

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE BELLAS ARTES

Departamento de pintura



**EFFECTO DE LOS VAPORES DE LOS ÁCIDOS ACÉTICO
Y FÓRMICO EN LA DEGRADACIÓN Y PATINADO DEL
COBRE**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR POR**

Emilio Cano Díaz

Bajo la dirección del Doctor:

José María Bastidas Rull

Madrid, 2001

ISBN: 84-669-1881-7

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE BELLAS ARTES
DEPARTAMENTO DE PINTURA



**EFFECTO DE LOS VAPORES DE LOS ÁCIDOS
ACÉTICO Y FÓRMICO EN LA DEGRADACIÓN Y
PATINADO DEL COBRE**

MEMORIA

que para alcanzar el Grado de Doctor en Bellas Artes, presenta

Emilio CANO DÍAZ

Licenciado en Bellas Artes

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM)

Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

Madrid, 2000

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE BELLAS ARTES

DEPARTAMENTO DE PINTURA

**EFFECTO DE LOS VAPORES DE LOS ÁCIDOS ACÉTICO Y
FÓRMICO EN LA DEGRADACIÓN Y PATINADO DEL COBRE**

MEMORIA

que para alcanzar el Grado de Doctor en Bellas Artes, presenta

Emilio CANO DÍAZ

Licenciado en Bellas Artes

DIRECTOR

Dr. José María Bastidas Rull

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM)

Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

Madrid, 2000

A mi padre, Julián.

A mi hermana, Sara.

AGRADECIMIENTOS

Llegar a este punto, a la conclusión de una Tesis Doctoral, supone la culminación de casi cuatro años de esfuerzos. Esfuerzos no sólo por mi parte, sino por parte de un montón de personas a mi alrededor que ha hecho posible, con su trabajo, su confianza, su ánimo o su comprensión, que esto haya llegado a buen puerto. Por ello, quiero aprovechar estas líneas para expresar mi sincero agradecimiento a todas estas personas.

En primer lugar, he de agradecer a mi director, el Dr. José María Bastidas, no sólo todo el tiempo, trabajo y esfuerzo que ha dedicado a la dirección de esta Tesis, sino también su confianza en mí. Teniendo en cuenta que tanto mi formación previa como los objetivos de mi investigación se salen de lo habitual en el CENIM, he de agradecer especialmente al Dr. Bastidas que en todo momento haya confiado en mi capacidad para sacar adelante el proyecto propuesto.

En un sentido parecido he de agradecer a mi tutor, el Dr. Carlos Pereira, su apoyo para realizar una Tesis Doctoral adentrándome en un campo, el de la corrosión, que igualmente se sale de lo habitual en la Facultad de Bellas Artes. Quiero hacer extensivo este agradecimiento a toda la gente de la Facultad de Bellas Artes que me ha apoyado y dado ánimos, y que cree, como yo, que la conservación y restauración de obras de arte ha de ir de la mano de la ciencia si quiere cumplir eficazmente su cometido de transmitir el legado del pasado a las generaciones futuras. A Luis Priego, Montaña Galán y Paz Alonso quiero agradecer que hayan sido más mis amigos que mis profesores.

He de agradecer al CENIM, y especialmente al departamento de Ingeniería de Materiales, Degradación y Durabilidad y a su director, el Dr. Manuel Morcillo, todas las facilidades que me han proporcionado para la realización de esta investigación. Mención especial quiero hacer a los Drs. Joaquín Simancas y Sebastián Feliu Batlle por su ayuda con la técnica de XPS, y a la Dra. Aurora López-Delgado y el Dr. Félix López por la ayuda con XRD, FTIR y TGA-DT.

Un recuerdo especial tengo para todos los que han sido durante estos años amigos y compañeros, con los que he compartido no sólo el desayuno o la comida, sino también alegrías y penas, momentos buenos y malos: Cristina, Paquí, María, Violeta, Mariluz, Belén, Dani, Juan Guillermo, Alejandro, Mariaca, Enrique Palma, Pedro, David, Jesús, Asunción, Enrique Barba, Miguel Angel, Marifé, Mirian, José Luis, Conceta Luz, Nieves ... si alguno dejo de mencionar sabreis, como ya me conoceis, que no es voluntariamente sino por mi habitual despiste.

