.6 Curvas de polarización anódicas cíclicas	22
2.1.3 Gravimetría	23
2.1.4 Pátinas	24
2.1.4.1 Procedimiento de preparación	24
2.1.4.2 Evaluación de las pátinas formadas	26
2.1.4.3 Preparación de muestras SEM y rayos X	26

Capítulo III Análisis de Resultados

3.1 Análisis de la superficie de la aleación	27
3.2 Resultados de gravimetría	28
3.3 Resultados de rayos X	29
3.4 Resultados en las pruebas electroquímicas en bronce desnudo	31
3.4.1 Potencial contra tiempo	32
3.4.2 Resistencia a la polarización	32
3.4.3 Impedancia	33
3.4.4 Curvas de polarización	35
3.4.5 Curvas de polarización anódica	37
3.5 Pátinas	38
3.5.1 Análisis de la superficie de las pátinas en el SEM	39
3.6 Análisis de pruebas electroquímicas en bronce con pátina	43
3.6.1 Potencial contra tiempo	43
3.6.2 Impedancia	44
3.6.3 Curvas de polarización anódicas	50

Capítulo IV Conclusiones

4.1 Fundición de la aleación	53
4.2 Conclusiones de la evaluación en el bronce desnudo	53
4.2.1 Gravimetría	53
4.2.2 SEM y rayos X	53
4.2.3 Pruebas electroquímicas	54
4.3 Conclusiones de la evaluación de las pátinas	55
4.3.1 SEM	55
4.3.2 Pruebas electroquímicas	55
Índice de figuras	56
Índice de tablas	57
Referencias bibliográficas	58



1

Introducción

Todo comienzo... tiene su encanto.

-Johann Wolfgang Goethe-

1

1.1. Historia del Bronce

El Bronce es una aleación que resulta de la combinación del cobre con el estaño. Es de color amarillento rojizo, muy tenaz y sonoro.

El término bronce deriva probablemente del persa "*berenj*", (latón). Otras versiones lo relacionan con el latín "*aes brundisium*" (mineral de Brindisi) por el antiguo puerto de Brundisium. Se cree que la aleación puede haber sido enviada por mar a este puerto, y desde allí fue distribuida a todo el Imperio Romano. El bronce fue la primera aleación de importancia obtenida por el hombre, el conocimiento metalúrgico de la fabricación de bronce dio origen en las distintas civilizaciones a la llamada Edad de Bronce.^[1]

La introducción del bronce resultó significativa en cualquier civilización que lo halló, constituyendo la aleación más innovadora en la historia tecnológica de la humanidad. Herramientas, armas, y varios componentes más que consiguieron mayor dureza y durabilidad que sus predecesores en piedra o cobre calcopírico. Su preparación consistió en mezclar el mineral de cobre -por lo general calcopirita o malaquita- con el mineral de estaño (casiterita) en un horno alimentado con carbón vegetal. El carbono del carbón vegetal reducía los minerales a cobre y estaño que se fundían y aleaban.

Además, las impurezas naturales de arsénico permitían obtener una aleación natural superior, denominada: bronce arsenical. Esta aleación, se utilizaba durante la Edad de Bronce para la fabricación de armas y herramientas, teniendo en cuenta que el otro componente, el mineral de estaño, no era frecuente en muchas regiones, y debía ser importado de parajes lejanos.^[2]

1.1.1. Consideraciones generales sobre el Bronce

Los broncees son aleaciones de cobre y estaño con contenidos que varían del 2 al 20% de este último elemento. Probablemente, son las aleaciones más antiguas que se conocen en la actualidad.

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.

Estas aleaciones contienen frecuentemente otros elementos, tales como fósforo, zinc, níquel y plomo. 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). Los espejos chinos están hechos de un metal llamado "*speculum*", un bronce blanco que contiene estaño en cantidades mayores al 30%.

Los bronceistas siempre han pretendido encontrar una aleación susceptible de fundirse a bajas temperaturas con la finalidad de tener un vaciado 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. Para comprender mejor las cualidades de los bronce, es necesario considerar su diagrama de equilibrio de fases.^[3]

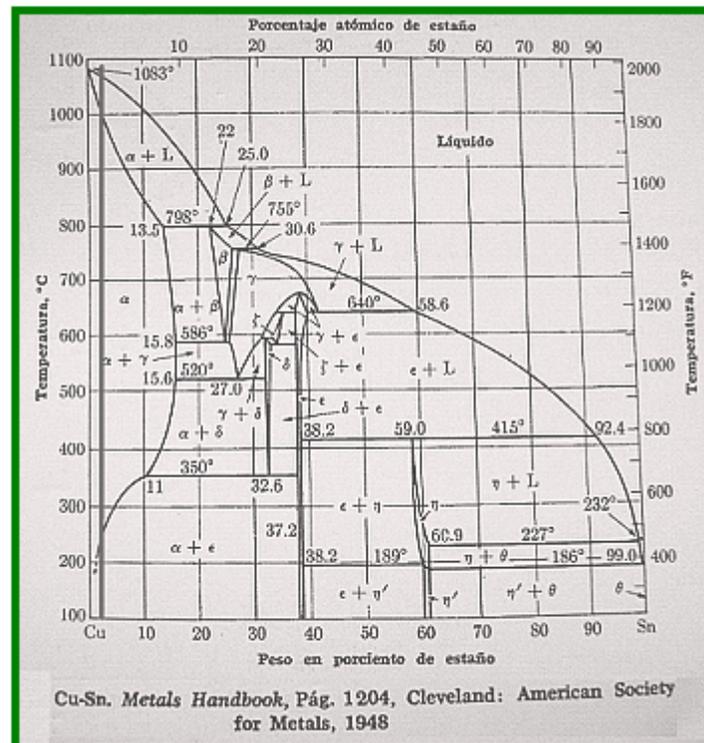


Figura 1-1. Diagrama de equilibrio cobre – estaño.^[3]

En el diagrama de la *figura 1-1*, 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. Teóricamente los bronce para forja no deben contener más del 10% de estaño, para evitar la aparición de la fase δ , y en consecuencia evitar la corrosión intergranular debido a gradientes de concentración.

La importancia del diagrama es asegurar que el bronce a utilizar se encuentra en una zona donde haya la menor cantidad de fases, promoviendo homogeneidad en la composición; si no fuera así, sería más susceptible a la corrosión intergranular. Para este trabajo es importante que la corrosión se efectúe únicamente entre el material y el electrolito.

1.1.2. Fundición del bronce

El objetivo principal de la fundición de metales es obtener la forma de un determinado objeto para un subsecuente trabajo. Adicionalmente la fusión de los metales hace posible la obtención de aleaciones para obtener una composición requerida. La temperatura de colada del bronce varía en función de su composición, como se muestra en la *tabla 01*.

Tabla 01. Temperatura de colada en función de la composición del bronce. ^[4]

Cu98 Sn2	1120- 1200°C
Cu96 Sn4	1110-1180°C
Cu95 Sn5	1110-1180°C
Cu94 Sn6	1100-1170 °C
Cu92 Sn8	1090- 1150°C
Cu90 Sn10	1060- 1130°C

En el bronce 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 de la "fase δ " y aumenta la maleabilidad del bronce. Es por lo tanto, deseable un contenido de zinc mínimo en la aleación original (Cu/Zn).

1.1.3. Aplicaciones artísticas del bronce

La principal característica de los diferentes tipos de bronce es la variabilidad de las distintas propiedades -dureza, plasticidad, resistencia a la tracción y a la corrosión, etc.- que se registra en función de los porcentajes que contengan de cada componente. Así, el bronce con un 10% de estaño se distingue por su resistencia a los agentes corrosivos.



Figura 1-2. Aplicación artística del bronce. ^[6]

De hecho, su resistencia a la corrosión atmosférica dio lugar a que gran parte de los testimonios de la cultura clásica han llegado a perdurar porque están constituidos por este material, un ejemplo de esto se muestra en la *figura 1-2*.

El bronce, durante milenios, fue la aleación básica para la fabricación de armas y utensilios. Pero orfebres de todas las épocas lo han utilizado en joyería, medallas y escultura. Así, se tiene que el uso del bronce como material básico para esculturas, de la que también se tienen testimonios en las antiguas culturas china y japonesa, alcanzó sublimes expresiones artísticas durante el Renacimiento. La importancia artística del bronce se ha mantenido a lo largo de los siglos hasta llegar a la época moderna, en la que se convirtió en el medio de expresión escultórica favorita de un sinfín de artistas.^[5]

Los bronce presentan reacciones de oxidación al exponerse a la acción atmosférica, por lo cual se forman pátinas de colores característicos (desde el azul y verde pálido hasta el café oscuro y negro). Tales coloraciones son consideradas estéticas y deseables. Dado que la formación de estas pátinas naturales toma varios años, las mismas constituyen indicadores indirectos de la antigüedad de los objetos. La presencia misma y la calidad de las pátinas sobre los objetos patrimoniales son factores prioritarios en términos de conservación.

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.

1.1.3.1 Monedas

Las monedas acuñadas con aleaciones de bronce tuvieron un protagonismo relevante en el comercio y la economía mundial.

Para fines del presente trabajo se decidió emplear el material con el que está constituido el penique, una moneda británica con la efigie de la reina Victoria (1837-1901). Con la mayoría de las variedades emergentes tras el cambio de monedas de cobre a bronce en 1860.



Figura 1-3. Penny bun, moneda de la reina Victoria (1837-1901)^[7]

Entre 1839 y 1860, la moneda fue de 18.8 gramos de cobre y 34 milímetros de diámetro. De 1860 en adelante, se convino utilizar en un bronce ligero (una aleación de 95% en peso de cobre, 4% de estaño, y el 1% de zinc) que fue utilizado en vez de la moneda de bronce pesado oz $\frac{1}{8}$ (9,4 gramos) y de 31 milímetros de diámetro.^[7]

1.1.4. Corrosión

La corrosión se define como el deterioro de un material a consecuencia de un ataque electroquímico por su entorno. De manera más general, puede entenderse como la tendencia que tienen los materiales a buscar su forma más estable o de menor energía interna.

Siempre que la corrosión esté originada por una reacción electroquímica (oxidación), la rapidez a la que tiene lugar dependerá en alguna medida de la temperatura, de la salinidad del fluido en contacto con el metal y de las propiedades de los metales en cuestión.

1.1.4.1. Corrosión atmosférica

La corrosión atmosférica es el tipo de corrosión que resulta de la interacción entre la atmósfera y un material expuesto en ella. Los factores determinantes en los procesos de corrosión atmosférica son los de tipo climático o meteorológico como son: la humedad y el tiempo de humectación. Aunque también se pueden considerar 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.

- ❖ La Temperatura, que por lo general está comprendida entre -20° y 60° C. ^[21]
- ❖ El grado de Humedad Relativa (HR) que casi siempre se encuentra entre 20% y 100 %.

La corrosión atmosférica puede clasificarse en:

- ❖ *Corrosión Seca*. Esta modalidad se produce en los metales que tienen una alta energía libre de formación de óxidos. Como ejemplo se tienen a los metales a altas temperaturas donde no se presenta un electrolito, este fenómeno se observa durante la oxidación del hierro con aire a temperaturas superiores a 500° C.
- ❖ *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%.
- ❖ *Corrosión por Mojado*. Esta clase se origina cuando se expone el material a la lluvia o a otras fuentes de rocío de agua. ^[8]

1.1.4.2. Factores determinantes de la corrosión atmosférica

La composición química de la atmósfera es un factor determinante de la intensidad del fenómeno corrosivo. Los contaminantes atmosféricos de mayor importancia son: las partículas suspendidas totales, el ozono (O_3), el monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrógeno (NO_2) y el dióxido de azufre (SO_2).

Tipos de atmósferas:

- ❖ *Industrial*: Medios con compuestos de azufre y óxidos de nitrógeno.
- ❖ *Marina*: Presente en las zonas costeras donde existen grandes depósitos de sal marina llevada por el viento. Con las variantes húmeda y seca.
- ❖ *Rural*: Lugares donde no existen contaminantes químicos fuertes pero se encuentran polvos orgánicos e inorgánicos.
- ❖ *Urbano*: Con los compuestos de la atmósfera industrial pero en menor concentración.

Deben considerarse especialmente a las atmósferas que contienen los iones cloruro (Cl^-) y los compuestos con azufre (SO_2). Estos componentes 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 SO_2 se presenta en zonas urbanas e industriales como lluvia ácida. Los metales no ferrosos consumen el SO_2 formando sulfatos metálicos. El SO_2 es más soluble en agua que el oxígeno, por lo que a concentraciones muy bajas en la atmósfera, se obtienen altas concentraciones en las películas de humedad. ^[8]

1.1.4.3. 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.

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.

Contaminantes Líquidos. Conociendo el efecto corrosivo de los precipitados líquidos con grandes contenidos en iones sulfurosos (SO_2) y esto convertido en ácido sulfúrico (H_2S) sobre el bronce, se puede decir que los compuestos sulfatados contribuyen también a la degradación del metal.

Los principales compuestos sulfatados presentes en medios urbanos se muestran en la *tabla 02* ^[9].

Tabla 02. Moléculas contaminantes que contienen azufre en su estructura.

H_2SO_4	MgSO_4
NH_4HSO_4	CaSO_4
$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO})_2$	Na_2SO_4
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	ZnSO_4

Entre los compuestos líquidos más frecuentemente encontrados están los cloruros de sodio (NaCl) y de potasio (KCl). Se extraen directamente de inmensos bancos a cielo abierto donde se colecta por evaporación del agua de mar. 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 más compuestos a los presentes sobre la superficie del metal. También se ha observado que la presencia de cloruro de sodio, en las superficies de bronce, incrementa la velocidad de descomposición del NO_2 de la atmósfera ayudando a la formación de NO_2 y HNO_2 gaseosos; además de nitritos y nitratos.

Otros Depósitos. Los excrementos de palomas, contienen ácidos orgánicos, (como el ácido úrico) y 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. 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.

1.1.5. Corrosión del bronce

La corrosión a largo plazo de los bronce, está acompañada por transformaciones estructurales que generalmente llegan a ser constantes. Estudios de bronce históricos, han establecido las características químicas y la estructura de las pátinas naturales, presentes en los materiales expuestos por largos periodos de tiempo en agua, en tierra, en la atmósfera y en agua de mar. Diferentes productos de corrosión se presentan en la superficie, dependiendo del medio ambiente corrosivo (composición química, pH, resistividad, etc.) y son generalmente complejos.

La corrosión del cobre y de las aleaciones base cobre, generalmente se deben al ataque de compuestos de cloruros o sulfuros. Los compuestos de cloro son especies predominantes en muchas de las muestras antiguas; mientras que la corrosión por sulfuros, se ha observado en estatuas de bronce antiguas.

La rapidez de corrosión exhibe un decremento continuo con el tiempo. Así, la rapidez de corrosión anual de cobre naturalmente patinado, se ha estimado entre 0.2 y 0.3 mm/año. Existen factores ambientales que influyen considerablemente en la rapidez de corrosión, como lo es la temperatura, la humedad, el clima y los vientos.^[10]

1.1.5.1. Pátinas

Pátina, del latín «*patīna*», plato, por el barniz de que están revestidos los platos antiguos. Es la corrosión del cobre como un proceso espontáneo, que tiene lugar debido a la tendencia de los metales a regresar a su estado natural.

El bronce y el cobre se degradan lentamente, combinándose nuevamente con elementos del medio ambiente para volver a su estado natural. El resultado, con el tiempo, será una capa de sales de cobre sobre la superficie del metal, llamada **pátina**.

1.1.5.2. Pátinas estables

Las impurezas del aire, la tierra y el mar causan corrosión, pero las pátinas estables, protegen al cobre y al bronce en contra de ésta. Una buena pátina no debe ser quitada de monedas, esculturas o superficies en general. Si se quita, la superficie brillante recién expuesta se oxidará nuevamente, causando una pérdida leve de metal, producto de la corrosión del cobre y sus aleaciones expuestas al medio ambiente formando **pátinas estables**:

- ❖ *Óxido cuproso*: Es el compuesto que tiende a formarse primero, y tiene generalmente colores rojizos. Este se convierte rápidamente en óxido cúprico que es marrón oscuro o negro. Prácticamente todas las monedas antiguas de bronce, tienen sobre la superficie metálica al menos una fina capa de óxido de cobre marrón.
- ❖ *Sulfato de cobre*: Muestra un color entre verde y azul verdoso.
- ❖ *Carbonato de cobre*: La mayoría de las veces se produce una pátina verde y ocasionalmente azul. El carbonato de cobre se forma por la reacción adicional con el óxido de cobre, no del cobre, pues sólo se formará sobre los óxidos de cobre marrones o rojos. Como el óxido de cobre es más estable que el carbonato de cobre, algunas veces se puede quitar sólo el verde, dejando la pátina original de color rojo o marrón.
- ❖ *Acetato de cobre*: Es de color verde y tiene como característica principal, su alta toxicidad.

1.1.5.3. Pátinas inestables o destructivas

La llamada enfermedad o cáncer del bronce, es la presencia de sales de cloro sobre la superficie de monedas, esculturas y otros objetos. El cloruro cuproso y el cloruro cúprico, combinados con el oxígeno y el agua del aire, producen ácido clorhídrico ocasionando unas manchas de color verde pálido a azul verdoso, suaves y polvorientas sobre la superficie del objeto, deteriorándolo y produciendo más cloruros de cobre, iniciando así nuevamente la reacción para producir más ácido clorhídrico, y así sucesivamente hasta hacer desaparecer el objeto.

1.1.5.4. Pátinas artificiales

Las pátinas artificiales se aplican al cobre o al bronce, utilizando soluciones químicas que reaccionan con la superficie para formar una capa delgada del producto de la corrosión. La pátina puede ser transparente u opaca, y a veces se aplica en cierto número de capas para producir efectos muy variados. El uso de las pátinas se ha utilizado como una técnica artística sobre metales por diferentes culturas durante miles de años.

El desarrollo de las pátinas artificiales como ahora las conocemos, probablemente comenzaron en la época del Renacimiento, cuando se utilizaban principalmente como un medio para conferir la apariencia de antigüedad en una escultura. Tradicionalmente, por lo tanto, las esculturas se han patinado en distintos tonos de marrones y verdes, como imitación de los colores que forman naturalmente el bronce y el cobre expuestos a los elementos.

Casi todos los compuestos en los que el cobre y sus aleantes se presentan en la naturaleza, han sido identificados en las pátinas sobre las superficies de monumentos de bronce. En la *tabla 03* se pueden observar los diferentes compuestos del cobre formados artificialmente: ^[12]

Tabla 03. Compuestos del cobre para formar pátinas

FÓRMULA QUÍMICA	COLOR
Cobre	
Óxidos	
Cu ₂ O	Rojo rubí
CuO	Negro
Carbonatos	
CuCO ₃ Cu(OH) ₂	Verde
2CuCO ₃ Cu(OH) ₂	Azul
Sulfatos	
CuSO ₄ 3Cu(OH) ₂ 2H ₂ O	Azul-verdoso
CuSO ₄ 3Cu(OH) ₂	Verde
CuSO ₄ 2Cu(OH) ₂	Verde
Sulfuros	
CuS	Azul-índigo
Cu ₂ S	Gris
Cu ₃ FeS ₃	Café con empañamiento purpura
CuAsS ₄	Negro grisáceo
Cloruros	
CuCl ₂ 3Cu(OH) ₂	Verde oscuro brillante
CuCl ₂ 3Cu(OH) ₂	Verde
CuCl	Blanco o grisáceo
Silicatos	
CuSiO ₃ 2H ₂ O	Verde-azuloso
Nitratos	
Cu ₂ NO ₃ (OH) ₃	
Acetatos	
Cu(CH ₃ CO ₂) ₂	
Oxalatos	
Cu(COO) ₂ H ₂ O	
Estaño	
SnO ₂	Blanco- grisáceo
Plomo	
PbCO ₃	Blanco
PbSO ₄	Blanco

Las pátinas que se forman sobre el cobre pueden ser cuantitativamente definidas por su efecto de protección y aislamiento del metal con el 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 aún cuando ninguno de estos factores por sí mismos determina una protección.