Igualmente, quiero expresar mi gratitud al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte por la concesión de la Beca de Formación de Personal Investigador que me ha permitido dedicarme de lleno a mi empeño, a la empresa AIRCOIL, S.L., en particular a D. Julio Alcolea, por el apoyo prestado, y a la Comunidad de Madrid por la financiación del proyecto 07N/0043/1999.

He querido dejar para el final dos agradecimientos muy especiales: el primero, a mi mujer Bea, por estar a mi lado siempre, con todo lo que eso significa; el segundo, a mi familia, a los que están, Jovita y Luis, y a los que ya no están, Julián y Sara, porque a ellos les debo gran parte de lo que hoy soy. Todos ellos han hecho y siguen haciendo que la vida merezca la pena.

INDICE

AGRADECIMIENTOS	I
INDICE	III
RESUMEN	IX
1 INTRODUCCIÓN	3
<i>1.1 EL COBRE</i>	3
1.1.1 Historia y usos del cobre	4
<i>1.2 LA PÁTINA</i>	8
1.2.1 La pátina natural	9
1.2.2 La pátina artificial	12
<i>1.3 CORROSIÓN Y DEGRADACIÓN DE LOS METALES</i>	14
<i>1.4 DEGRADACIÓN DE OBRAS DE ARTE CAUSADA POR ÁCIDOS ORGÁNICOS</i>	17
<i>1.5 CONTAMINACIÓN POR ÁCIDOS ORGÁNICOS</i>	21
1.5.1 Los ácidos orgánicos en atmósferas exteriores	22
1.5.2 Contaminación por ácidos orgánicos en interiores. Materiales emisores de ácidos orgánicos	23
1.5.2.1 Madera	24
1.5.2.2 Pinturas y barnices	27
1.5.2.3 Otros materiales emisores de contaminantes	28
1.5.3 Métodos para evitar la contaminación por ácidos orgánicos	30

2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	35
3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	39
3.1 GENERACIÓN DE LOS VAPORES DE LOS ÁCIDOS ACÉTICO Y FÓRMICO	39
3.2 MATERIAL ENSAYADO	43
3.3 TÉCNICAS DE ANÁLISIS UTILIZADAS	45
3.3.1 Ensayos gravimétricos	45
3.3.2 Técnicas electroquímicas	46
3.3.3 Difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	47
3.3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis por energías dispersivas de rayos X (EDAX)	48
3.3.5 Análisis termodiferencial (DTA) y termogravimétrico (TG)	50
3.3.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	50
3.3.6.1 Espectros patrones de XPS	56
4 RESULTADOS EXPERIMENTALES	61
4.1 COBRE EXPUESTO A HUMEDAD RELATIVA DEL 100%	61
4.1.1 Cobre expuesto a atmósferas sin contaminar	61
4.1.1.1 Aspecto visual de las muestras	61
4.1.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	62
4.1.1.3 Difracción de rayos X (DRX)	64
4.1.2 Cobre expuesto a vapores de ácido acético	65
4.1.2.1 Aspecto visual de las muestras	65
4.1.2.2 Velocidad de corrosión determinada mediante ensayos gravimétricos	66
4.1.2.3 Ensayos electroquímicos	67
4.1.2.4 Difracción de rayos X (DRX)	70
4.1.2.5 Espectroscopía infrarroja (FTIR)	72
4.1.2.6 Análisis termogravimétrico (TG) y termodiferencial (DTA)	72
4.1.2.7 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	75