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

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

El tiempo de formación de una pátina natural depende de la rapidez de corrosión del metal, la cual está influida por factores ambientales y de localización geográfica. Esta rapidez 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. Algunos programas de campo de exposición de cobre en atmósferas específicas, han arrojado resultados de que en los primeros años de exposición, la rapidez es muy alta y después de 10 años, decrece hasta el punto de ser casi despreciable. Algunos valores de rapidez de corrosión en determinados ambientes pueden ser observados en la *tabla 04*:^[8]

Tabla 04. Velocidad de corrosión determinada por medio ambiente

Atmósfera Rural	0.5 μm /año
Atmósfera Marina	1.0 μm /año
Atmósfera Urbana	1.2 μm /año
Atmósfera Industrial	2.5 μm /año

1.2. Técnicas electroquímicas

El propósito del resumen que a continuación se presenta, es hacer un recordatorio de los conceptos sobre los cuales se fundamentan las técnicas electroquímicas, así como para definir sus alcances. La aplicación de técnicas de polarización, tales como la polarización potencioestática y la potenciodinámica ha sido muy importante en la evaluación de la rapidez de corrosión, asimismo en el estudio de los fenómenos involucrados en la reacción de corrosión.

Este logro parece lógico, al considerar que los procesos involucrados son de naturaleza electroquímica.

El uso de estas técnicas se ha vuelto rutinario, sobre todo con la ayuda de los programas de cómputo que permiten llevar a cabo de manera automática los experimentos y el análisis de los resultados obtenidos. El uso de estos programas simplifica enormemente el trabajo de obtención de las curvas experimentales.^[11]

1.2.1. Curvas de polarización

La electródica es la ciencia que estudia la cinética y los mecanismos de las reacciones electroquímicas que ocurren cuando dos fases se ponen en contacto.

En esta situación, las propiedades de las fronteras de cada fase se ven modificadas por los cambios en la distribución de cargas, originándose una diferencia de potencial eléctrico.

La cinética electroquímica, a su vez, estudia la rapidez 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 eléctrico. 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 rapidez de una reacción electroquímica, V , se define como el número de moles de sustancia electro-reducida o electro-oxidada por unidad de tiempo y por unidad de área de electrodo.

En electroquímica, la rapidez de reacción se expresa generalmente en términos de la densidad de corriente, J :

$$J = n F v \quad (2)$$

Donde

v : Es la rapidez de reacción.

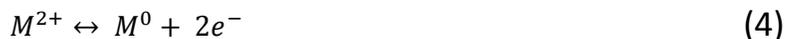
n : Es el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica por cada mol de la sustancia para la cual se define la velocidad de reacción.

F : Es 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 eléctrica distinta de cero. El resultado, son dos reacciones: una de electro-oxidación (3) y una de electro-reducción (4), las cuales mantienen la neutralidad eléctrica en el circuito global.



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



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

Considerando una celda inicialmente sobre el electrodo 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, negativo y de catódico si es positivo.

La representación gráfica de I vs E permite obtener una recta cuya pendiente es mayor mientras más pequeña sea la resistencia eléctrica de la solución.

Por el contrario, cuando ocurren reacciones electroquímicas en los electrodos y éstos se encuentran en equilibrio, la diferencia de potencial entre sus extremos puede ser determinada termodinámicamente. Sin embargo, cuando existe una transferencia neta de carga, el sistema se aparta del equilibrio y ocurren fenómenos irreversibles. Es así que, la diferencia de potencial adquiere un valor diferente del reversible y se dice que los electrodos 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.

$$\eta = E_j - E_j|_{=0} \quad (5)$$

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, o la oxidación, o la reducción de moléculas orgánicas, o la transferencia de más de dos electrones simultáneamente. Los sobrepotenciales en cambio, son muy pequeños en la electrodeposición y en la electrodisolución de metales, puesto que los cambios de fase 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 sobre potencial (< 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. Así, se puede calcular el valor de la diferencia de potencial aplicada entre los dos electrodos de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\Delta E = E_{\text{cat}} - E_{\text{and}} + R I \quad (6)$$

Desarrollado la ecuación anterior:

$$\Delta E = (E_{\text{cat}})_{j=0} + \eta_{\text{cat}} - (E_{\text{and}})_{j=0} - \eta_{\text{and}} + R I \quad (7)$$

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 entonces 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).

Adicionalmente, el potencial aplicado tiene que superar la caída óhmica causada: por la resistencia del conductor iónico, por la presencia de diafragmas separadores en la celda, por la generación de burbujas, por la película de óxidos sobre los electrodos, etc. Todos estos fenómenos poseen una resistencia propia al paso de corriente eléctrica. A la diferencia de potencial $E_{anódico}$ se le adiciona R que expresa una ley simple para intensidad de trabajo constante y una resistencia de electrolito y electrodos constantes.^[20]

1.2.2. Sobrepotenciales

1) Sobrepotencial de transferencia de carga

Cuando no existe un campo eléctrico exterior aplicado a una 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 de intercambio en uno y otro sentido es la misma y se llama: densidad de corriente de intercambio, j_0 . 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_0) pero de sentido opuesto.

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 paso de electrones con una dirección y sentido preferenciales, se conoce como transferencia de carga. Cuando el sobrepotencial 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 tiene un valor de:

$$\eta = a + b \log j \quad (8)$$

Con

$$a = -\left(\frac{2.303RT \log j_0}{(1-\beta)nF}\right) = -b \log j_0 \quad (9)$$

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

Donde:

J_0 : Es la densidad de corriente de intercambio.

β : Es la 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:

$$\eta = a + b \log |j| \quad (11)$$

Con:

$$a = -\left(\frac{2.303 RT \log j_0}{\beta n F}\right) = -b \log j_0 \quad (12)$$

$$b = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \log j}\right)_T = -\frac{RT \cdot 2.303}{\beta n F} \quad (13)$$

Debe notarse que por convención, la densidad de corriente se toma positiva para una reacción anódica y negativa para una reacción catódica.

2) Sobrepotencial de transferencia de masa

Para que ocurra una reacción electroquímica, las especies que intervienen en el proceso deben alcanzar el electrodo. Así, cuando la reacción va transcurriendo, se consumen los reactivos disminuyendo su concentración por lo que es necesario una mayor cantidad 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. 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 debido a la existencia de un campo eléctrico. Esto significa que los iones se moverán desde una región de mayor concentración hacia una región de menor concentración en el conductor iónico para una difusión. En cambio, la migración de los iones positivos (cationes) hacia el electrodo cargado negativamente (cátodo), y la migración de los iones negativos (aniones), hacia el electrodo cargado positivamente, se realizan por atracción electrostática.

La diferencia de potencial eléctrico en la interfase, depende de la actividad química del reactivo en el gradiente. A medida que transcurre la reacción se consumen los mismos iones y su actividad disminuye. 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 igual a η_{conc} :

$$\eta_{conc} = E - E_{j=0} \quad (14)$$

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:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{N=0}}{C^0} \right) \quad (15)$$

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:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{lim}} \right) \quad (16)$$

O de otra manera,

$$j = j_{lim} \left\{ 1 - \exp \left(\frac{nF\eta}{RT} \right) \right\} \quad (17)$$

Donde:

J : Es la densidad de corriente de trabajo que circula por el electrodo y

J_{lim} : Es la densidad de corriente límite.

1.3. Revisión Bibliográfica

Las pátinas surgen a partir de la corrosión del cobre y bronce como un proceso espontáneo, que tiene lugar debido a la tendencia que tienen todos los metales de regresar a su estado original en la naturaleza, es decir, a la forma de minerales. El bronce y el cobre se degradan lentamente, combinándose nuevamente con elementos del medio ambiente para volver a su estado natural.

El resultado, con el tiempo, será una capa de sales de cobre sobre la superficie del metal, a esto se le llama pátina, que es una capa protectora de otros agentes corrosivos del medio en el que se encuentre el objeto. El interés de este trabajo de investigación, se verá enfocado solamente a las pátinas de bronce. El bronce es toda aleación metálica de cobre y estaño, en la que el primero constituye su base y el segundo aparece en una proporción de entre el 3 y el 20%.^[20]

El objetivo es la fabricación de un bronce artístico, sobre el cual se producirán cuatro tipos de pátinas que se caracterizarán y se someterán a ambientes corrosivos para analizar sus propiedades protectoras mediante técnicas de caracterización electroquímica como: polarización cíclica, impedancia y resistencia a la polarización (R_p). Finalmente se probarán en una pieza artística.

1.4. Objetivo del trabajo e Hipótesis

Objetivos

- ❖ Obtener diversas pátinas sobre un bronce de uso artístico.
- ❖ Evaluar la rapidez de corrosión de un bronce de uso artístico.
- ❖ Evaluar la protección anticorrosiva de las pátinas de bronce, empleando análisis de superficie (SEM), gravimetría y métodos electroquímicos como: evaluación de potencial contra tiempo, resistencia a la polarización, impedancia, curvas de polarización y curvas de polarización anódicas cíclicas.

Hipótesis

Las pátinas de bronce son películas que protegen contra la corrosión; entonces como recubrimientos aislantes, preservan al sustrato aún en medios ricos en cloruros y sulfatos, así como en ácidos orgánicos.



2 Técnica Experimental

*El hombre es un experimento;
el tiempo demostrará si valía la pena.*

-Mark Twain-

17

2.1. Metodología de trabajo

El siguiente capítulo describe los procedimientos para cumplir los objetivos planteados en esta investigación.

1. Investigación bibliográfica sobre las aleaciones de bronce artísticas históricas comunes.
2. Fabricación del bronce de interés y verificación de su composición.
3. Preparación de placas con dimensiones de 2.5 x 2.5 x 0.5 cm desbastadas, pulidas y decapadas.
4. Preparación de las soluciones para obtener las pátinas sobre las placas de bronce.
5. Preparación de las soluciones requeridas para la evaluación de la resistencia a la corrosión de las muestras metálicas: ácido úrico ($C_5H_4N_4O_3$), cloruro de sodio y prohesión (es una mezcla de NaCl al 0.05% y $(NH_4)_2(SO_4)$ al 0.35%).
6. Evaluación electroquímica mediante las pruebas siguientes:
 - a) Evaluación de potencial contra tiempo.
 - b) Resistencia a la polarización.
 - c) Impedancia electroquímica.
 - d) Curvas de polarización anódica.
 - e) Curvas de polarización anódica cíclica.
7. Evaluación de las cualidades de las pátinas mediante:
 - SEM
 - Rayos X
 - Gravimetría

2.1.1. Fabricación de la aleación de bronce.

La aleación de bronce artístico seleccionada (Cu 95%, Sn3%, Zn1.5%) se elaboró en los laboratorios de fundición de la Facultad de Química, UNAM, mediante la fundición en molde de arena. Las imágenes de la *figura 2-1* muestran el proceso de colada.



Figura 2-1. Proceso de fundición para el bronce, Laboratorios de la Facultad de Química, UNAM.

2.1.2. Evaluación electroquímica

A continuación en la *figura 2-2* se describen las actividades experimentales que fueron programadas sobre el metal base: bronce desnudo.

- | | | | |
|---|---|---|-----------------|
| <ul style="list-style-type: none"> -Potencial vs tiempo -Resistencia a la polarización -Curvas de polarización -curvas de polarización cíclica -anódica -Impedancia (24 horas) | } | <ul style="list-style-type: none"> -Acido Úrico - Prohesion - NaCl | } por duplicado |
| <p>*otros</p> <ul style="list-style-type: none"> -Gravimetría -Rayos X -SEM (Scanning Electron Microscopy) | } | | |

Figura 2-2. Pruebas electroquímicas en la aleación de bronce.

2.1.2.1. Materiales para las pruebas electroquímicas

Para las pruebas electroquímicas se cortaron las placas para su fácil manipulación en las celdas, se devastaron hasta lija 600.

- ❖ Celda con orificio de 1.5 cm de diámetro y tamaño rectangular estandarizado (*figura 2-3*).
- ❖ Electrodo de referencia de calomel, con contraelectrodo de grafito.
- ❖ Soluciones electrolíticas: prohesión (0.05% de NaCl y 0.35% $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)$), cloruro de sodio (3%) y ácido úrico (0.01 M).
- ❖ Equipo: ACM Gill No. 844 y accesorios, acoplado a ordenador personal.
- ❖ Multímetro de alta impedancia.
- ❖ Material diverso de laboratorio.

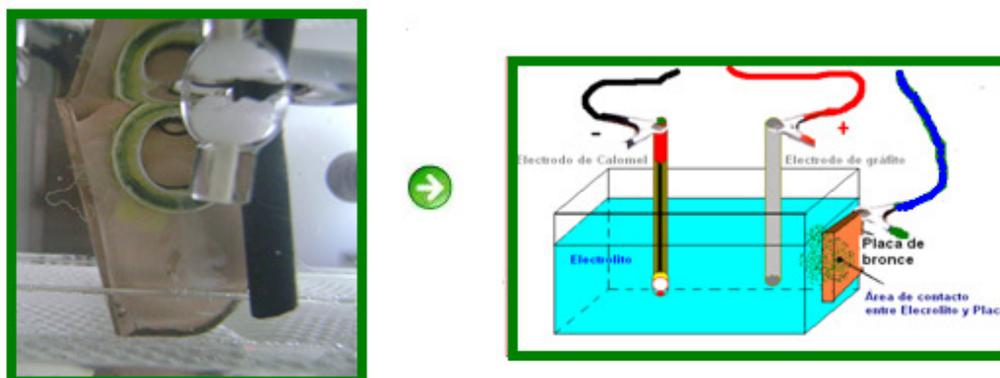


Figura 2-3 Celda de trabajo

2.1.2.2. Reactivos y Soluciones

El primer paso en esta serie experimental fue la elaboración de los electrolitos utilizados. Ver Tabla 05.

Tabla 05. Concentraciones de las soluciones empleadas para los electrolitos.

Prohesión	0.35% wt $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)$ 0.05% wt NaCl
NaCl	3% wt
Ácido úrico	0.01M

Propiedades físicas y químicas de los reactivos que conforman los electrolitos utilizados en las pruebas electroquímicas y de gravimetría. Ver *tabla 06*.^[18]

Tabla 06. Propiedades físicas y químicas de los reactivos

Propiedades	NaCl	(NH₄)₂SO₄	Ácido Úrico
Forma	Gránulos	Cristales	Polvo
Color	Incoloro	Incoloro	Blanco
Olor	Inodoro	Inodoro	Inodoro
Punto de ebullición	1413°C	No presenta	No presenta
Punto de fusión	801°C	235°C	170 °C
Masa molecular	58,4 g/mol	132.14 g/mol	168 g/mol
Densidad	2,165 g/cm ³	1.769 g/cm ³ a	20°C 1.006 g/cm ³
Solubilidad	Soluble en agua caliente	Insoluble en acetona, alcohol y amoniaco.	Baja
pH	7	6.84	5.35
pKa	No presenta	9.5	5.4
Proticidad	No presenta	Di prótico	Di prótico
Toxicidad	Nula	Baja	Nula
Reactividad	Reactivo con agentes oxidantes, metales y ácidos.	Ninguna	Estable

2.1.2.3. Evaluación de potencial contra tiempo

Las soluciones a utilizar en este caso, también son: prohesión, cloruro de sodio y ácido úrico, y el montaje utilizado para tales mediciones consiste en: electrodo de trabajo (bronce fabricado), electrodo de referencia (electrodo saturado de calomel) y un contra electrodo (barra de grafito). La adquisición de los datos y la manipulación de los mismos, se realizan con la ayuda de un equipo ACM Gill No. 844, acoplado a una computadora personal con los paquetes de computación ACM Gill Sequencer y ACM Gill Core Running Versión 5.1.4. Las pruebas se ejecutaron durante 5400 segundos.^[20]

2.1.2.4. Resistencia a la polarización (Rp)

Los pasos a seguir de acuerdo con la norma ASTM G59-91 son los siguientes:

- ❖ Usar un puente salino que acerque el electrodo de referencia a 2 o 3 mm., de la superficie del electrodo de trabajo.

- ❖ Registrar el potencial de corrosión después de 5 minutos.
- ❖ Aplicar un potencial 30 mV más negativo que el potencial registrado.
- ❖ Un minuto después de que se aplique el potencial, se inicia un barrido en dirección anódica a 0.6 V/h (10 mV/min), registrando el potencial y la corriente continuamente.
- ❖ Terminar el barrido cuando se alcanza un valor de 30 mV, más positivo que el potencial de corrosión.
- ❖ Graficar la curva de polarización obtenida.
- ❖ Determinar gráficamente la resistencia a la polarización, R_p , como la tangente a la curva en el origen de la gráfica ($\Delta E = 0$).

Este ensayo se realizó en un equipo potencióstato - galvanostato VIMAR modelo PG-5RV, (véase *figura 2-4*) para determinar la resistencia a la polarización.^[20]



Figura 2-4. Potencióstato - galvanostato VIMAR modelo. PG-5RV.

2.1.2.5. Impedancia

Las soluciones a utilizar en este caso también son: prohesión, cloruro de sodio y ácido úrico, pero además se utilizaron cuatro tiempos de reposo: 1, 2, 8 y 24 horas. El montaje utilizado para tales mediciones consiste en: electrodo de trabajo (bronce fabricado), electrodo de referencia (electrodo saturado de calomel) y un contra electrodo (barra de grafito).

La adquisición de los datos y el procesamiento de los mismos, se realizan con la ayuda de un equipo ACM Gill No. 844, acoplado a una computadora personal con los paquetes de computación ACM Gill Sequencer y ACM Gill Core Running Versión 5.1.4. Los ensayos se realizaron durante 5400 segundos.

2.1.2.6. Curvas de polarización

Para las curvas de polarización se realizaron varias pruebas, desde 0 mV hasta 800 mV con una rapidez de 10mV/min. El análisis se efectuó a partir del potencial de reposo para cada material estudiado. A partir de las mediciones se obtuvieron E_{corr} , así como las pendientes anódicas y catódicas de Tafel.

Las soluciones a emplear serán las antes mencionadas (prohesión, cloruro de sodio y ácido úrico) y el montaje para este trabajo y sus mediciones consiste en: electrodo de trabajo (bronce fabricado), electrodo de referencia (electrodo saturado de calomel) y contra electrodo (barra de grafito).

Cada prueba se realizó por 2 horas. Este es el tiempo estimado para la estabilización antes de correr la prueba, para que no se obtengan variaciones importantes.

La adquisición de los datos y el procesamiento de los mismos, se realizó con la ayuda de un equipo ACM Gill No. 844 (ver *figura 2-5*) acoplado a una computadora personal con los paquetes de computación ACM Gill Sequencer y ACM Gill Core Running Versión 5.1.4.



Figura 2-5. ACM Gill No. 844.

2.1.2.7. Curvas de polarización anódicas (cíclicas)

Las soluciones utilizadas en este caso, también fueron: prohesión, cloruro de sodio y ácido úrico y el montaje utilizado para tales mediciones consistió en: electrodo de trabajo (bronce fabricado), electrodo de referencia (electrodo saturado de calomel) y contraelectrodo (barra de grafito).

La adquisición de los datos y el procesamiento de los mismos, se realizó con la ayuda de un equipo ACM Gill # 844 acoplado a una computadora personal con los paquetes de computación ACM Gill Sequencer y ACM Gill Core Running Versión 5.1.4. Cada prueba se realizó de 0mV a 800mV a 10 mV / min. Este ensayo se realizó con el bronce desnudo, así como con las pátinas.

2.1.3. Gravimetría

Nueve placas de bronce desnudo fueron lijadas, decapadas, desengrasadas y pesadas (ver *figura 2-6*) para ser sometidas por 36 días en ácido úrico, en prohesión y en cloruro de sodio por triplicado. Las soluciones fueron reemplazadas por solución de concentración inicial cada ocho días. Después, siguiendo el procedimiento de la norma ASTM G1 las probetas fueron evaluadas para obtener la pérdida de peso en cada una de ellas. Con estos resultados se determinó la rapidez de corrosión del bronce en cada solución.^[19]



Figura 2-6. Muestras de placas de bronce, después del decapado.

$$V_{corr} = \frac{K \times W}{A \times T \times D} \quad (18)$$

V_{corr} : Es la rapidez de corrosión dada en mm/año.

K : Es la constante dada por las unidades para obtener la rapidez de corrosión.

W : Es la masa perdida de la placa en gramos.

A : Es el área en cm^2 .

T : Es el tiempo de la exposicion en horas.

D : es la densidad del material en g/cm^3 .

Sustituyendo valores para los parámetros a utilizar en la norma ASTM G1, se obtiene la rapidez de corrosión:

$$V_{corr} = \frac{(8.76 \times 10^4) \times (W)}{(4 \text{ cm}^2) \times (864 \text{ hr}) \times (\rho)} \quad (19)$$

2.1.4. Pátinas

Después de caracterizar el bronce desnudo, se procedió a aplicar las soluciones para la formación de las pátinas sobre el bronce. Para conseguir las pátinas seleccionadas se obtuvieron las formulaciones y materiales del libro *“The Colouring, Bronzing and Patination of Metals”*. Posteriormente se evaluaron los recubrimientos electroquímicamente con las técnicas: potencial contra tiempo, curvas de polarización y curvas de polarización anódicas cíclicas.

2.1.4.1. Procedimiento de preparación de pátinas

Las cantidades de reactivos empleados para la formulación de las pátinas están descritos en las *tablas 7, 8, 9 y 10*.^[22]

A. Pátina amarilla-dorada

*Tabla 07. Formulación para la pátina amarilla – dorada.
“The Colouring, Bronzing and Patination of Metals”.*

Amarilla- dorada (grano mejorado)	
Sulfato de cobre	50 g
Sulfato ferroso	5 g
Sulfato de zinc	5 g
Permanganato de potasio	2.5 g
Agua	1L
Inmersión en ebullición (Quince minutos)	

Las placas de bronce se sumergen en la solución a ebullición. Al cabo de unos minutos se nota la formación de una capa de color marrón oscuro la cual debe ser retirada después de uno o dos minutos, se retiran las muestras de la solución y con un cepillo de cerdas suaves se frota en contacto con suficiente agua caliente. A continuación, las placas se sumergen de nuevo y se repite el procedimiento después de dos minutos, si es necesario. La inmersión entonces se continúa unos quince minutos más. Después de un lavado final, se apartan y se dejan enfriar sobre un paño limpio y seco.

B. Pátina gris semi-mate

Tabla 08. Formulación para la pátina gris obscuro semi-mate.
“The Colouring, Bronzing and Patination of Metals”.

Gris obscuro semi-mate	
Sulfato de Amonio	30 g
Hidróxido de sodio	40 g
Agua	1 L
Inmersión en ebullición (Treinta minutos)	

Se pesan las cantidades requeridas de reactivos y se mezclan con el agua. Se colocan en un recipiente de vidrio y se calientan en una parrilla eléctrica hasta ebullición. Las placas se decapan y se desbastan con una lija de agua 120. A continuación se introducen las placas horizontalmente, y se mantienen en ebullición constante por treinta minutos, se apaga el interruptor de la parrilla y se dejan enfriar hasta temperatura ambiente. Se retiran las placas de la solución y se lavan con un cepillo suave y abundante agua corriente.

C. Pátina marrón semi-mate

Tabla 09. Formulación para la pátina marrón semi-mate.
“The Colouring, Bronzing and Patination of Metals”.

Marrón semi-mate	
Sulfato de cobre	25 g
Cloruro de sodio	100g
Sulfato de potasio	10 g
Agua	1L
Inmersión en ebullición (quinze minutos)	

Las placas de bronce se sumergen en la solución a ebullición produciendo una pequeña capa en la superficie debido a las reacciones, eso se ve reflejado en un tono gradual de colores marrón opaco. Después de unos quince minutos, se nota un color café, es entonces que el objeto es apartado de la solución, y con un cepillo de cerdas suaves se retira el excedente del producto de reacción. Después la placa se lava en agua caliente y se deja secar al aire.

D. Pátina verde/azul semi-mate

Tabla 10. Formulación para la pátina verde /azul semi-mate.
"The Colouring, Bronzing and Patination of Metals".

Verde /azul semi-mate	
Carbonato de Amonio	180 g
Sulfato de Cobre	60 g
Acetato de Cobre	20 g
Ácido Oxálico	1.5 g
Cloruro de Amonio	0.5 g
Ácido Acético (10% sol.)	1 L
Uso de Soplete	

Se pesan las cantidades requeridas de reactivos y se mezclan con la solución de ácido acético. Se vierte la solución en un recipiente de vidrio y se calienta en una parrilla eléctrica hasta ebullición. Después de retira y se deja enfriar a temperatura ambiente, se coloca en un recipiente cerrado y se mantiene en reposo por tres días. Las placas se decapan y se desbastan con una lija de agua 120. Después se colocan en una superficie metálica y se calientan con el soplete (flama oxidante) por 20 segundos, con una brocha suave se distribuye la solución sobre las placas y se repite el proceso hasta obtener un espesor o tonalidad deseada.

2.1.4.2. Evaluación de las pátinas formadas

Para comparar los resultados que se obtuvieron de la caracterización del bronce desnudo y la protección que brindan las pátinas, se continuó con el análisis de éstas mediante técnicas electroquímicas. Las técnicas con las que se estudió la protección son las mismas que se emplearon para evaluar al material desnudo, es decir: potencial contra tiempo y curvas de polarización anódica cíclica (un ciclo). Se siguió la misma metodología descrita anteriormente.^[21]

2.1.4.3. Preparación de muestras para SEM y Rayos X

El análisis de los productos de corrosión mediante rayos-X y SEM necesitó que previamente las placas de bronce desnudo hayan estado lijadas, decapadas y desengrasadas. Para introducirlas posteriormente en cada una de las siguientes soluciones: prohesión, cloruro de sodio y ácido úrico. Se mantuvieron dentro de la solución durante un mes, obteniéndose sobre la superficie de cada placa el correspondiente producto de corrosión, que después fue removido y acumulado. Se repitió este ensayo hasta alcanzar un gramo de producto aproximadamente.



3 Análisis de Resultados

*Nada ocurre porque si.
Todo en la vida es una sucesión de hechos que, bajo la lupa del análisis,
responden perfectamente a una causa y a un efecto.*

- Richard Feynmann -

3.1. Resultados de la superficie de la aleación

27

Las pruebas efectuadas en el microscopio electrónico de barrido (SEM), muestran una distribución uniforme en los elementos aleantes en las placas de bronce.

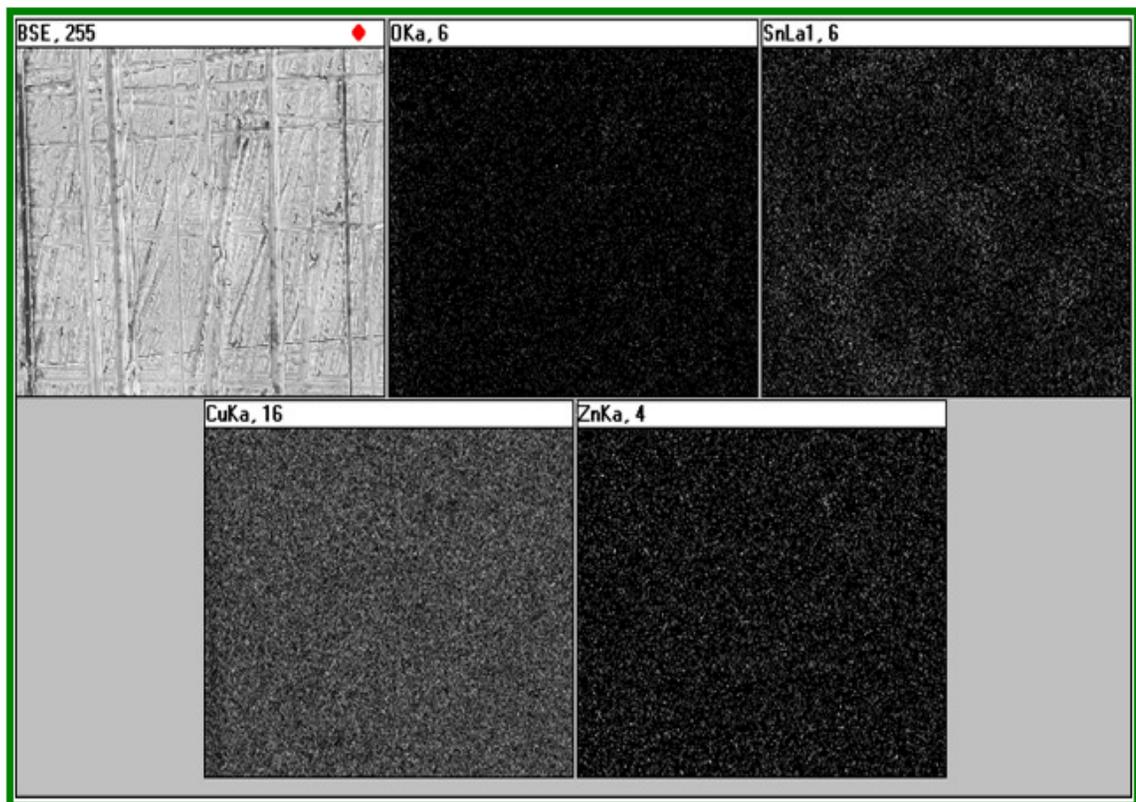


Figura 3-1. Resultados del SEM para el bronce desnudo

Las imágenes de superficie del SEM revelan la cantidad de elementos cuantificados en % en peso, mostrados en la *tabla 11*. Comprobando que la composición superficial de elementos de la aleación del bronce coincide con la teórica propuesta.

Tabla 11. Composición del bronce desnudo.

<i>Elemento</i>	<i>% Presente</i>	<i>% Atómico</i>
<i>Zn</i>	<i>2.21</i>	<i>8.41</i>
<i>Cu</i>	<i>93.49</i>	<i>89.4</i>
<i>Sn</i>	<i>4.29</i>	<i>2.2</i>

3.2. Gravimetría

Se colocaron placas de bronce durante 36 días dentro de cada solución, cambiando cada semana por solución nueva. Una vez terminado el tiempo de exposición de las placas a la solución, se pesaron y se sometieron a tres limpiezas de decapado, conforme a la norma ASTM G1. En la *figura 3-2* se observan los productos de corrosión originados en las placas de bronce, al cabo de los 36 días de exposición en los electrolitos correspondientes. ^[19]

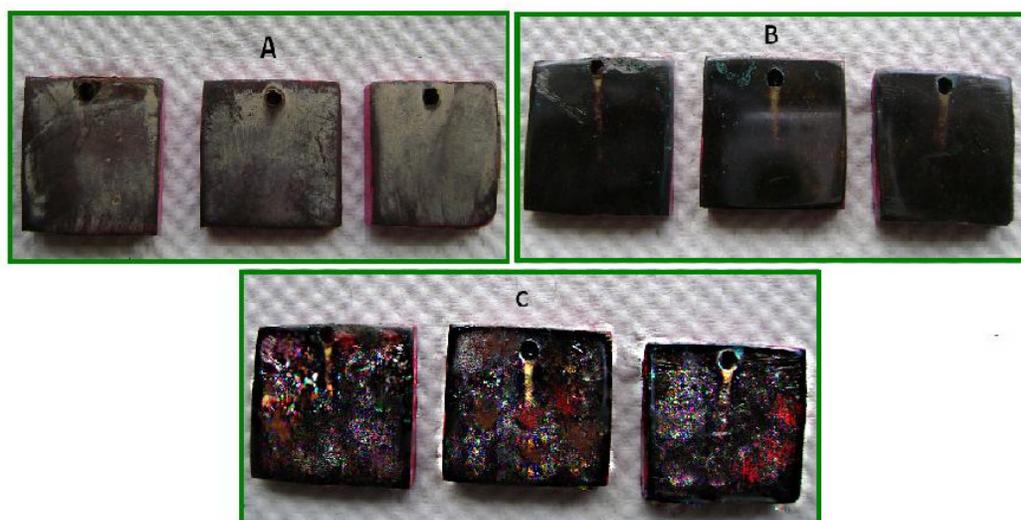


Figura 3-2. Placas después de 36 días en electrolitos de: A ácido úrico, B prohesión y C Cloruro de sodio.

A partir de los ensayos de gravimetría se obtuvieron los siguientes resultados, expresados como rapidez de corrosión de cada placa en mm/año. Para el cálculo de los valores de rapidez de corrosión se utilizaron las ecuaciones (18 y 19) ya descritas.

Los valores mostrados en la *tabla 12* indican que la rapidez de corrosión del bronce es equivalente en las soluciones de cloruro de sodio y prohesión. En tanto que, la rapidez de corrosión del bronce en ácido úrico tiene un valor menor.

Tabla 12. Rapidez de corrosión (mm/año).

	Ácido úrico	NaCl	Prohesión
Peso Inicial	18.9208	17.7624	17.9968
Peso Final	18.9021	17.7260	17.9612
Diferencia de Pesos	0.0187	0.0364	0.0364
Rapidez de Corrosión (mm/año)	0.0533	0.1037	0.1014

La rapidez de corrosión se muestra baja, lo cual es deseable para bronce de uso común, pero por el contrario, para un bronce artístico puede ser muy alto, pues la mayoría de los objetos artísticos son únicos y es necesario que la rapidez de corrosión sea prácticamente nula, aunque no se encuentre constantemente sometida en electrolitos corrosivos.

3.3. Rayos X

Las muestras analizadas en Rx fueron en polvos de los productos de corrosión. En el siguiente difractograma (*figura 3-3*) se analizó el producto de corrosión del bronce en ácido úrico, se encontraron los elementos de la aleación, cobre, estaño y zinc, por lo que se puede mencionar que el ácido úrico no reacciona con el cobre para formar algún óxido o algún producto de corrosión que llegue a interactuar con los elementos de aleación.

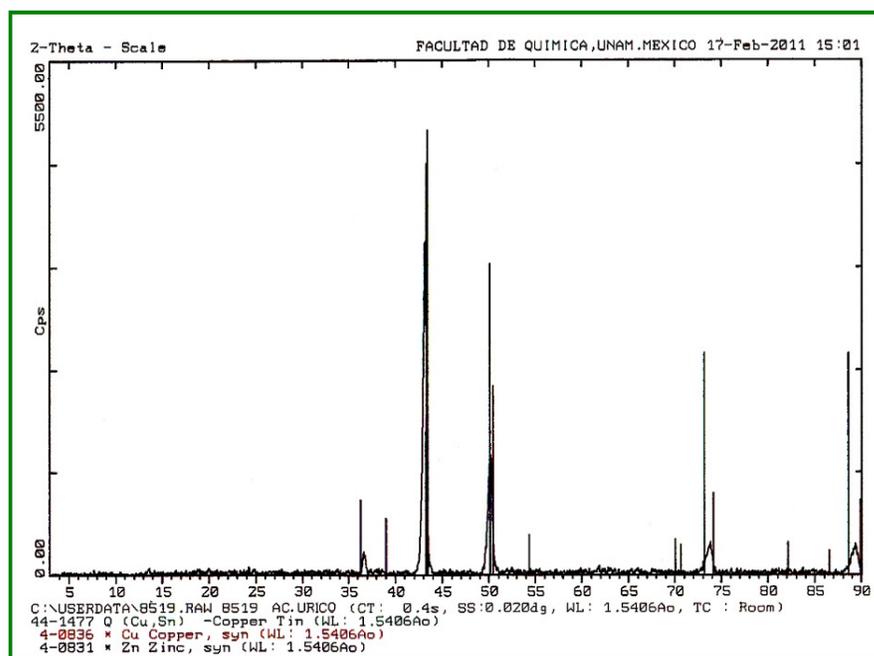


Figura 3-3 Difractograma de Rx obtenido del producto de corrosión del bronce en ácido úrico.

El siguiente difractograma (*figura 3-4*), muestra que los productos de corrosión obtenidos en la superficie del bronce en contacto con cloruro de sodio, son básicamente óxidos de estaño y cobre, así como cloruro de cobre, lo que se ve un poco fuera de lo normal, es que el zinc no aparece ni como elemento, ni óxido y mucho menos como cloruro.

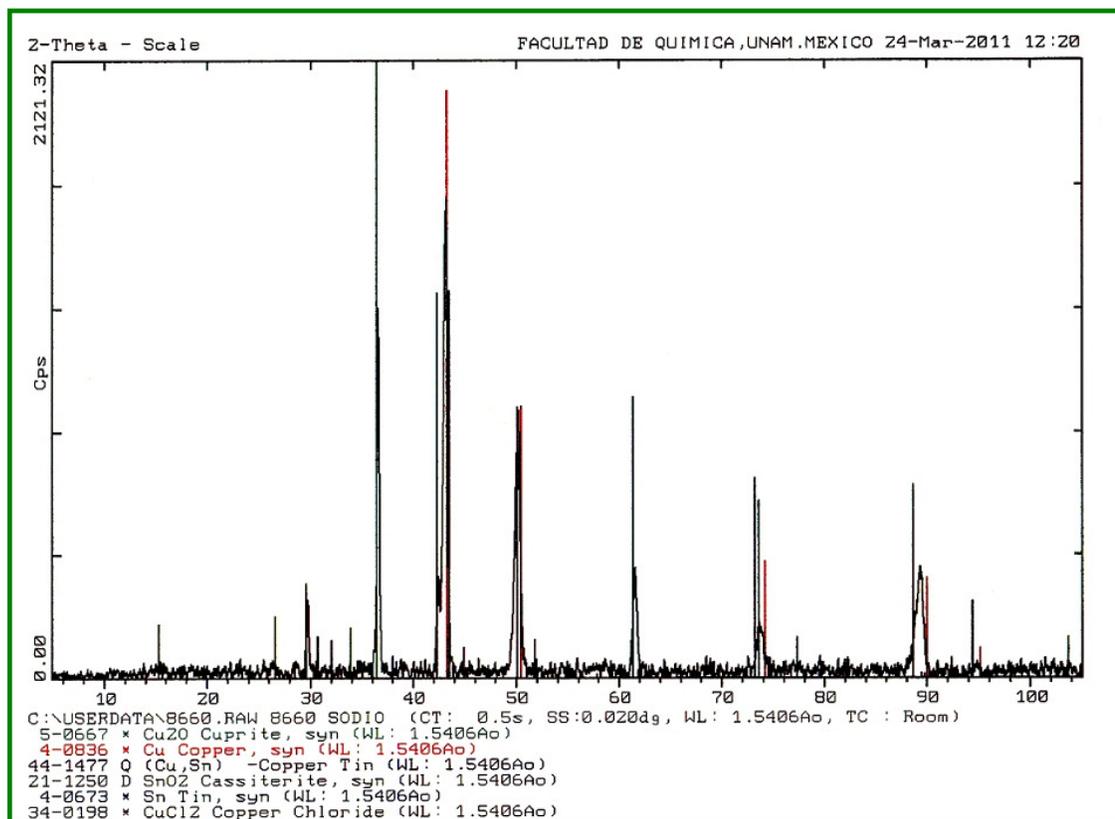


Figura 3-4 Difractograma de Rx obtenido del producto de corrosión del bronce en cloruro de sodio.