4.1.3	Cobre expuesto a vapores de ácido fórmico	82
4.1.3.1	Aspecto visual de las muestras	82
4.1.3.2	Velocidad de corrosión determinada mediante ensayos gravimétricos	83
4.1.3.3	Ensayos electroquímicos	84
4.1.3.4	Difracción de rayos X (DRX)	87
4.1.3.5	Espectroscopía infrarroja (FTIR)	87
4.1.3.6	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	90
4.2 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS) CON MUESTRAS PATRONES		96
4.2.1	Acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)	96
4.2.2	Formiato de cobre ($\text{Cu}(\text{HCOO})_2$)	100
4.2.3	Hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$)	103
4.3 CORROSIÓN DEL COBRE EXPUESTO A HUMEDADES RELATIVAS INFERIORES AL 100% 106		
4.3.1	Cobre expuesto a atmósferas sin contaminar y humedades relativas del 40%, 60% y 80%	106
4.3.1.1	Aspecto visual de las muestras	106
4.3.1.2	Resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	107
4.3.2	Cobre expuesto a vapores de ácido acético y humedades relativas del 40% y 80%	118
4.3.2.1	Aspecto visual de las muestras	118
4.3.2.2	Velocidad de corrosión determinada mediante ensayos gravimétricos	119
4.3.2.3	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	120
4.3.2.4	Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis por energías dispersivas de rayos X (EDAX)	130
4.3.3	Cobre expuesto a vapores de ácido fórmico y humedades relativas del 40% y 80%	139
4.3.3.1	Aspecto visual de las muestras	139
4.3.3.2	Velocidad de corrosión determinada mediante ensayos gravimétricos	140
4.3.3.3	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	141
4.3.3.4	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	150

5 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	161
5.1 COBRE EXPUESTO A HUMEDAD RELATIVA DEL 100%	161
5.1.1 Cobre expuesto a atmósferas sin contaminar	161
5.1.1.1 Aspecto visual de las muestras	161
5.1.1.2 Ensayos gravimétricos	162
5.1.1.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	162
5.1.1.4 Difracción de rayos X (DRX)	162
5.1.2 Cobre expuesto a vapores de ácido acético	164
5.1.2.1 Aspecto visual de las muestras	164
5.1.2.2 Velocidad de corrosión determinada mediante ensayos gravimétricos	165
5.1.2.3 Ensayos electroquímicos	166
5.1.2.4 Difracción de rayos X (DRX)	169
5.1.2.5 Espectroscopía infrarroja (FTIR)	171
5.1.2.6 Análisis termogravimétrico (TG) y termodiferencial (DTA)	173
5.1.2.7 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	174
5.1.3 Cobre expuesto a vapores de ácido fórmico	178
5.1.3.1 Aspecto visual de las muestras	178
5.1.3.2 Velocidad de corrosión determinada mediante ensayos gravimétricos	179
5.1.3.3 Ensayos electroquímicos	180
5.1.3.4 Difracción de rayos X (DRX)	183
5.1.3.5 Espectroscopía infrarroja (FTIR)	186
5.1.3.6 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	187
5.2 ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS) CON MUESTRAS PATRONES	190
5.2.1 Acetato de cobre	191
5.2.2 Formiato de cobre	195
5.2.3 Hidróxido de cobre	197
5.3 COBRE EXPUESTO A HUMEDADES RELATIVAS INFERIORES AL 100%	201
5.3.1 Cobre expuesto a atmósferas sin contaminar y humedades relativas del 40%, 60% y 80%	203
5.3.1.1 Aspecto visual de las muestras	203
5.3.1.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	203

5.3.2	Cobre expuesto a vapores de ácido acético y humedades relativas del 40% y 80%	209
5.3.2.1	Aspecto visual de las muestras	209
5.3.2.2	Velocidad de corrosión determinada mediante ensayos gravimétricos	211
5.3.2.3	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	212
5.3.2.4	Microscopía electrónica de barrido (MEB) y energías dispersivas de rayos X (EDAX)	220
5.3.3	Cobre expuesto a vapores de ácido fórmico y humedades relativas del 40% y 80%	223
5.3.3.1	Aspecto visual de las muestras	223
5.3.3.2	Velocidad de corrosión determinada mediante ensayos gravimétricos	224
5.3.3.3	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	225
5.3.3.4	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	232
5.4 IMPLICACIONES DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA CONSERVACIÓN DE OBRAS DE ARTE		235
6 CONCLUSIONES		243
7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		251

RESUMEN

La conservación del Patrimonio Histórico Artístico exige conocer los mecanismos de degradación de los materiales que lo componen. En el caso de los materiales metálicos, últimamente se ha comprobado que los ácidos orgánicos presentes en interiores de museos y vitrinas pueden suponer una amenaza para la conservación de los mismos. El cobre es, posiblemente, el metal más importante en el Patrimonio Histórico Artístico, en estado más o menos puro o formando aleaciones, principalmente bronce o latón. Sin embargo, no existen apenas estudios del efecto de los vapores de los ácidos orgánicos sobre el cobre.

En la presente Memoria se ha estudiado el efecto de los vapores de los principales ácidos orgánicos presentes en interiores, acético y fórmico, en la degradación y formación de la pátina sobre el cobre, a distintas concentraciones entre 10 y 300 ppm y al 40, 60, 80 y 100% de humedad relativa, durante un tiempo de exposición de 21 días. A efectos comparativos, se ha estudiado la corrosión del cobre a las distintas humedades relativas en atmósferas sin contaminar por ácidos.

Se ha estudiado la velocidad de corrosión mediante ensayos gravimétricos y se han caracterizado los productos de corrosión presentes en la pátina formada por medio de métodos electroquímicos, difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja por transformada de *Fourier*, microscopía electrónica de barrido, análisis termodiferencial y termogravimétrico y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Para lograr una correcta interpretación de los espectros obtenidos por ésta última técnica, se han analizado patrones de acetato, formiato e hidróxido de cobre.

Los resultados obtenidos han mostrado que en las condiciones estudiadas los ácidos acético y fórmico provocan una importante corrosión en el cobre, que lleva aparejada un gran cambio en el aspecto del mismo, formándose una pátina de colores marrones más o menos oscuros, grises azulados o distintos tonos de verdes, dependiendo de las concentraciones de los contaminantes y la humedad relativa. La velocidad de corrosión causada por el ácido acético es mayor en las muestras expuestas a las mayores concentraciones y humedades relativas. Sin embargo, a las concentraciones de ácidos menores y humedades relativas más bajas el ácido fórmico resulta más corrosivo para el cobre.

Los principales componentes encontrados en las pátinas han sido cuprita (Cu_2O), acetato de cobre dihidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e hidroxiacetato de cobre dihidratado, ($\text{Cu}_4(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), en las muestras expuestas a vapores de ácido acético, y formiato de cobre tetrahidratado ($\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido cúprico hidratado ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en las muestras expuestas a los vapores de ácido fórmico.

1. Introducción

1 INTRODUCCIÓN

1.1 EL COBRE

El cobre ha sido el metal más importante en la historia desde el punto de vista artístico y uno de los primeros metales utilizados por el hombre. Si bien en su origen fue utilizado por la facilidad de su obtención, a lo largo de la historia su uso ha perdurado, siendo muy apreciado hasta hoy tanto por sus propiedades físico-químicas como por razones puramente estéticas.

El cobre puro es un metal de color rosa salmón característico, que lo hace diferenciable a simple vista del resto de los metales. Su número atómico es 29 y su peso atómico 63,546. Su punto de fusión está a 1356 K y su punto de ebullición a 2868 K. La estructura cristalina que presenta es cúbica centrada en las caras, con un tamaño de la celda de 3,6147 Å. La densidad es de 8,94 g/cm³. Es un excelente conductor de la electricidad, lo que hace que sea ampliamente utilizado en aplicaciones eléctricas y electrónicas, y de la temperatura.

El nombre del cobre proviene del latín *cuprum*, que a su vez proviene de *aes cyprium*, al ser la isla de Chipre la principal fuente de cobre en la época de la Roma clásica. El mismo origen tiene los nombres inglés (*copper*), francés (*cuivre*) y alemán (*Kupfer*), al igual que el símbolo químico *Cu*. Un origen también latino tienen el nombre italiano (*rame*), el provenzal (*aram*), el castellano antiguo (*arambre*) y el francés antiguo (*airain*), que derivan de *aeramen*, que a su vez proviene de la amplificación de *aes*¹.