El difractograma de prohesión en comparación con el de cloruro de sodio, sólo muestra la presencia de un sulfato hidratado, que aunque la solución de prohesión contiene una parte de cloruro de sodio, no se muestra ningún cloruro de algún elemento de aleación, lo cual no sorprende pues se trata de sustancias hidrosolubles y fácilmente hidrolizables.

También se puede observar que sólo aparece el cobre pero no se reportan zinc ni estaño, además que aunque se muestra hidratación no aparece ningún tipo de óxido, ni en el elemento de mayor cantidad y mucho menos en los otros elementos aleantes.

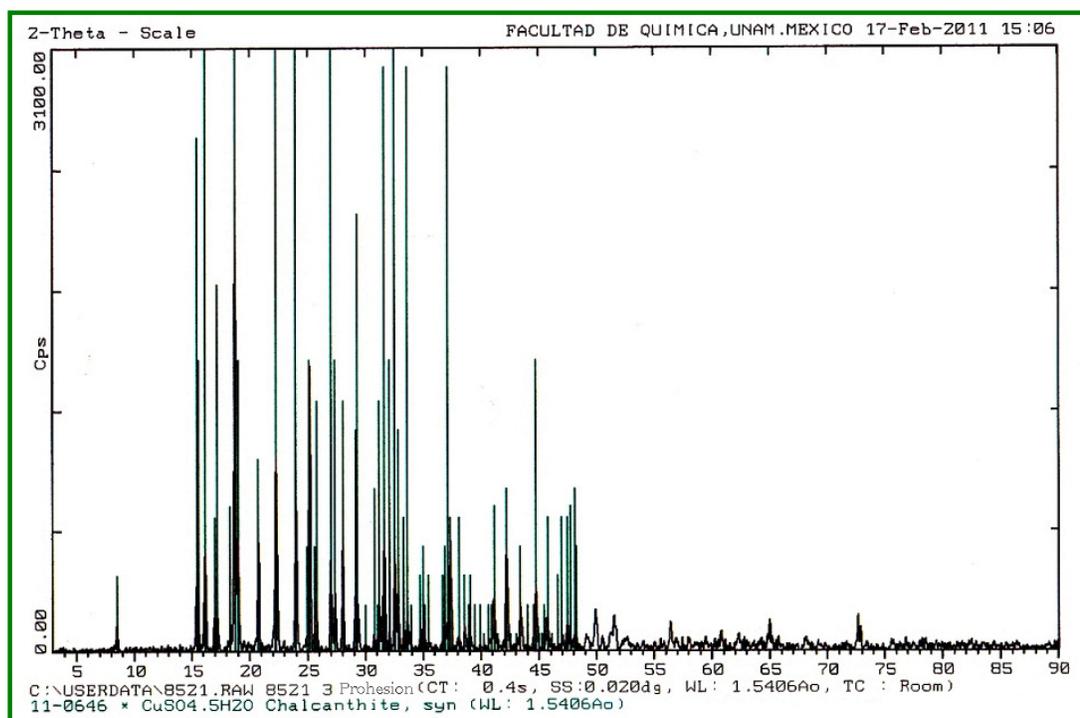


Figura 3-5 Difractograma de Rx obtenido del producto de corrosión del bronce en prohesion.

Los difractogramas muestran el patrón con el que fueron comparados y dan la idea del compuesto del mineral que lo puede contener, así como la composición de la pátina natural que se pudiera formar en la superficie de las placas de bronce.

3.4. Pruebas en las pruebas electroquímicas en bronce desnudo

Se efectuaron las pruebas electroquímicas para analizar la rapidez de corrosión del bronce en presencia de soluciones corrosivas. Se comprobó que el bronce sufría una corrosión media en presencia de cloruros y sulfatos cuando se realizaron las pruebas en los electrolitos de cloruro de sodio y prohesion. En presencia del ácido úrico el bronce se mostró menos reactivo.

El pH de las soluciones electrolíticas se midió con un potenciómetro (*ver tabla 13*), se observa que la solución con mayor acidez fue el ácido úrico, pero este no fue suficientemente agresivo para el bronce.

Tabla 13. Mediciones de pH de cada solución.

Electrolito	pH a 24°C	pH Calculado
Ácido úrico	5.35	3.7
$(NH_4)_2SO_4$	6.84	5.54
NaCl	7	7

3.4.1. Potencial contra tiempo

Cuando las placas de bronce desnudo se sometieron al electrolito de cloruro de sodio, los resultados obtenidos mostraron que a los 30 minutos se llegó a un potencial estable, proponiendo así, que es el tiempo adecuado para llegar a la pasivación. Para el caso del electrolito de prohesión, el potencial se tornó constante a los 30 minutos y su potencial promedio se muestra a los 60 mV vs ECS. Los resultados mostrados en el ácido úrico revelan un potencial de corrosión promedio aproximado de -90 mV vs ECS, la tendencia al estado constante se toma a partir de 52 minutos. Y esto puede mostrar que probablemente el ácido úrico se reduce en el bronce; entonces cabría pensar que el bronce se oxida y en consecuencia se pasiva, lo cual justifica que hay velocidades de corrosión más bajas.^[21]

Tabla 14. Potencial estacionario en bronce desnudo (electrodo de calomel).

<i>Electrolito</i>	<i>Tiempo (s)</i>	<i>Potencial estacionario (mV)</i>
<i>NaCl</i>	<i>1800 s</i>	<i>130 mV</i>
<i>Prohesión</i>	<i>1800 s</i>	<i>60 mV</i>
<i>Ácido Úrico</i>	<i>3120 s</i>	<i>-90 mV</i>

3.4.2. Resistencia a la polarización (Rp)

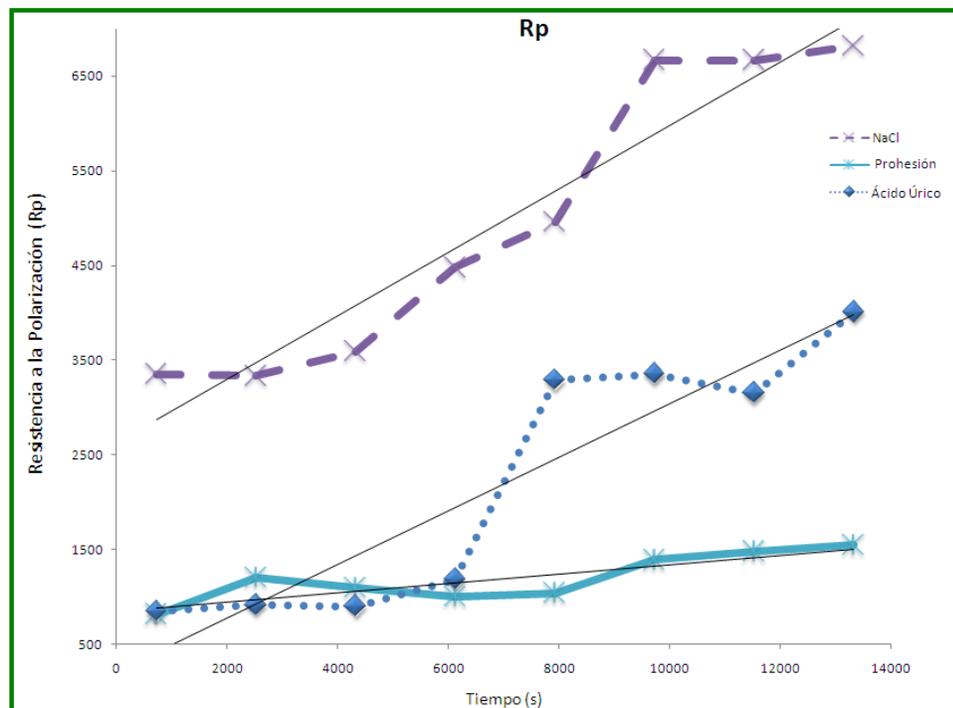


Figura 3-6. Resultado de Resistencia a la polarización en los tres medios.

En esta gráfica se observa que el bronce inmerso en cloruro de sodio tiene una mayor resistencia a la polarización, probablemente porque se forma una capa pasiva (quizá cuprita, óxido de cobre I, con base en el difractograma correspondiente) que después se vuelve estable, en comparación con ácido úrico que parece ser menos estable la capa protectora que forma, debido a que después de 2 horas muestra menores valores de resistencia a la polarización, aunque con la misma tendencia que el medio clorurado. En el caso de prohesión se genera una capa porosa o muy delgada, sin embargo, se continúa formando lentamente llegando a un punto de posible estabilidad, al parecer constante, aunque con una resistencia a la polarización bastante baja, lo que es evidencia de alta velocidad de corrosión. Esto coincide bien con la determinación por rayos X de los productos de corrosión, pues es sabido que el sulfato de cobre hidratado no forma películas pasivantes. La ligera tendencia a crecer es debida a la formación de una película que, sin ser protectora, obstaculiza el contacto con el medio agresivo gracias a que aumenta el espesor.

3.4.3. Impedancia

El siguiente gráfico (*Figura 3-7*), muestra que el bronce a una hora de exposición tenía una impedancia de valor considerable y que al paso del tiempo se incrementa notablemente y esto sucede, debido a que el electrolito utilizado no tenía una buena solubilidad y que al momento de mantenerlo en reposo, éste se precipitaba sobre las placas de bronce provocando la formación de capa homogénea y relativamente compacta de residuos de electrolito, pero no por la formación de una capa protectora del bronce.

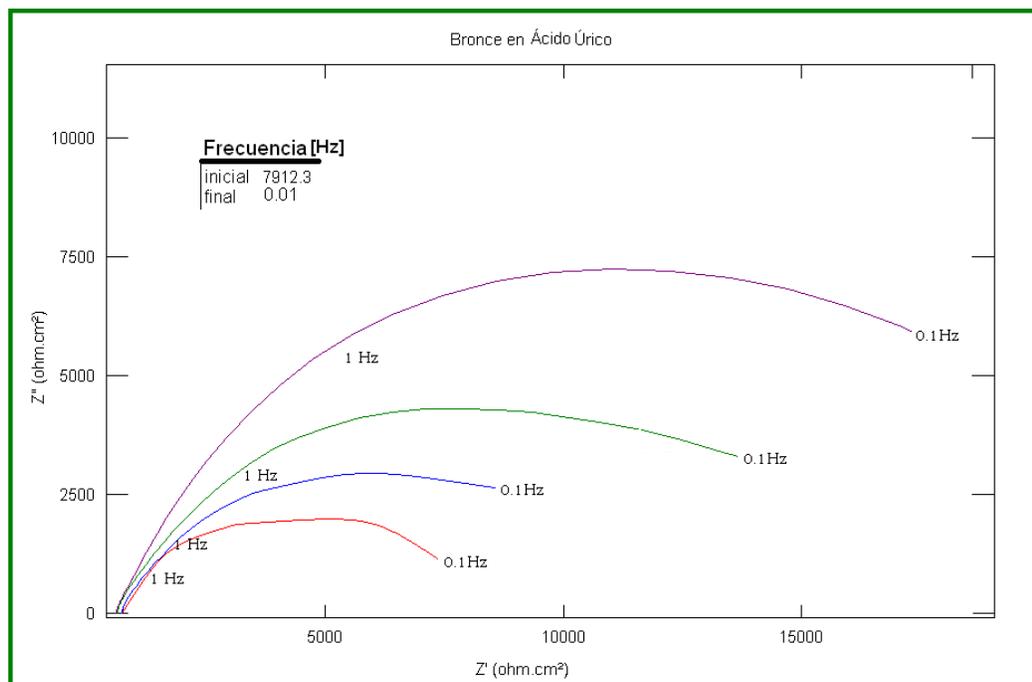


Figura 3-7. Impedancia en ácido úrico medido en cuatro tiempos.

En el caso de la figura 3-8 del electrolito de prohesión, las curvas indican que hay difusión sobre la placa de bronce en todos los tiempos, pero sus valores de Z'' y Z' son muy pequeños para un material que forma una capa pasiva, se puede mencionar que esto probablemente se deba a que los sulfatos y cloruros formaban una capa muy inestable y así los iones cloro y los iones sulfato se difunden en el bronce provocando una baja impedancia.

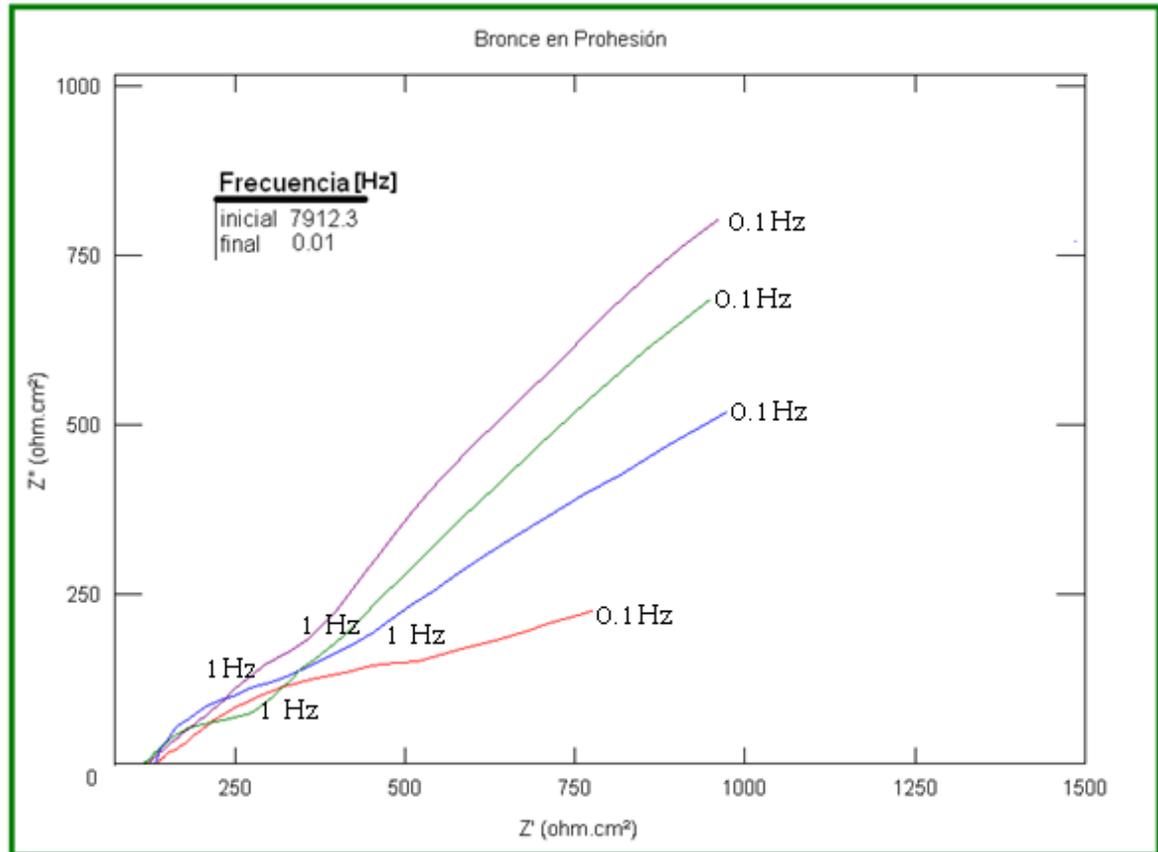


Figura 3-8. Impedancia en prohesión, medido en cuatro tiempos.

Para el cloruro de sodio, sucede que, a una hora de reposo se tiene un valor congruente con el material utilizado; es decir, que forma una capa pasiva resistente, y al paso del tiempo, muestra un comportamiento relativamente constante en los valores de Z'' y Z' , aunque al llegar al tiempo de 24 horas empieza a tener una ligera forma difusiva debida a la presencia de los iones cloro, que se van difundiendo a través de la capa pasiva formada en las primeras horas de reposo.

El bronce muestra, que aunque haya iones cloro difundiéndose lentamente a través de la capa pasiva, una impedancia alta indica que la resistencia del bronce en reposo es buena a lo largo del tiempo.

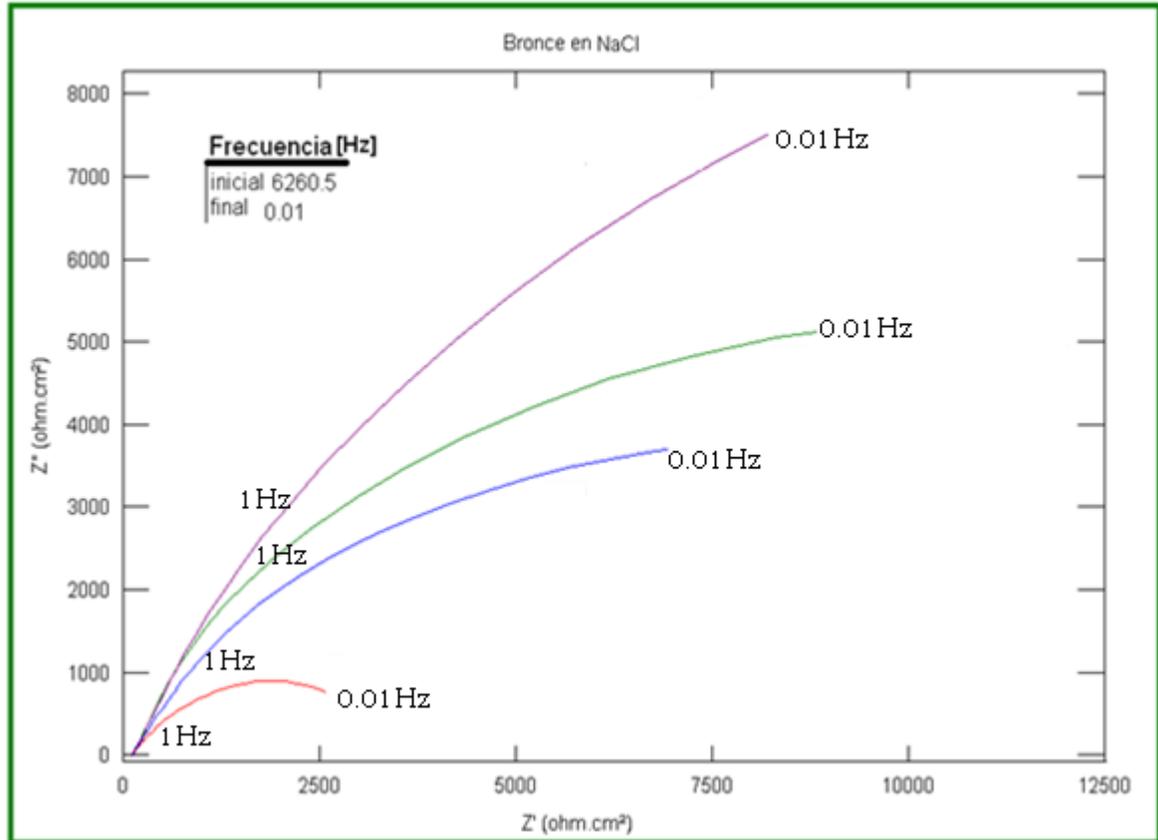


Figura 3-9. Impedancia en cloruro de sodio, medido en cuatro tiempos.

Estas pruebas concuerdan con los resultados de rayos X, gravimetría y resistencia a la polarización, ya que la capa formada no siempre es capa pasiva, puede ser acumulación de productos de corrosión provocados por los electrolitos a los que estaba expuesta la aleación y esto se puede suponer debido a que en los casos de prohesión y cloruro de sodio existe difusión de iones cloro y sulfato.

3.4.4. Curvas de polarización

Los resultados para estos ensayos muestran que el potencial de corrosión está alrededor de -200 mV para el bronce en los tres electrolitos, como se muestra en la *figura 3-10*. Sin embargo, se puede notar en el gráfico que el menor potencial de corrosión corresponde al ácido úrico y los mayores valores en los electrolitos de cloruro de sodio y prohesión.