1.1.1 Historia y usos del cobre

El cobre es posiblemente el primer metal utilizado por el hombre. La razón para ello es que es un metal que se puede encontrar de forma nativa en la naturaleza. El brillo y el color del cobre seguramente llamaron la atención al hombre del final del Neolítico, que pronto aprendería a utilizarlo para fabricar utensilios. El comienzo en la utilización del cobre puso final a la edad de piedra, y dio nombre a toda una era, el Calcolítico (del griego *chalcos*, cobre). Los primeros objetos de cobre de los que se tiene referencia son cuentas, agujas y otros pequeños objetos. Objetos de este tipo que se remontan al séptimo milenio AC se han encontrado en Ali Kosh en el este de Irán o en Cayönü Tepesi en Anatolia. En Norte América se han encontrado objetos fabricados a partir de cobre nativo en la zona del Lago Superior, datados entre el año 3000 AC y el 1400 DC². Los objetos de cobre de estas épocas son de composiciones muy variadas y, aunque generalmente de pureza bastante elevada, presentan impurezas que dependían del origen del metal. El hombre de esta época pronto aprendió a trabajar el cobre: descubrió que mediante el trabajo en frío se endurecía, pero que si se calentaba se volvía a reblandecer permitiendo que se pudiera continuar dándole la forma deseada. No es, sin embargo, hasta aproximadamente el año 3500 AC cuando en Mesopotamia se desarrollan las técnicas adecuadas para la extracción del cobre de sus minerales y su fundición. Por éste época se descubrió, también, que añadiéndole arsénico se lograba una mayor dureza.

Sin embargo, el hecho más notable en el desarrollo del uso del cobre fue el descubrimiento de que añadiendo estaño al cobre se lograba un material, el bronce, más duro y más fácil de fundir. Este descubrimiento se sitúa alrededor del año 2500 AC en la zona de Mesopotamia^{2, 3}. Aunque aparece estaño en aleaciones de cobre anteriores, no se puede afirmar que su presencia no fuera simplemente accidental. Más adelante se descubrió que añadiendo pequeñas cantidades de plomo al bronce

la fundición resultaba más fácil. Los Egipcios fabricaron una gran cantidad de objetos en cobre y bronce: cuchillos, espadas, hachas, platos y fuentes, hazadas, sierras, etc. Sin embargo, su mayor contribución parece ser la invención de la fundición *a la cera perdida*, lo que les permitió la fabricación de objetos con un grado de detalle no logrado hasta entonces⁴. En China el comienzo del uso de los metales se sitúa alrededor del año 2000 AC, y alrededor del 1200 AC la fundición del bronce había alcanzado un alto grado de desarrollo. Los broncees que utilizaban tenían unas proporciones determinadas de cobre y estaño, que variaban entre 4:1 para campanas y calderos, y 1:1 para espejos⁵. Los griegos alcanzaron un altísimo nivel en el arte de la fundición tanto de pequeños objetos como de estatuas de bronce, a la vez que comenzaron a preocuparse de su conservación: era costumbre recubrir a las estatuas de bronce de una capa de *bitumen*, un líquido oleoso, para preservarlas del óxido y darles un color agradable⁶.

El desarrollo de la metalurgia del hierro en la época romana relegó al cobre y sus aleaciones de ciertos usos, como en armas y herramientas, pero mantuvo su importancia en otros, como en objetos de adorno (en los cuales también se empezó a utilizar el latón), monedas y sobre todo en estatuas, tanto en originales como en copias de esculturas griegas de mármol, muchas de las cuales se conocen en la actualidad por sus copias romanas en bronce. Desde entonces el bronce ha sido el metal preferido por los artistas para la realización de esculturas; por un lado, por su facilidad de moldeo y la capacidad de reproducir detalles, pero por otro lado por las cualidades estéticas que tiene, como se tratará más adelante al hablar de las pátinas, y por la resistencia a la degradación, incluso expuesto a la intemperie. Aunque para la fundición de esculturas el cobre puro no se utiliza, los artistas lo han seguido utilizando en sus obras en forma de chapas. El ejemplo más notable de esta utilización es la Estatua de la Libertad, fabricada de chapas de cobre batidas y remachadas sobre una estructura de hierro. La restauración llevada a cabo a finales

de los años 80 permitió un completo estudio de la pátina formada sobre el cobre y cambiar la estructura interior de hierro por acero inoxidable⁷.

A principios del siglo XV el cobre permitió el desarrollo de una nueva disciplina artística: el grabado. Aunque se han utilizado otros metales para el grabado (cinc y acero, fundamentalmente), el cobre es el metal por excelencia para este uso, hasta el punto de que se conoce como “calcografía” a la parte del grabado que abarca todo el grabado en hueco, independientemente del soporte sobre el que se realice. *De Rueda* se refiere al grabado en cobre “como más puesto en uso; y sin disputa más útil a los hombres en la multiplicación de sus conocimientos”⁸. Este autor atribuye su invención a *Finiguerra*, de Florencia, hacia 1460. Parece ser, sin embargo, que el origen del grabado se puede situar en Alemania, alrededor de 1440, donde aparecen los primeros grabados fechados^{9, 10}. Pronto se difundió, siendo utilizado por artistas como *Mantegna* y *Durero*. Tras la invención del aguafuerte, a principios del siglo XVI el cobre siguió siendo el metal preferido para el grabado, por su grano más fino, mayor dureza y por ser más controlable el ataque por el ácido que en el cinc.

Aunque los soportes de metal no han sido demasiado utilizados para la pintura, también en este ámbito el cobre ha sido el metal favorito de los artistas. El uso de este tipo de soportes tuvo su mayor auge en los Países Bajos, en los siglos XVI y XVII, principalmente para miniaturas. Para este tipo de trabajos resultaba muy atractiva la superficie lisa y el color cálido de base que proporciona el cobre¹¹. Sin embargo, esta misma lisura de la superficie resulta un inconveniente desde el punto de vista de la conservación, por la falta de adherencia de la capa pictórica. Por otro lado, el cobre reacciona con los ácidos grasos del óleo formando oleatos de cobre, de color verde, que alteran el color de la pintura. Para tratar de subsanar estos inconvenientes, en muchos casos la superficie del cobre se preparaba lijando y aplicando sucesivas capas muy finas de blanco de plomo con muy poco aceite,

lijando entre capa y capa¹². En otros casos, el cobre se estañaba, plateaba o, más raramente, se doraba¹³.

Finalmente, aunque alejado del mundo del arte, hay que señalar la importancia industrial que tiene el cobre en la actualidad. La mayor parte del cobre producido en el mundo se consume actualmente en la fabricación de conductores eléctricos. En los usos eléctricos y electrónicos adquiere gran importancia la corrosión atmosférica del cobre, ya que la capa de productos de corrosión formada en la superficie, que para otras utilidades no suponen ningún problema e incluso es deseable su presencia, puede hacer de aislante provocando fallos. Por su resistencia a la corrosión y facilidad de manipulación, las tuberías de cobre han sustituido al hierro en la distribución de agua en los edificios modernos, y por las mismas razones es ampliamente utilizado en la industria química.

1.2 LA PÁTINA

Una de las principales razones por las que el cobre y sus aleaciones han despertado siempre tanto interés desde el punto de vista artístico es la propiedad que presentan de adquirir una amplia variedad de colores, bien sea de manera natural por exposición al medio ambiente, o de manera artificial mediante la aplicación de determinados productos químicos. Estas capas coloreadas son lo que habitualmente se denominan “pátinas”. Este nombre parece ser que proviene de las incrustaciones encontradas en antiguos platos o “patenas” de la época romana¹⁴. Otros autores, sin embargo, afirman que la palabra proviene del Italiano antiguo, de la palabra *patena*, que se refería a un barniz oscuro y brillante aplicado a los zapatos¹⁵. Según esta teoría, la palabra pátina se utilizó desde un principio para referirse a los cambios originados por el tiempo en una obra de arte, y sólo después se aplicó a los metales.