Tabla 15. Rapidez de corrosión obtenida por extrapolación de Tafel

Electrolito	Rapidez de corrosión [mm/año]
Ácido úrico	0.0128
Prohesión	0.0808
NaCl	0.0881

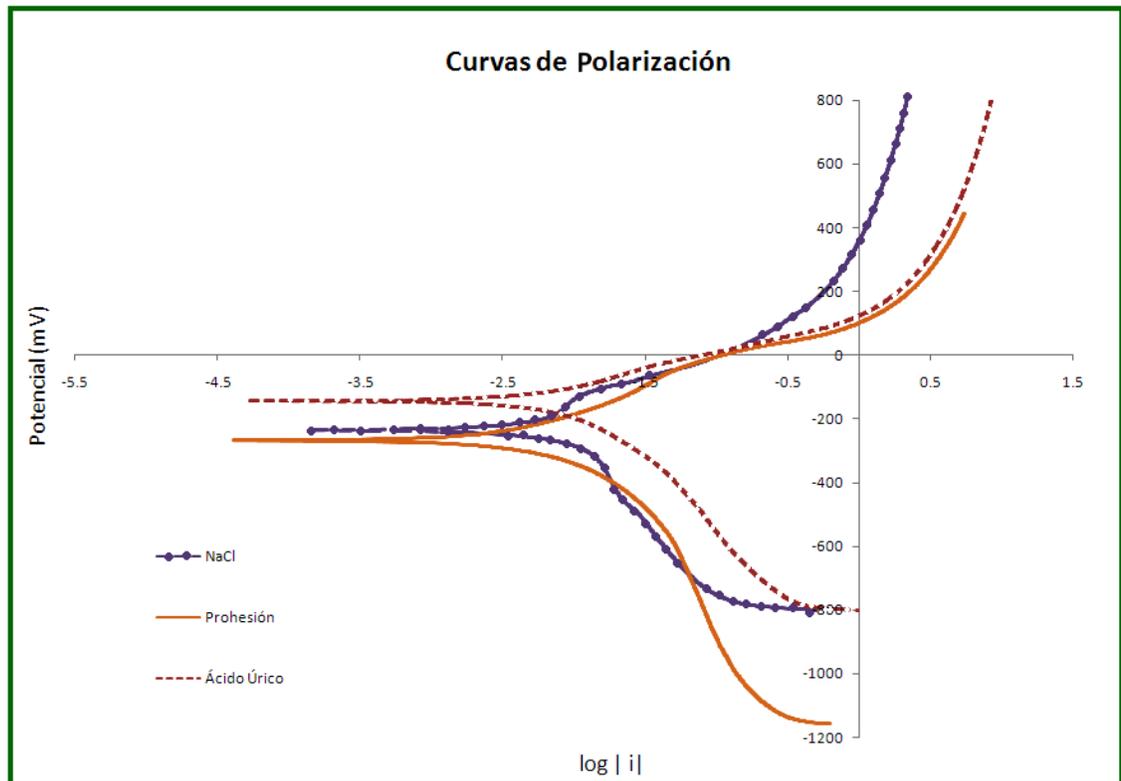


Figura 3-10. Gráfico de Tafel en los tres medios, sobre bronce desnudo.

En la *tabla 15*, aparecen los resultados de rapidez de corrosión obtenidos por la gráfica anterior, indicando que el ácido úrico no corroe a una rapidez considerable y esto probablemente confirme los resultados de rayos X, que no tiene una reacción corrosiva con el bronce; pensando que más bien este efecto de corrosión pequeño se deba al anión orgánico. En el caso de prohesión y cloruro de sodio, tienen una respuesta similar suponiendo que esto se deba a que ambos comparten el mismo componente, y la diferencia se deba a la cantidad de sulfato que hay en el caso de prohesión, pero no afectando demasiado la corrosión global.

3.4.5. Curvas de polarización anódica.

Para este ensayo se evaluó el bronce en tres medios, y las probetas se midieron por duplicado. El gráfico 3-11 muestra que de acuerdo con el potencial obtenido de -200 mV promedio, se puede notar que se requiere mayor cantidad de corriente en el electrolito de ácido úrico (10^{-6}), en tanto que los órdenes de magnitud en los electrolitos de cloruro de sodio y prohesión son menores. Con lo que se espera que se corroan más fácilmente los dos últimos.

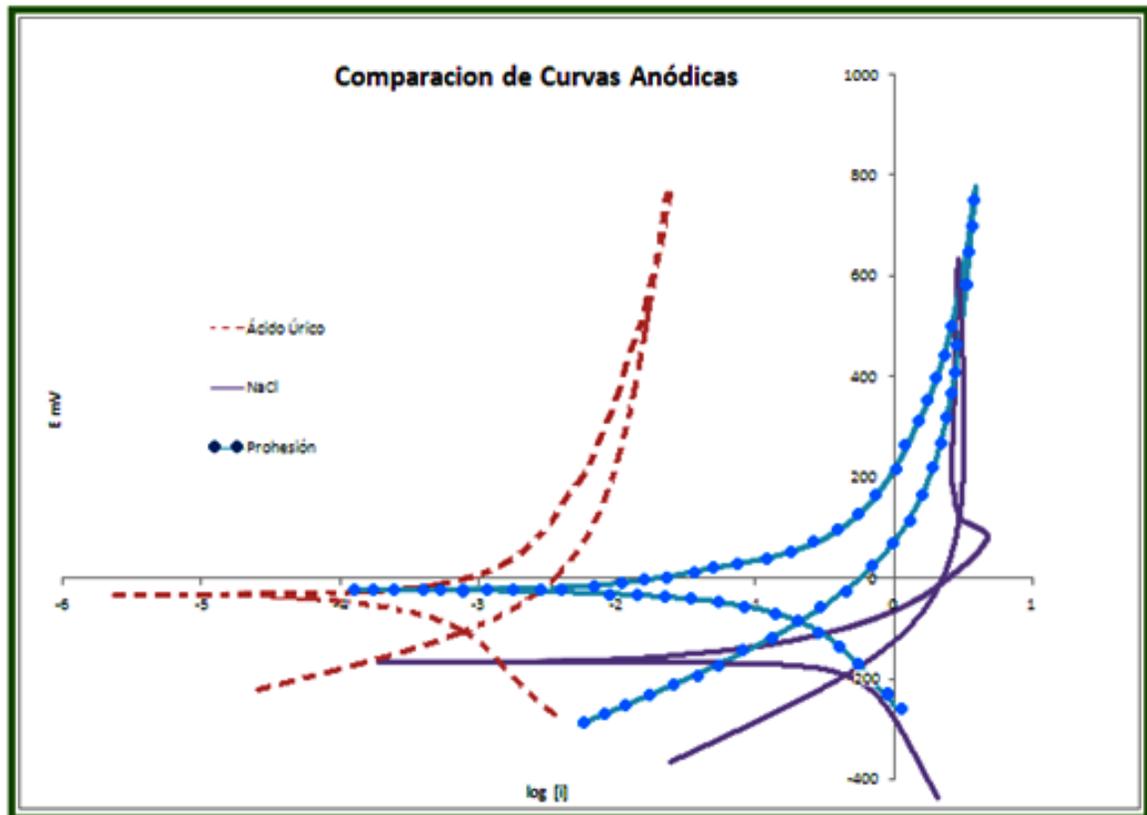


Figura 3-11. Curvas de Polarización anódicas cíclicas para el bronce desnudo en tres.

Por otro lado, en el mismo gráfico se puede suponer que el cloruro de sodio, no forma capa pasiva, lo cual corresponde a su alta actividad corrosiva en el material, aunque, en el caso de prohesión, se puede decir que probablemente se haya formado una capa, pero no estable, y en ácido úrico de la misma forma, aunque si más estable, pero esto es probable por lo anteriormente comentado de la baja solubilidad del reactivo y la depositación de éste.

3.5. Pátinas

Una vez que se aplicaron las soluciones para obtener las pátinas sobre las placas de bronce, los tonos obtenidos son los que se muestran a continuación. La *figura A* muestra las cuatro pátinas con los tonos reportados anteriormente. Las *figuras B, C, D Y E* muestran las placas con su respectiva tonalidad original con las marcas que los electrolitos y las corrientes suministradas dejaron en la superficie, notándose con esto el deterioro que estas sufrieron.^[21]

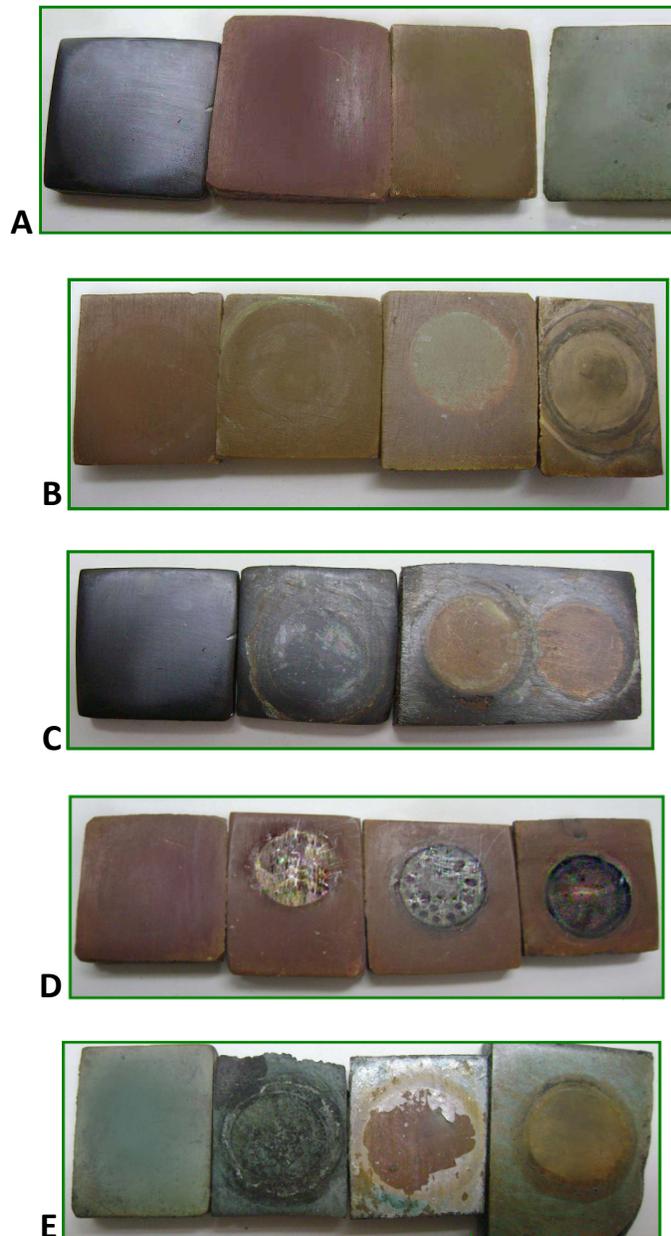


Figura 3-12. Placas de bronce con pátinas de distintas tonalidades, en orden de izquierda a derecha: pátina sin daños, ácido úrico, cloruro de sodio y prohesión.

Se observa que las placas con pátina amarilla y gris, tienen una superficie relativamente más homogénea que la marrón y verde, y que al momento de ser expuestas con el electrolito, reaccionan de una forma notable que puede llegar a romper la superficie del producto de corrosión.

Este es el caso de la pátina verde en cloruro de sodio, debiéndose entre otras cosas a la poca adherencia con el metal así, como la solubilidad de los compuestos que la conforman.

Las pátinas que físicamente tienen menos deterioro, y por lo tanto suponiendo mayor resistencia, son las pátinas amarilla y gris, sin embargo, muestran cierto daño dependiendo de los componentes de la misma pátina con la interacción del electrolito. Esto deberá confirmarse posteriormente con las pruebas electroquímicas.

3.5.1 Análisis de microscopía de barrido (SEM) en pátinas

Así como se realizó esta técnica de análisis de superficie para el metal desnudo, también se empleó para analizar los contenidos de elementos presentes en la superficie de las placas con pátina y la distribución de estos; así como la proporción, de acuerdo a los compuestos que conforman las pátinas.

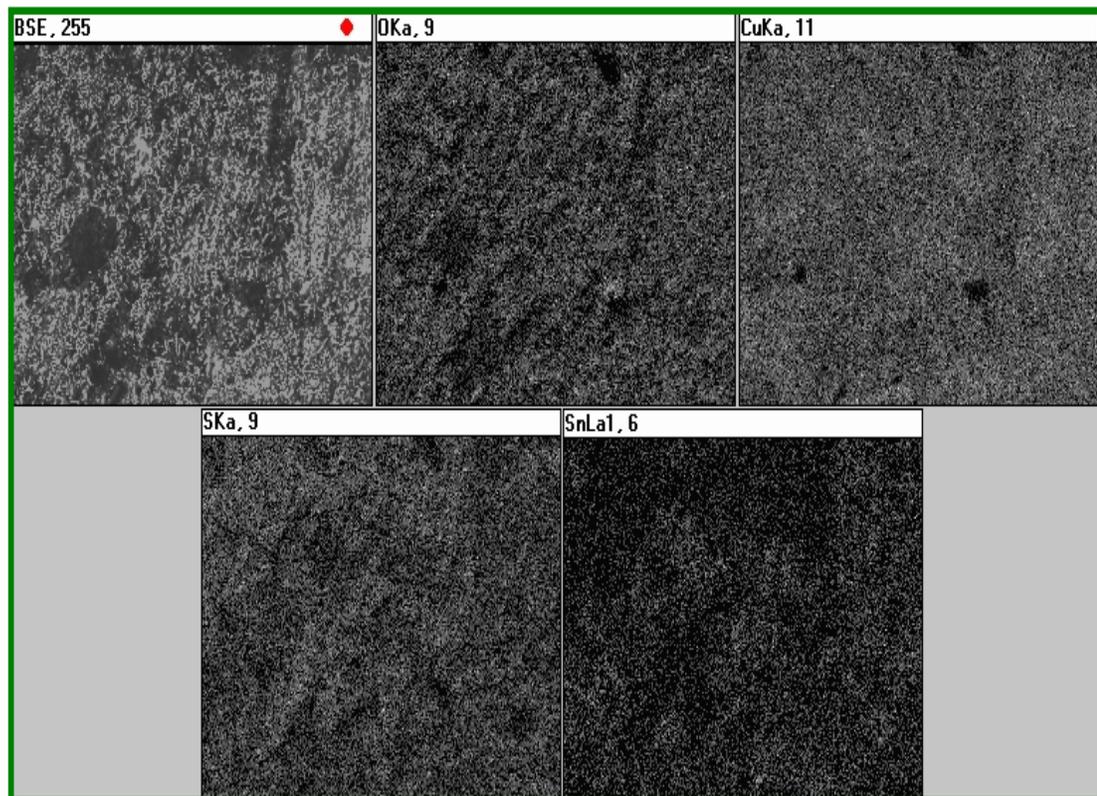


Figura 3-13. Imagen del mapeo sobre la pátina amarilla a 255X.

Tabla 16. Resultados de SEM para pátina Amarilla

Elemento	Elemento %	Atómico %
O	31.21	62.52
S	6.21	6.2
Cu	56.08	28.28
Sn	4.16	1.12

En el caso de la pátina amarilla, (figura 3-13) el elemento que se esperaba era el azufre y oxígeno, debido a que sus componentes eran en su mayoría sulfatos y óxidos por que la aplicación se obtuvo en medio acuoso. La imagen muestra también los elementos de la aleación a excepción del zinc. La superficie de la pátina es porosa, y un poco irregular, probablemente porque antes de aplicar la pátina se lijó la superficie para que se formara un medio de anclaje para la pátina.

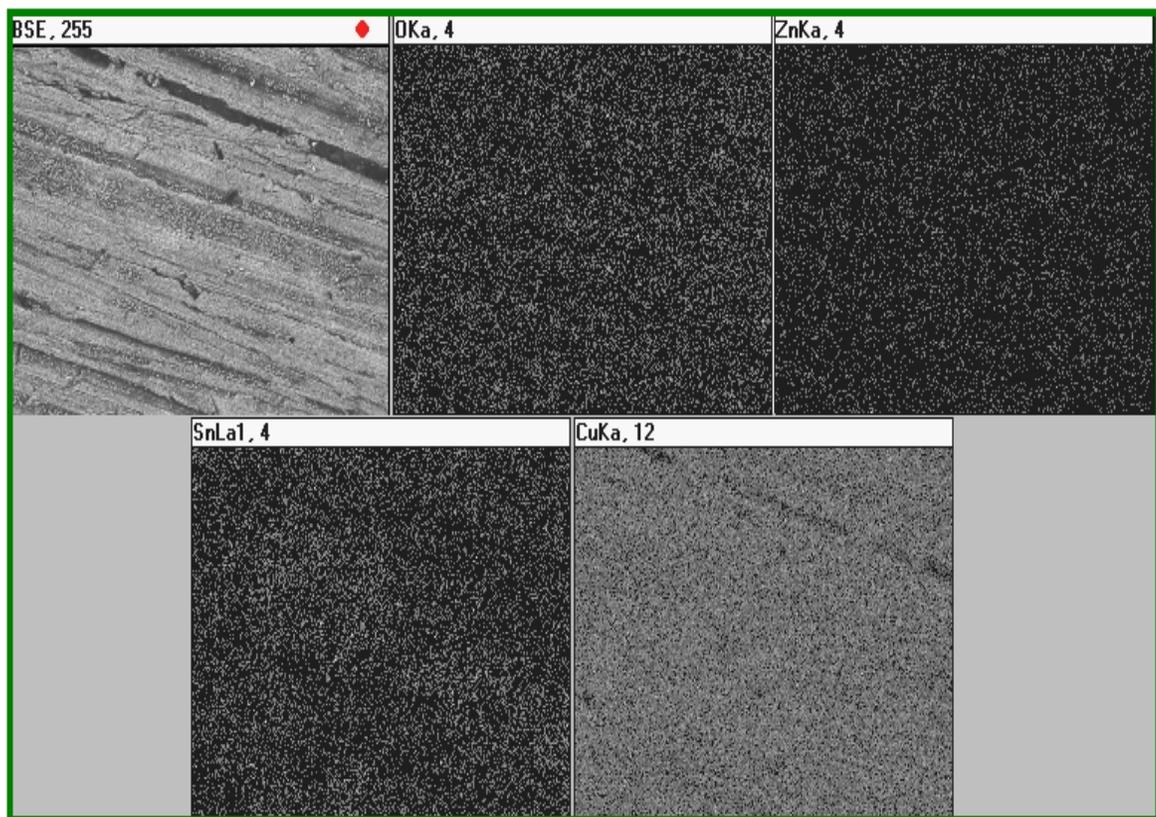


Figura 3-14. Imagen del mapeo sobre la pátina gris a 255X.

Tabla 17. Resultados de SEM sobre pátina gris.

Elemento	Elemento %	Atómico %
O	7.92	25.61
Zn	1.47	1.16
Cu	87.04	70.92
Sn	2.97	1.30

En este cuadro la pátina gris, (*figura 3-14*) muestra que tiene una superficie rugosa, pero un poco más homogénea que la pátina amarilla. Los elementos esperados, de acuerdo a los componentes que la conforman son sulfatos, pero principalmente óxidos ya que el tono es propio del óxido de cobre II. En la *tabla 17* se observan las proporciones de los elementos encontrados y se puede notar que aparecen los elementos de la aleación en cantidades proporcionales al bronce sin pátina.