El concepto de pátina, aunque de uso muy común en el mundo del arte, resulta bastante ambiguo. Es frecuente referirse a ella en pintura, en escultura, en arquitectura, e incluso de manera figurada al referirse a muchos otros objetos no necesariamente artísticos. Habitualmente, se le suele atribuir un cierto concepto de antigüedad, de historia, incluso de calidad. Generalmente cuando se usa en este ámbito tan amplio se suele referir al aspecto más apagado, al suavizado de los colores y de los contrastes, al aspecto más antiguo, etc., que adquieren los objetos por procesos de envejecimiento de los materiales de que están compuestos y por acumulación de suciedad.

Dentro del mundo de la escultura existe, además, otro concepto de pátina, como acabado aplicado a una escultura nueva. En realidad resulta algo totalmente

opuesto al concepto anterior, pues se trata de algo nuevo y artificial, en lugar de algo antiguo y natural. Lo único que tiene que ver es el aspecto puramente estético, pues habitualmente estas pátinas artificiales suelen tratar de asemejarse visualmente a las naturales.

Sin embargo, cuando se hace referencia al mundo de los metales, la pátina adquiere un significado más concreto. Según la definición de *Graedel*, la pátina sería la capa verdosa formada por carbonatos y otras sales que se forma sobre los objetos de bronce¹⁴. Aunque esta es una definición bastante clásica, en realidad se suele ampliar para todo tipo de capas coloreadas formadas de manera natural o artificial sobre objetos metálicos, compuestas por óxidos y distintas sales, y que se forman por reacción química del metal base con el medio ambiente a que se halla expuesto (pátina natural) o con productos químicos aplicados intencionadamente (pátina artificial).

1.2.1 La pátina natural

Como se ha señalado anteriormente, el concepto más clásico de pátina se refiere exclusivamente a la capa verdosa que se forma con el tiempo, de manera natural. Esta capa se ha considerado generalmente que es estéticamente agradable y, por lo tanto, su formación deseable.

El color natural del cobre recién pulido es de un color rosa salmón brillante. Cuando se expone una pieza de cobre al medio ambiente, inicialmente se empieza a oscurecer, adquiriendo tonos naranjas más oscuros y perdiendo su brillo progresivamente. El color se va oscureciendo con el tiempo, adquiriendo colores marrones cada vez más oscuros, y que acaban por ocultar totalmente el brillo metálico. Finalmente, si transcurre el tiempo suficiente se empieza a formar una capa de color verdoso, más o menos claro y azulado, que acaba por cubrir

completamente la pieza. El tiempo que se tarda en formar esta pátina depende fundamentalmente de la contaminación del ambiente en que se encuentra. Así, en zonas muy contaminadas (ambientes industriales) o cercanas al mar, se puede formar una pátina verde en unos pocos años, alrededor de cinco. Sin embargo, si el ambiente está libre de contaminación pueden pasar varias decenas de años hasta que se forme, e incluso no llegar a formarse nunca, alcanzando un estado de equilibrio¹⁴.

Si bien su formación se conoce desde antiguo, no lo es así su composición. Los primeros investigadores que abordaron el tema en el siglo pasado consideraron que estaba formada por carbonatos de cobre (malaquita y azurita), que se formaban por reacción del cobre con el CO₂ del medio ambiente. No se consideraba la intervención del agua, pues por entonces todavía no se conocía la naturaleza electroquímica de la corrosión. En los años treinta *Vernon*, en Inglaterra, demostró que la pátina no estaba formada por carbonatos, como se suponía, sino básicamente por sulfato básico de cobre (fundamentalmente brocantita, Cu₄(SO₄)(OH)₆) y por cloruros de cobre (fundamentalmente atacamita, Cu₂Cl(OH)₃) si se encontraba en un ambiente marino¹⁶⁻¹⁸. También se encontraban carbonatos, en forma de malaquita, Cu₂(CO₃)(OH)₂, pero en una proporción mucho menor. Hoy se sabe que la pátina natural está formada por una capa inicial de óxidos de cobre (cuprita, Cu₂O, fundamentalmente) sobre la que se desarrolla una capa de sulfatos básicos más o menos hidratados, y que van pasando por estadios intermedios hasta llegar a la brocantita que se considera el estado final. En ambientes marinos, en lugar de sulfatos se desarrollan cloruros (atacamita y paratacamita). En la composición de la pátina también se pueden encontrar otros componentes como carbonatos, sales de ácidos orgánicos, fosfatos, nitratos, etcétera¹⁹.