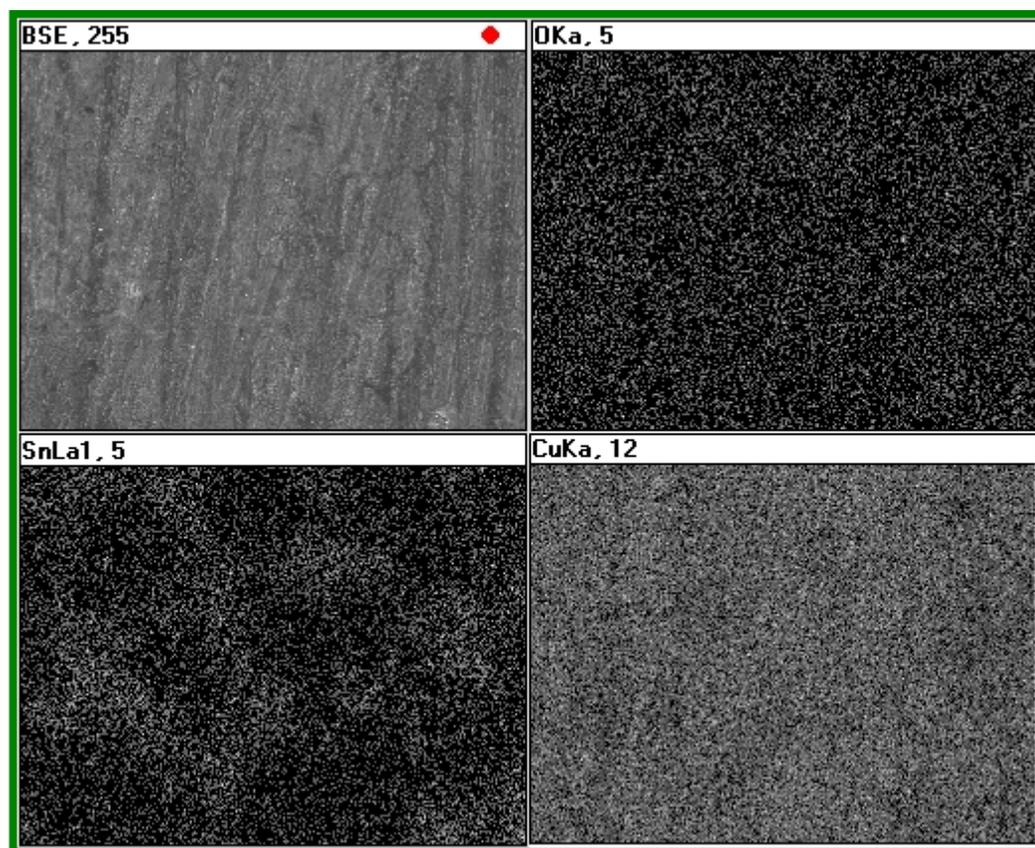


Figura 3-15. Imagen del mapeo sobre la pátina marrón a 255X.

Tabla 18. Resultados de SEM sobre pátina marrón

Elemento	Elemento %	Atómico %
O	11.27	33.73
Cu	79.83	60.70
Sn	6.32	2.57

Aquí se observa que la imagen de la pátina marrón, (figura 3-15) muestra que la superficie es mucho más homogénea que las dos anteriores, aunque se muestra cierta rugosidad para el anclaje, los elementos esperados, por los compuestos que conforman la pátina son azufre y cloro, sin embargo, al momento de hacer el análisis aparecen en una proporción prácticamente despreciable (menos del 0.01 % en peso), aunque el elemento que se reporta es el oxígeno, suponiendo entonces que la pátina aparece en forma de óxido.

Aparecen también los elementos de la aleación como el cobre y el estaño, pero el zinc no se muestra.

Se puede decir que el óxido formado es de un óxido de cobre I ya que tiene un color rojizo, y el óxido estánico, SnO₂, es un polvo blanco que normalmente sirve como opacador de brillo, las placas patinadas muestran ambas características.

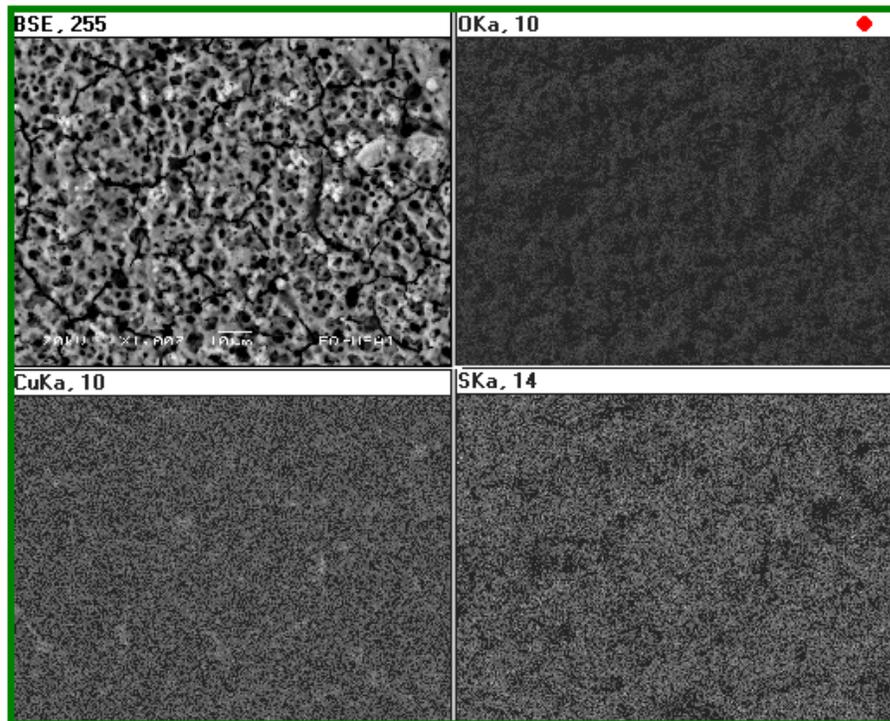


Figura 3-16. Imagen del mapeo sobre la pátina verde a 255X.

Tabla 19. Resultados de SEM sobre pátina verde.

<i>Elemento</i>	<i>Elemento %</i>	<i>Atómico %</i>
<i>O</i>	38.44	65.46
<i>S</i>	19.36	16.45
<i>Cu</i>	42.21	18.10

La imagen anterior (*figura 3-16*) muestra que la superficie es altamente porosa e irregular y con ciertas fracturas, esto probablemente provocado por la forma de aplicación ya que se usó soplete, lo provocara que secase de forma instantánea la superficie, incitando a la formación de burbujas de la solución aplicada y fracturas por el rápido secado. Los elementos que aparecen tienen una distribución relativamente homogénea, en su mayoría es oxígeno.

Esta pátina suele ser una mezcla de acetatos de cobre, principalmente acetato de cobre (II), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, con óxidos e hidróxidos de cobre. El acetato de cobre (II) en las pátinas habitualmente es el producto de la acción del ácido acético sobre el bronce, especialmente sobre óxidos de cobre que aparecen por la corrosión de la superficie.

3.6. Análisis de pruebas electroquímicas en bronce con pátina.

A continuación se muestran los resultados de las evaluaciones electroquímicas de la protección anticorrosiva que ofrecen las pátinas descritas anteriormente sobre el bronce artístico.

3.6.1. Potencial contra tiempo

Las siguientes tablas muestran los potenciales a los que cada pátina llegó al estado estacionario en su respectivo electrolito, este ensayo se efectuó justo antes de iniciar la prueba de impedancia, porque para la siguiente prueba era necesario que el electrolito y la pátina estuvieran en estado estacionario. La mayoría de los potenciales obtenidos son negativos, lo que indica que probablemente haya existido una reacción en la superficie del bronce al momento de la formación de la pátina.

Se observa que en la pátina amarilla el potencial y el tiempo se mantienen relativamente parecidos, aún en los tres medios, tal vez por la interacción de los sulfatos de la composición de la pátina y el sulfato que contiene el electrolito.

En el caso de las pátinas gris, marrón y verde, los potenciales y los tiempos son muy variables, quizá por la solubilidad que pudieran presentar las pátinas en las soluciones o la heterogeneidad de la superficie de éstas. En el caso de la pátina verde, la variabilidad es mayor, sobre todo en el electrolito de ácido úrico, seguramente por la baja solubilidad del electrolito y la alta solubilidad de la pátina, así como por la porosidad y la poca homogeneidad de la pátina.

Tabla 20. Potencial contra tiempo en la pátina amarilla.

Electrolito	Tiempo (seg)	Potencial en estado estacionario (mV)
NaCl	2000 s	-10 mV
Prohesión	3500 s	-30 mV
Ácido Úrico	2500 s	-13 mV

Tabla 22. Potencial contra tiempo en la pátina marrón.

Electrolito	Tiempo (seg)	Potencial en estado estacionario (mV)
NaCl	3500 s	-30 mV
Prohesión	3120 s	-190 mV
Ácido Úrico	4000 s	-200 mV

Tabla 21. Potencial contra tiempo en la pátina gris.

Electrolito	Tiempo (seg)	Potencial en estado estacionario (mV)
NaCl	3000 s	-202mV
Prohesión	3500 s	-96 mV
Ácido Úrico	1500 s	-115 mV

Tabla 23. Potencial contra tiempo en la pátina verde.

Electrolito	Tiempo (seg)	Potencial en estado estacionario (mV)
NaCl	3500 s	-190 mV
Prohesión	2500 s	45 mV
Ácido Úrico	3500 s	1 mV

3.6.2. Impedancia

Las siguientes gráficas muestran la interacción de la pátina amarilla en los tres electrolitos. En la *figura 3-17* se muestra la pátina amarilla en ácido úrico, y se puede notar que hay difusión en todos los tiempos y sus valores son semejantes en Z'' y Z' , y están un poco bajos respecto al bronce desnudo.

Probablemente eso se deba a que los componentes de la pátina no formen un producto de corrosión que ejerza una protección adecuada, pero sabiendo que el ácido úrico no causa un gran daño al bronce, sucede entonces que la humectación del electrolito y la capa poco soluble se aglomere sobre la superficie de la pátina, provocando la activación de algunos iones sulfato de la misma, induciendo a la difusión en el bronce.

Algo parecido sucede en el caso de cloruro de sodio (*figura 3-18*), existe difusión, pero no hay capa provocada por la solubilidad del electrolito, pero hay una impedancia grande, seguramente por la formación de capa pasiva de óxido de cobre debajo de la pátina, éste razonamiento justificaría que la impedancia fuera baja, no alta.

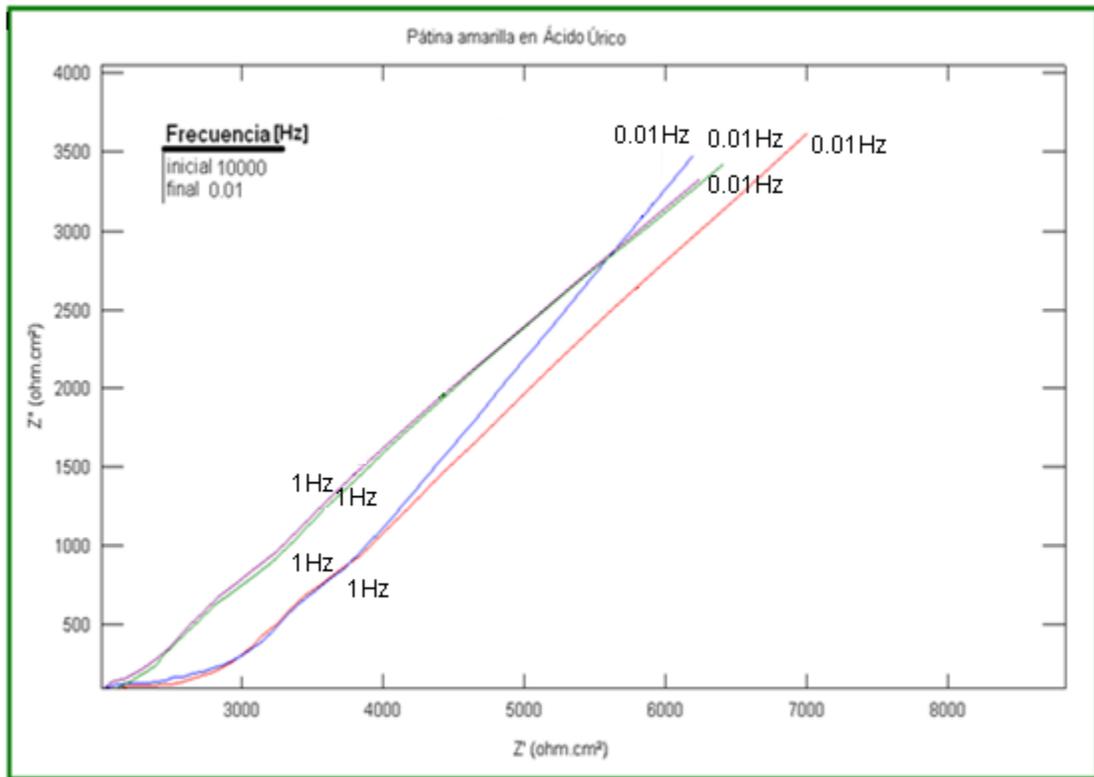


Figura 3-17 Curvas de Impedancia de la pátina amarilla, en ácido úrico, medido por tres tiempos.

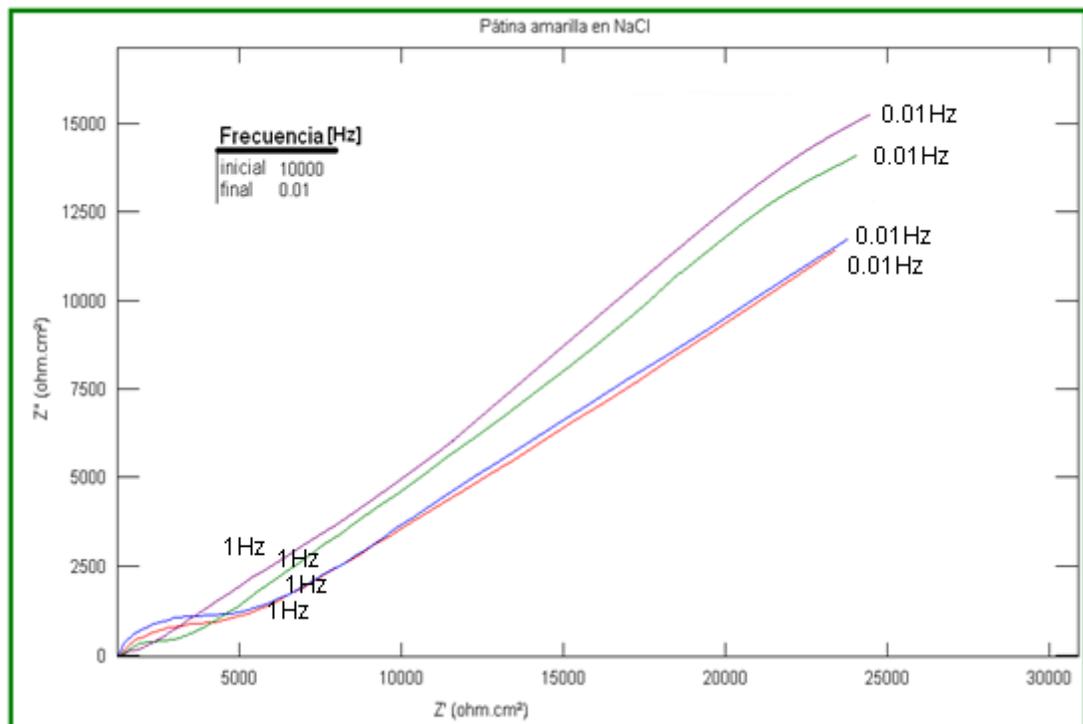


Figura 3-18 Curvas de Impedancia de la pátina amarilla, en cloruro de sodio, medido por tres tiempos.

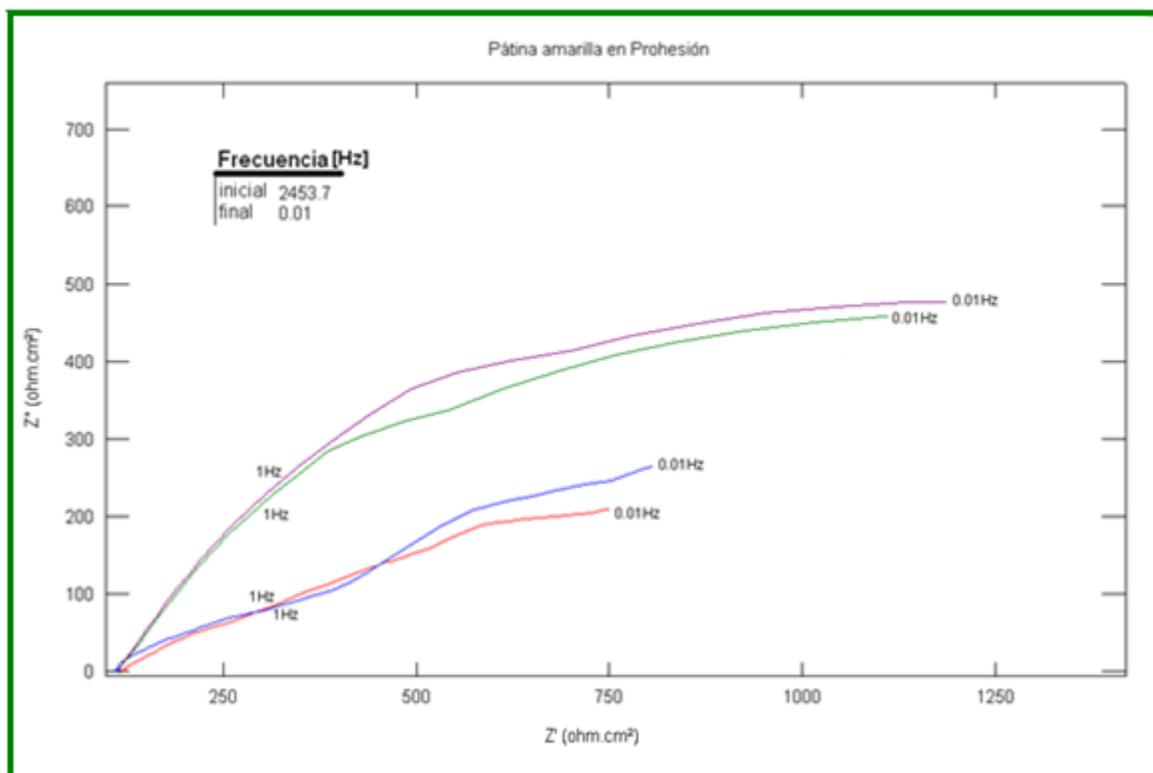


Figura 3-19 Curvas de Impedancia de la pátina amarilla, en prohesión, medido por tres tiempos.

En el caso de la pátina amarilla en prohesión (*figura 3-19*), aunque hay difusión, al cabo del tiempo empieza la formación de una capa pasiva, pero la impedancia que esta pátina ofrece en este medio es muy pequeña, mucho más pequeña que el bronce desnudo, pues hay saturación de iones sulfatos ofrecidos por la composición de la misma pátina y el electrolito.

Las siguientes figuras muestran a la pátina gris interactuando en los tres electrolitos.

La *figura 3-20* muestra que, por la forma de las curvas hay difusión a través de la pátina, pero esta puede no ser lo suficientemente homogénea, ya que hay difusión y protección a la vez, aunque los resultados del SEM no muestran poros, puede ser que la variación se deba al espesor de la pátina; el electrolito de ácido úrico con su poca solubilidad también puede ser un factor que modifique la variación de curvas, los valores de Z'' y Z' se muestran parecidos a los reportados en el bronce desnudo.

La gráficas de las *figuras 3-21* y *3-22* muestran un comportamiento muy parecido, ya que en ambas se presenta difusión, en el caso del electrolito de cloruro de sodio, se puede deber a que el compuesto principal de la pátina gris es hidróxido de sodio; entonces puede haber una concentración de iones cloro que estén difundiendo a través de la pátina. Sus valores de impedancia son semejantes a los del bronce desnudo.

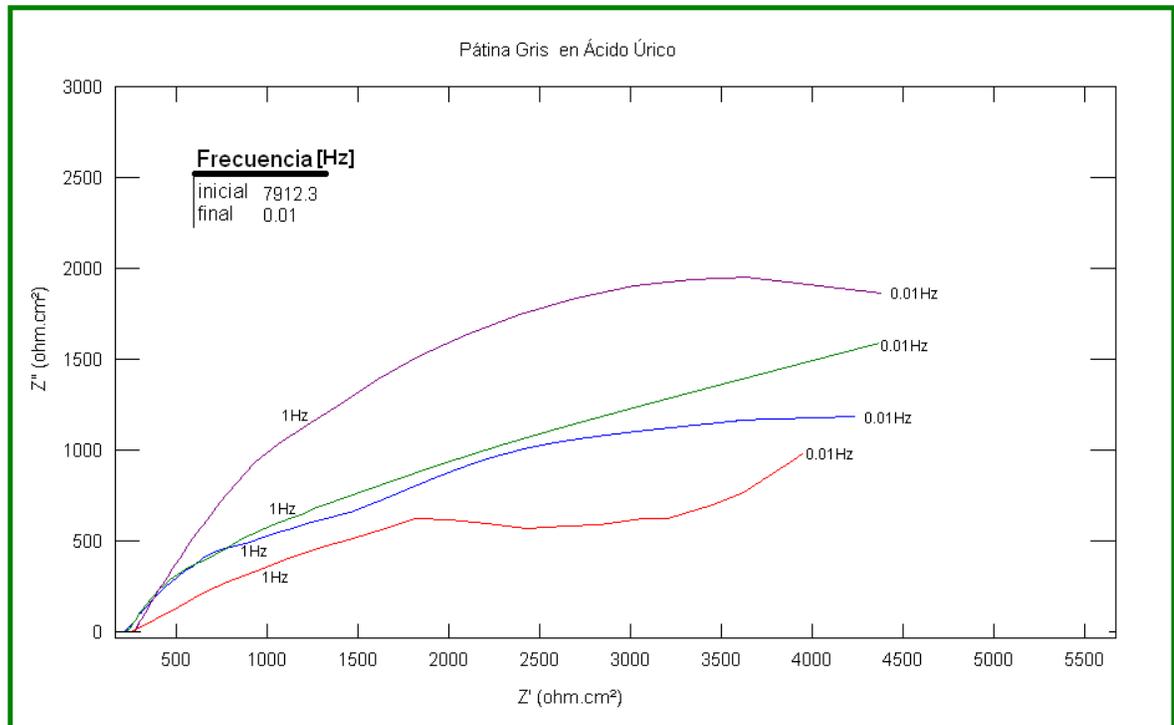


Figura 3-20 Curvas de Impedancia de la pátina gris, en ácido úrico, medido por tres tiempos.

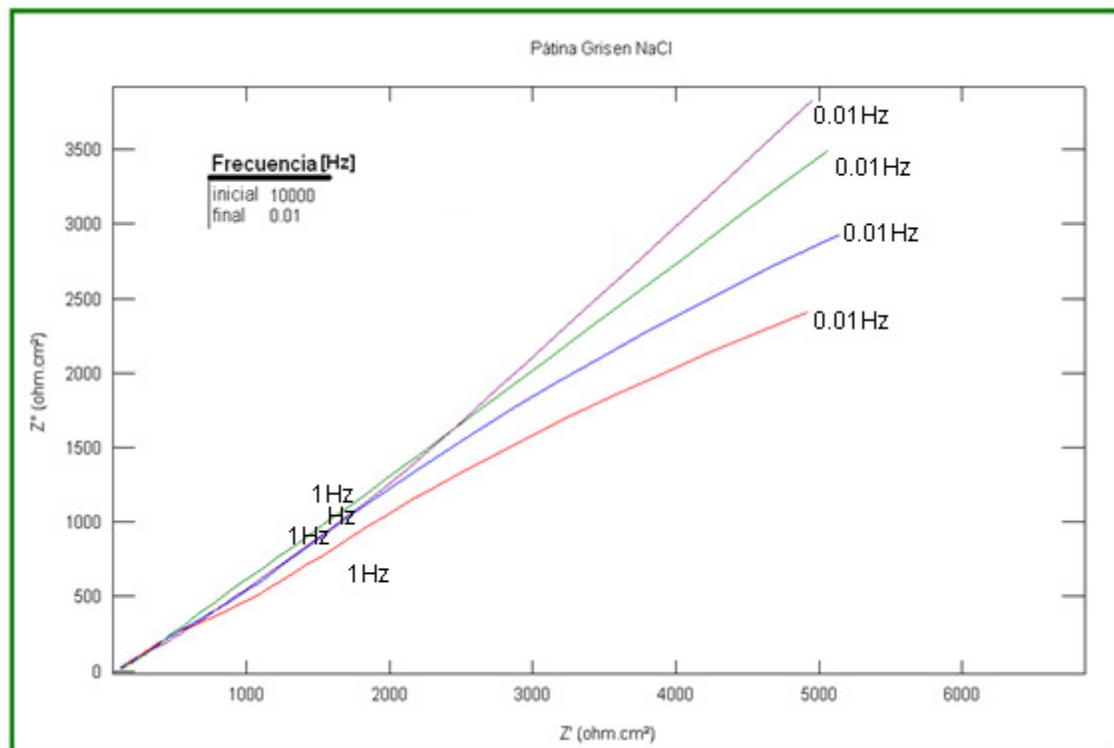


Figura 3-21 Curvas de Impedancia de la pátina gris, en cloruro de sodio, medido por tres tiempos.

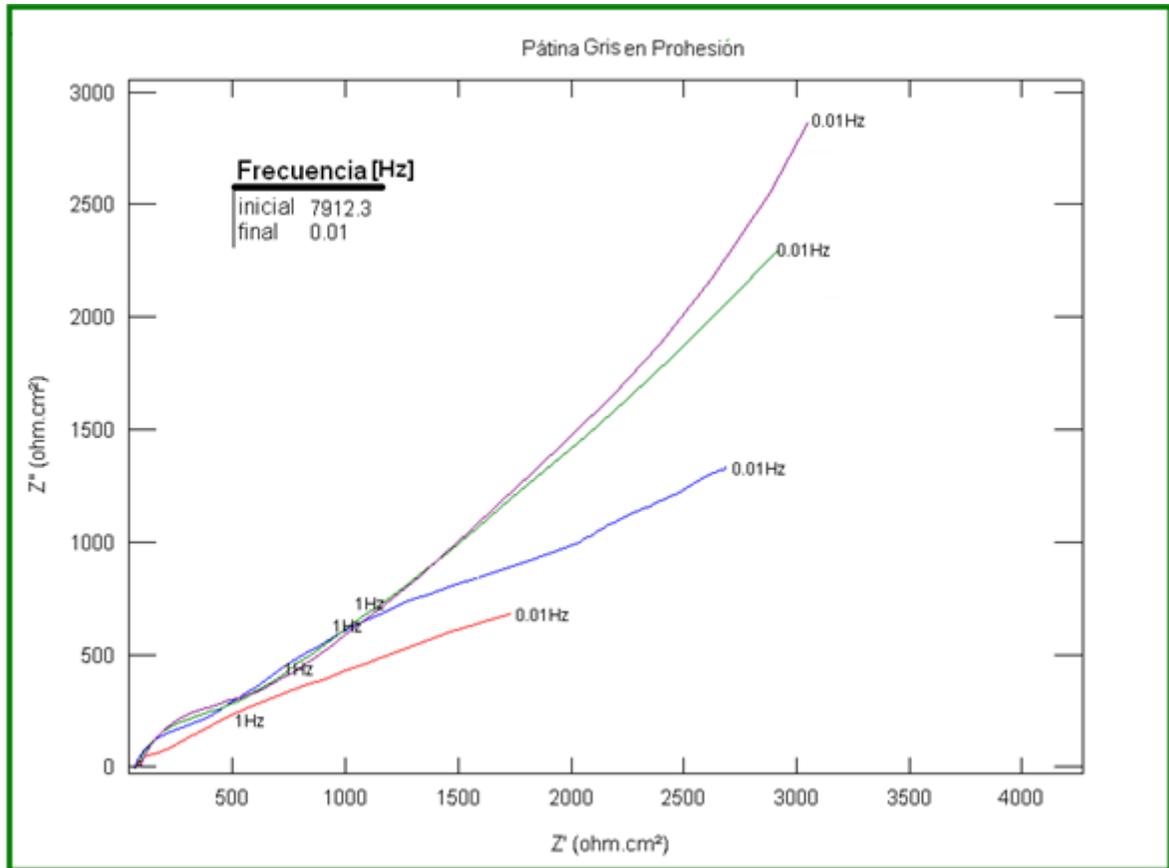


Figura 3-22 Curvas de Impedancia de la pátina gris, en prohesión, medido por tres tiempos.

En el caso del electrolito de prohesión (*figura 3-22*), la difusión se debe a que, al igual que en el cloruro de sodio, hay saturación de sulfatos y estos generen difusión a través de la pátina.

Las siguientes figuras muestran a la pátina marrón interactuando en los tres electrolitos.

Las imágenes del SEM muestran que la pátina marrón es semejante a la pátina gris, que solo tienen marcas del lijado pero no porosidades, ni defectos que ayuden a los iones del electrolito a ingresar al bronce; entonces, si hay interacción entre estos, sería probablemente por el bajo espesor de la pátina.

Para el caso de la pátina marrón con el ácido úrico (*figura 3-23*), los valores reportados en Z'' y Z' son parecidos a la pátina gris ya que aunque hay baja solubilidad del electrolito y depósitos de este, la impedancia que ofrece la pátina va de acuerdo a su espesor y no a su reactividad con los iones del electrolito.

En las gráficas de las *figuras 3-24 y 3-25*, los reactivos de la pátina logran una impedancia parecida a la del metal desnudo; parece ser un recubrimiento moderadamente bueno, pues aunque no protege al material, tampoco daña al metal base, incluso aunque los electrolitos y los reactivos tengan iones cloro y sulfato en abundancia, la homogeneidad de la pátina así como su espesor, parecen ser lo que ayuda a evitar una difusión de iones.

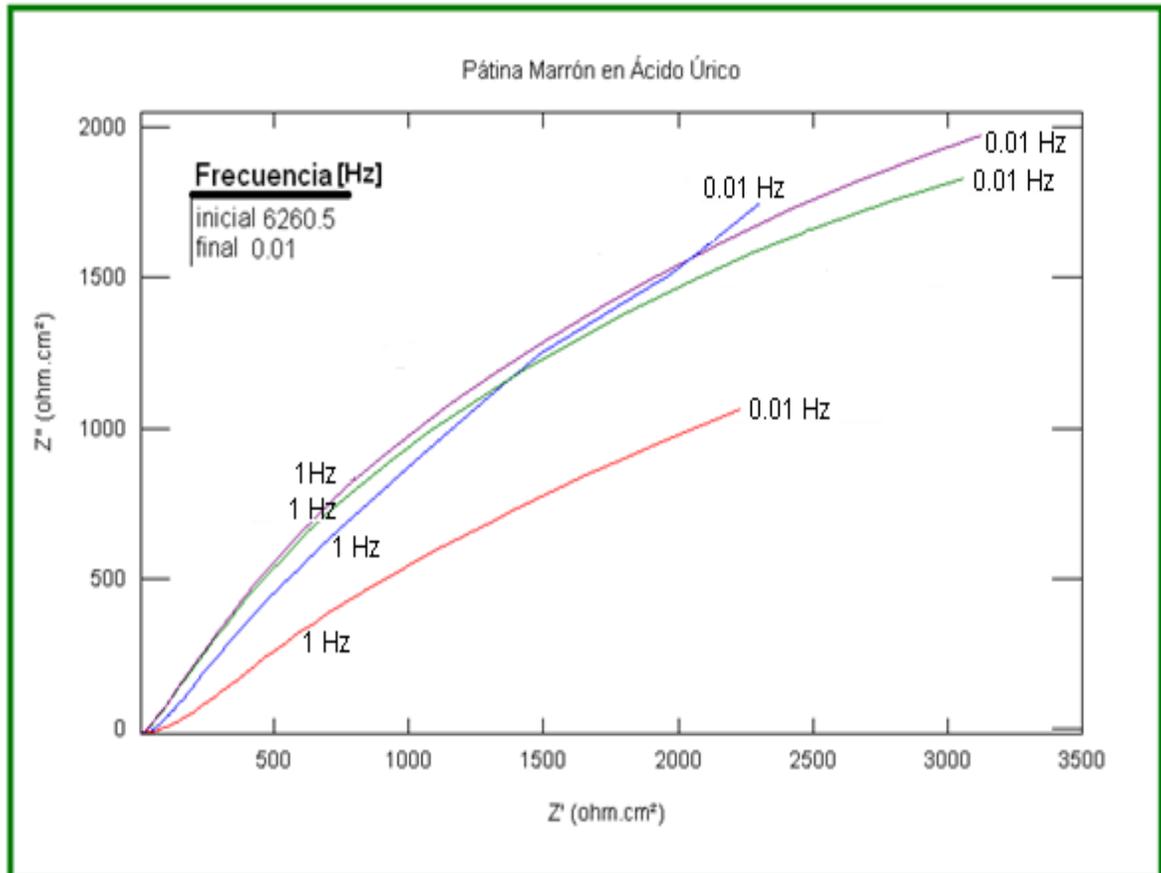


Figura 3-23 Curvas de Impedancia de la pátina marrón, en ácido úrico, medido por tres tiempos.

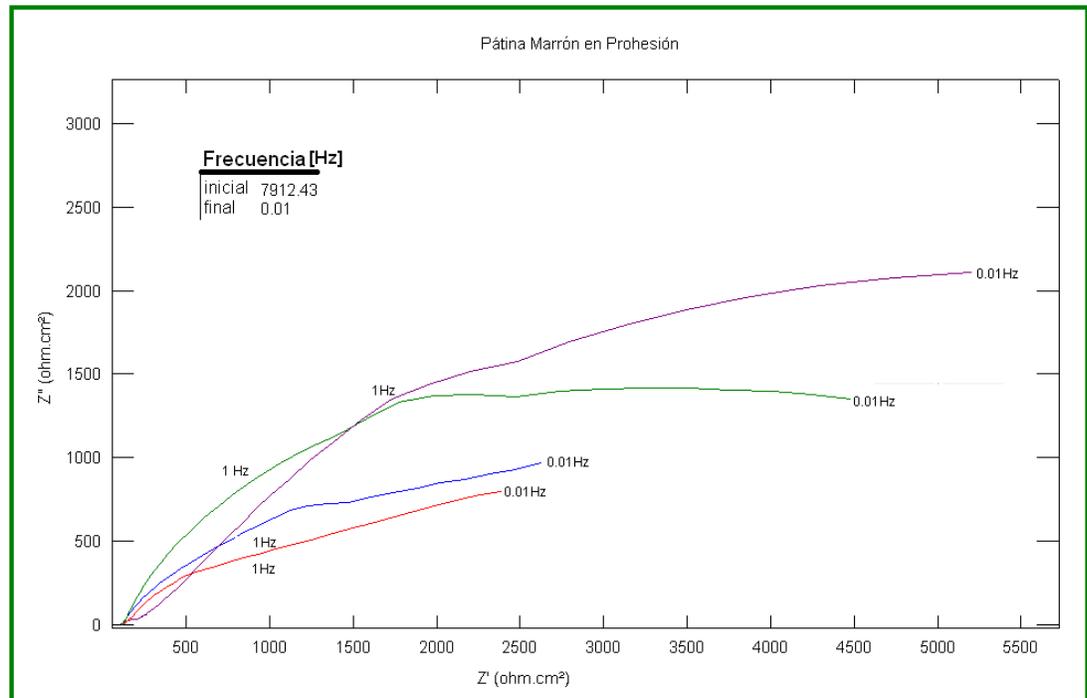


Figura 3-24 Curvas de Impedancia de la pátina marrón, en prohesión, medido por tres tiempos.

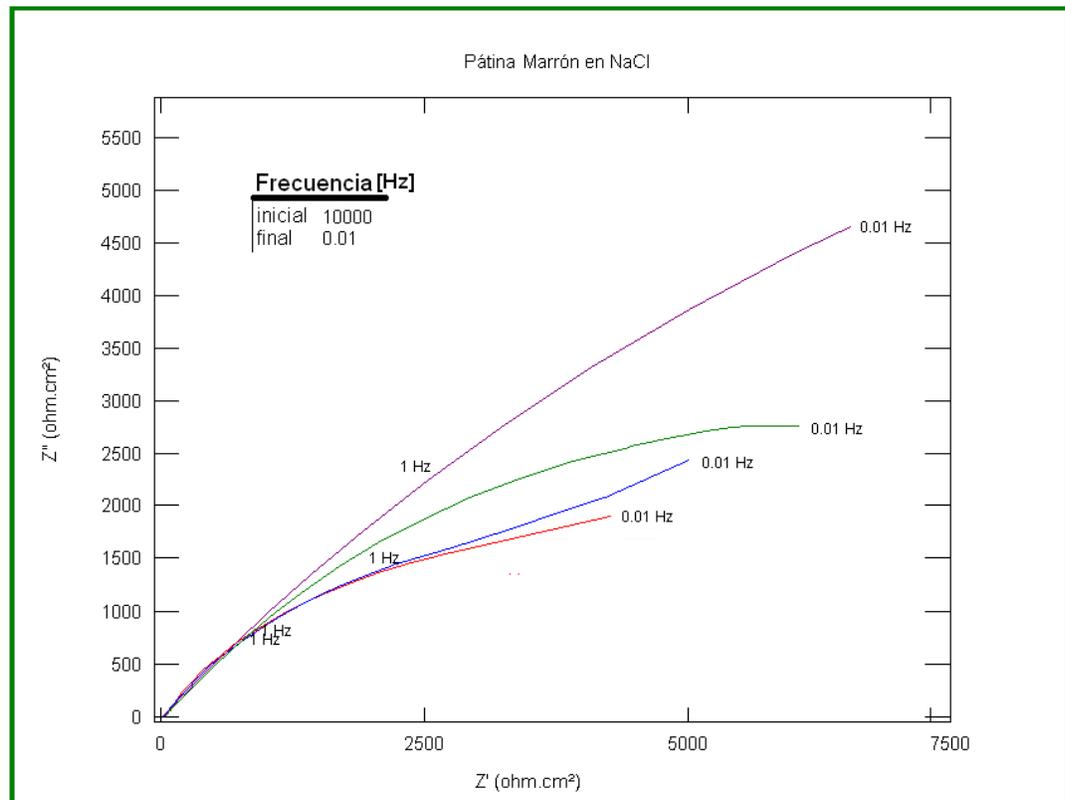


Figura 3-25 Curvas de Impedancia de la pátina marrón, en cloruro de sodio, medido por tres tiempos.

La pátina verde fue evaluada en impedancia, pero los resultados obtenidos no fueron los deseables, porque la misma superficie de la pátina era muy soluble y altamente heterogénea, esto se puede ver con mayor detenimiento en los resultados del SEM y en las imágenes de la *figura 3-12* en donde se observa también que la pátina llegaba a su fractura con un tiempo corto de reposo y voltajes relativamente altos. Para la prueba de impedancia se requiere una superficie homogénea y poco soluble.

3.6.3. Curvas de polarización anódicas

Las gráficas en general, muestran la formación de una capa pasiva. Estos resultados muestran que las pátinas en general se comportan de manera semejante en los electrolitos de prohesión y cloruro de sodio, aún en los valores de potencial y en que al inicio el ciclo no pasa sobre la línea inicial, probablemente porque la susceptibilidad a la corrosión por los electrolitos es mayor.

En el caso de la *gráfica 3-28*, en el electrolito de ácido úrico, se nota una diferencia bastante notoria en todos los casos; pues el regreso del ciclo nos dice que el material no presenta tendencia a la corrosión localizada y el área permanece constante. Debido a que el ácido úrico no afecta a las pátinas ni al bronce, y esto se demuestra con las pruebas anteriores en el bronce desnudo y en las pátinas. La pátina verde por su baja estabilidad y solubilidad se muestra recorrida, pues al finalizar la prueba mostraba daño. ^[21]

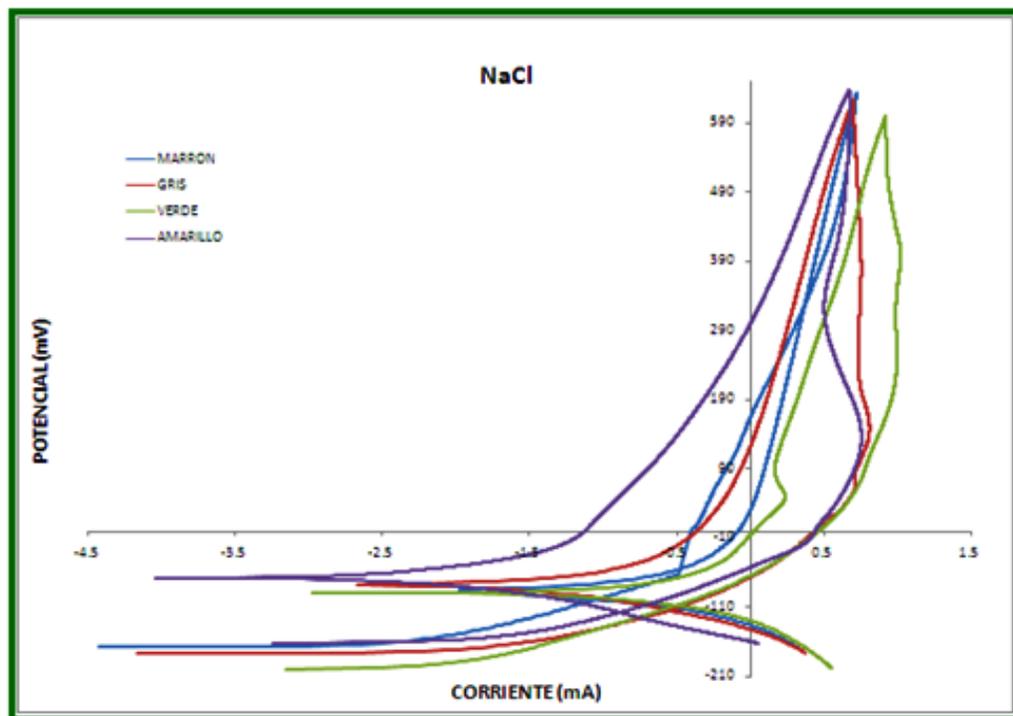


Figura 3-26 Curvas de polarización anódicas cíclicas, en NaCl, sobre pátina amarilla, gris, marrón y verde.

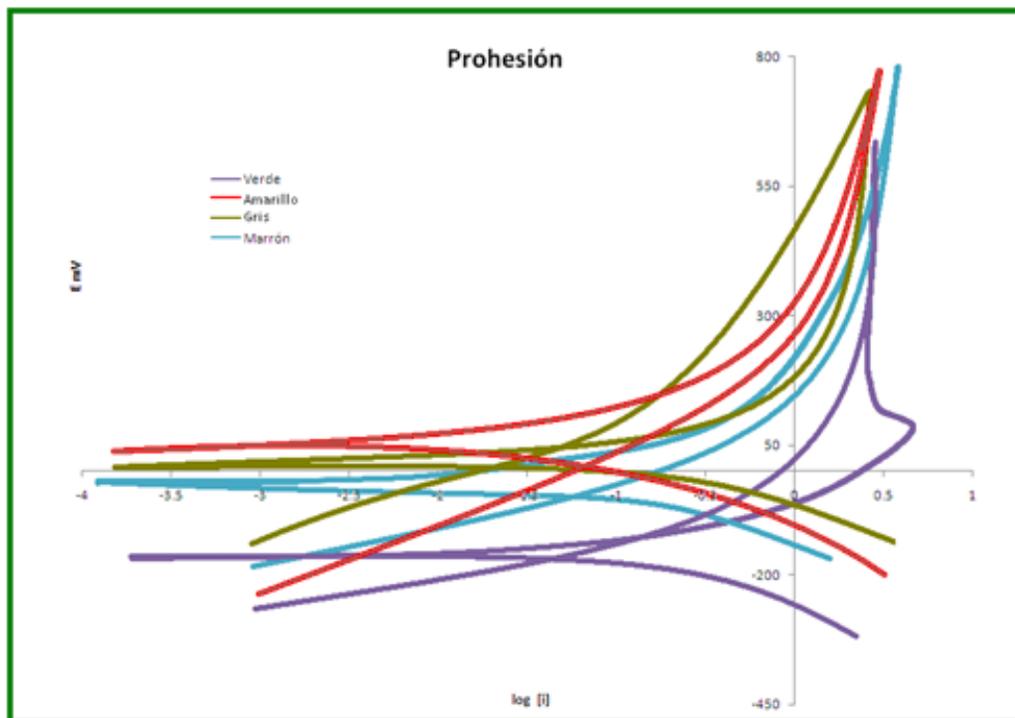


Figura 3-27 Curvas de polarización anódicas cíclicas, en prohesión, sobre pátina amarilla, gris, marrón y

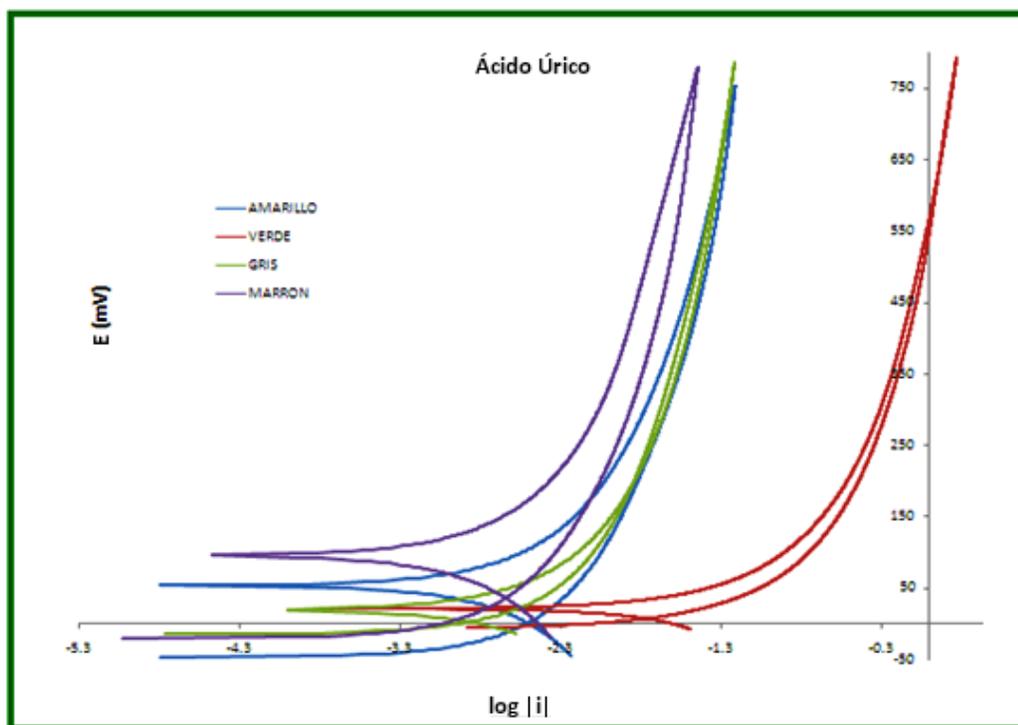


Figura 3-28 Curvas de polarización anódicas cíclicas, en ácido úrico, sobre pátina amarilla, gris, marrón y verde.



4

Conclusiones

Un comienzo no desaparece nunca, ni siquiera con un final.

- Harry Mulisch -

53

4.1. Fundición de la aleación

Aunque el SEM dio un resultado en la superficie bastante aceptable de la composición del bronce, esta técnica no se utilizó para análisis, sino para observar la homogeneidad y la rugosidad de éste.

4.2. Conclusiones de la evaluación en el bronce desnudo

4.2.1 Gravimetría

- La rapidez de corrosión es similar en los electrolitos de cloruro de sodio y prohesión.
- La rapidez de corrosión es baja para broncees comunes, pero para broncees artísticos es alto.

4.2.2 SEM y rayos X

- Los resultados del SEM, muestran que los elementos de aleación están distribuidos homogéneamente en la superficie de las placas.
- La rugosidad de las placas es uniforme, con líneas de orientación multidireccional debido al lijado.
- Los productos de corrosión analizados en rayos X, en el ácido úrico, muestran solamente la formación de óxidos de los elementos de aleación provocados por el oxígeno del agua.

- El ácido úrico no reacciona directamente con la aleación, esto se puede verificar con los difractogramas de rayos X.
- En los electrolitos de cloruro de sodio y prohesión, los productos de corrosión fueron los esperados: sulfatos, cloruros y óxidos, en los elementos de aleación, sobre todo el material matriz.

4.2.3 Pruebas electroquímicas

- Potencial contra tiempo: La interacción de las placas de bronce en los electrolitos de prohesión y cloruro de sodio, estableció un potencial en estado estacionario de 60 mV y 130 mV respectivamente, a un tiempo de 1800 segundos en ambos casos. En cambio para el ácido úrico fué muy diferente, su potencial en estado estacionario fue de -90 mV a un tiempo de 3120 segundos.
- Resistencia a la polarización: El bronce, en contacto con el electrolito de cloruro de sodio, aparentemente muestra la formación de una capa de producto de corrosión. Esta capa no es uniforme y es relativamente resistente. El electrolito de prohesión, al reaccionar con el bronce, forma un producto de corrosión muy adherente. Esta capa formada es permeable y permite la continua corrosión del bronce. Por otro lado, el ácido úrico deposita sobre la superficie del bronce una capa compacta y no adherente.
- Impedancia: El bronce, en contacto con el electrolito de ácido úrico, muestra una impedancia relativamente grande. Esto es debido a la limitada solubilidad al precipitar sobre la superficie metálica. En cambio, cuando el bronce interactúa con los electrolitos de prohesión y cloruro de sodio, se presentan los menores valores de impedancia. Además, se observa que la conducta de estos sistemas corresponde al fenómeno de difusión. Por lo que, se puede concluir, que las capas formadas son permeables.
- Curvas de polarización: Los valores de rapidez de corrosión obtenidos en los medios prohesión y cloruro de sodio, son similares y estos valores son mayores que la rapidez de corrosión provocada por el ácido úrico. Esto es comparable y coincidente con los resultados obtenidos mediante gravimetría.

4.3. Conclusiones de las pátinas

4.3.1 SEM

- Amarilla: abundancia de poros pequeños, provocando la facilidad de permeabilidad de los electrolitos, homogeneidad en la distribución de elementos.

- Gris: superficie uniforme y buena distribución de los elementos encontrados.
- Marrón: superficie uniforme y distribución levemente localizada de los elementos encontrados.
- Verde: porosidad abundante, agrietamiento, mayor permeabilidad y buena distribución de los elementos.
- Las pátinas obtenidas en este trabajo en general son permeables y porosas, así como heterogéneas.

4.3.2 Pruebas electroquímicas

- Potencial contra tiempo: pátinas amarilla, gris y marrón, en tres medios, con potenciales estacionarios semejantes; verde, con mucha variabilidad en el tiempo.
- Impedancia: la pátina amarilla tiene alta permeabilidad, no es protectora aunque su tonalidad, su homogeneidad y opacidad es agradable, en medios corrosivos con sulfatos, afecta al bronce.
- La pátina gris tiene un acabado brillante y homogéneo aunque un espesor delgado, no es protectora en medios clorurados, puede afectar la capa pasiva del bronce.
- La pátina marrón tiene un espesor considerable, tonalidad poco homogénea y opaca, su protección es equivalente a la protección de la capa pasiva formada por el bronce, no protege pero no daña al material base.
- La pátina verde no es protectora, la superficie es delgada, porosa, no uniforme ni homogénea y presenta fracturas.
- Curvas de potencial cíclico: se confirman las pruebas anteriores: la semejanza en las pátinas amarilla, gris y marrón en los medios de prohesión y cloruro de sodio, así como la inestabilidad del electrolito de ácido úrico interactuando con todas las pátinas y la variabilidad de la pátina verde con todos los electrolitos.
- Las pruebas electroquímicas en las pátinas artificiales sugieren que no ofrecen protección alguna y en algunos casos promueven la corrosión por los componentes de estas

ÍNDICE DE FIGURAS

1-1 Diagrama de equilibrio bronce estaño	2
1-2 Aplicaciones artísticas del bronce	3
1-3 Penny Bun, moneda de la reina Victoria	4
2-1 Proceso de fundición para el bronce, laboratorios de la Facultad de Química, UNAM	18
2-2 Pruebas electroquímicas en la aleación de bronce	18
2-3 Celda de trabajo	19
2-4 Potenciostato-galvanostato VIMAR mod. PG-5RV	21
2-5 Equipo ACM Gill No. 844	22
2-6 Placas decapadas	23
3-1 Imágen del SEM en bronce desnudo	27
3-2 Placas después de 36 días de reposo en cada uno de los electrolítos	28
3-3 Difractograma en ácido úrico	29
3-4 Difractograma en cloruro de sodio	30
3-5 Difractograma en prohesión	31
3-6 Gráfica de resistencia a la polarización contra tiempo	32
3-7 Impedancia en ácido úrico	33
3-8 Impedancia en prohesión	34
3-9 Impedancia en cloruro de sodio	35
3-10 Tafel en tres medios	36
3-11 Curvas de polarización anódica cíclica en bronce desnudo	37
3-12 Placas con pátina y su deterioro	38
3-13 Imágenes del SEM en pátina amarilla	39
3-14 Imágenes del SEM en pátina gris	40
3-15 Imágenes del SEM en pátina marrón	41
3-16 Imágenes del SEM en pátina verde	42
3-17 Curva de impedancia de la pátina amarilla en ácido úrico	45
3-18 Curva de impedancia de la pátina amarilla en cloruro de sodio	45
3-19 Curva de impedancia de la pátina amarilla en prohesión	46
3-20 Curva de impedancia de la pátina gris en ácido úrico	47
3-21 Curva de impedancia de la pátina gris en cloruro de sodio	47
3-22 Curva de impedancia de la pátina gris en prohesión	48
3-23 Curva de impedancia de la pátina marrón en ácido úrico	49
3-24 Curva de impedancia de la pátina marrón en prohesión	49
3-25 Curva de impedancia de la pátina amarilla en cloruro de sodio	50
3-26 Curvas de polarización anódicas cíclicas en cloruro de sodio, tres pátinas	51
3-27 Curvas de polarización anódicas cíclicas en prohesión, tres pátinas	51
3-28 Curvas de polarización anódicas cíclicas en ácido úrico, tres pátinas	52

ÍNDICE DE TABLAS

01	Temperatura de colada	3
02.	Tipos de contaminantes	6
03	Compuestos de cobre	9
04	Rapidez de corrosión	10
05	Concentraciones de soluciones empleadas para los electrolitos	19
06	Propiedades físicas y químicas de los compuestos de los electrolitos	20
07	Formulación para pátina amarillo-dorado	24
08	Formulación para pátina gris semi-mate	25
09	Formulación para pátina marrón semi-mate	25
10	Formulación para pátina verde-azul semi-mate	26
11	Resultado de SEM para bronce desnudo	28
12	Rapidez de corrosión en gravimetría	29
13	Mediciones de pH de los electrolitos usados	31
14	Potencial contra tiempo en bronce desnudo	32
15	Rapidez de corrosión en Tafel	36
16	Resultado de SEM para pátina amarilla	40
17	Resultado de SEM para pátina gris	41
18	Resultado de SEM para pátina marrón	42
19	Resultado de SEM para pátina verde	43
20	Potencial contra tiempo en pátina amarilla	44
21	Potencial contra tiempo en pátina gris	44
22	Potencial contra tiempo en pátina marrón	44
23	Potencial contra tiempo en pátina verde	44

Referencias Bibliográficas

- [1] M. Wayman, "Native Copper: Humanity's Introduction to Metallurgy". Part I: Occurrence, Formation and Prehistoric Mining. *CI Bull.* 1985. pp. 67.
- [2] Varios autores, "Enciclopedia de Ciencia y Técnica". Tomo 4 Cobre. Salvat Editores S.A. 1984.
- [3] Centro español de información del cobre. *El cobre y sus aleaciones en la tecnología*, Helios, S.A. Madrid España. Documento de comunicación interna. 1974.
- [4] W. Steven, A. G. Haynes, "Temperature of formation of martensite and bainite in some low alloy steels", *Journal of Iron and Steel Institute*, 1956, No.183, pp. 349.
- [5] Gerard Nicolini. "Bronces", Editorial Gustavo Gili, S.A., Barcelona, España. 1977.
- [6] Rachel M. Kousser. "Hellenistic and Roman ideal sculpture: the allure of the classical". Cambridge University Press. 2008. pp. 111-113.
- [7] Varios autores, "Numismatic Encyclopedia of Library and Information Science". 1985. Vol. 44. pp. 281.
- [8] J.J. Santana Rodriguez. "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. 2003. No.4, pp 799-815.
- [9] Mabelle I Brtrand. "Mechanism of dissolution of a Cu -Sn alloy in low aggressive conditions". *Corrosion Science*. Vol 45 2003. No.12, 855-866.
- [10] Henry Leidheiser. "The Corrosion of Copper, Tin and their Alloy's". John Wiley and Sons. Inc. USA. 1971.
- [11] L. Schweitzer "Corrosion and Protections". Edited by Florian Mansfeld Marcel Dekker. Inc. USA. 1989.
- [12] Blanca Rosales. "Evaluation of the protective properties of natural and artificial patinas on copper. Part 1. Patinas formed by immersion". *Corrosion Science*, Vol 41. 1999. No.4, pp 625-651.
- [13] Nace. "Corrosion Basics and Introduction National Association of Corrosion Engineers". USA. 1984.
- [14] Denny Jones. "Principles and Prevention of Corrosion". Macmillan Publishing Company. USA. 1992.
- [15] Handbook. Volume 13. Corrosion. ASM International. USA, 1998.
- [16] M. Wadsak. "Multianalytical Study of Patina formed on archaeological metal objects from Bliesbruck- Reinheim". *Mikrochimica Acta*. Volume 133. 2000. No. 1-4, pp.159-164.
- [17] Hojas técnicas MSDS.
- [18] ASTM, "Preparing, cleaning, and evaluating corrosion test Specimens", G1-90 (reapproved 1999).
- [19] ASTM, "Práctica estándar para realizar medidas de resistencia a la polarización potenciodinámica", G 59-91.
- [20] F.J. Rodríguez Gómez "Técnicas electroquímicas de corriente directa para la medición de la velocidad de corrosión, resistencia a la polarización" en "Técnicas electroquímicas para el control de la corrosión", J. Genescá (ed.), Programa Universitario de Ciencia e Ingeniería de Materiales, UNAM, México 2001.
- [21] R. Hughes, M. Rowe. "The Colouring, bronzing and patination of metals". Watson Guptill publications. USA. 1991.
- [21] Javier Avila , Joan Genescá. "Más allá de la Herrumbre II, Corrosión y Medio ambiente". volumen 9; volumen 79 Ciencia para todos. Fondo De Cultura Económica USA, 2009.