Desde el punto de vista de la conservación de obras de arte realizadas en cobre o sus aleaciones, una pátina bien formada puede resultar beneficiosa para la

conservación de la misma. Si la capa de sulfatos formada es adherente y poco porosa, se impide el acceso de los iones agresivos al substrato metálico. De esta forma, la corrosión queda prácticamente detenida. De las pátinas formadas en ambientes marinos no se puede decir lo mismo. Los iones cloruro son muy pequeños, y penetran por los poros de la cuprita llegando al metal base. Los cloruros, por lo tanto, se pueden alojar entre medias e incluso debajo de la capa de cuprita, que aunque porosa sí que protege algo al metal base. Estas sales, además, son muy higroscópicas y forman capas irregulares y poco adherentes. El resultado es que la pátina formada no es estable, es irregular y la corrosión sigue avanzando, generalmente de forma localizada. Es lo que se conoce como “enfermedad del bronce”.

Es habitual encontrarse con la distinción entre “pátina noble”, cuando es protectora y estable, siendo una característica que se debe conservar, y “pátina vil”, cuando no protege y progresa la destrucción del objeto, siendo por lo tanto algo indeseable que se debe eliminar. Desde un punto de vista de la teoría de la conservación y restauración, esta distinción es bastante controvertida, por varias razones. En primer lugar, los productos de corrosión pueden considerarse como parte integrante de la estructura superficial del objeto y portadores de información tanto de la superficie original como de la historia del mismo²⁰. Igualmente, la pátina puede considerarse como un signo del paso del tiempo en la obra de arte, y por lo tanto, según la “Teoría de la restauración”, de *Brandi*, ha de ser respetada²¹. Pero en muchos casos, la pátina formada no es completamente uniforme: se encuentran zonas más claras o más oscuras, manchas, irregularidades de color, etc. Esto supone un problema desde el punto de vista estético, pues en la escultura realizada en metal, sin policromar, estas variaciones de color y textura alteran la percepción de la forma, alterando por lo tanto la lectura de la obra de arte¹⁵.

1.2.2 La pátina artificial

Debido al largo tiempo que puede tardar en desarrollarse una pátina natural, lo más habitual en la actualidad es que cuando se crea una nueva obra se trate de “imitar” esta pátina por procedimientos que aceleren su formación o por medio de otras reacciones químicas que produzcan capas similares. Hay que tener en cuenta el componente estético de la pátina: los colores de las pátinas se consideran generalmente agradables, y los efectos coloreados que se logran por medio de las pátinas artificiales se convierten en un elemento estético más con el que cuenta el artista a la hora de concebir y desarrollar su obra. Además, una escultura en bronce se hace fundida, se unen las distintas partes por soldadura, se repasan las juntas, soldaduras, bebederos, etc. El resultado es un conjunto que puede resultar poco uniforme. Con la pátina se iguala el aspecto visual de la misma logrando la unidad buscada.

Por todo esto, hoy resulta habitual la aplicación de pátinas artificiales. Las pátinas artificiales no sólo buscan un color verdoso a imitación de una pátina natural, sino que se buscan más efectos y colores. El más habitual en escultura es un tono entre pardo oscuro y negro intenso, y en otros tonos dentro de una amplia gama de verdes, pero se pueden lograr muchos más colores y matices.

Sin embargo, no siempre ha sido una práctica habitual el patinado artificial de las esculturas. En la Grecia Clásica parece ser que el acabado preferido de las esculturas era dejando el metal brillante. El brillo y el color natural del bronce era una cualidad apreciada, e incluso los artistas jugaban con distintas aleaciones para lograr matices distintos en el color del metal¹⁵. Igualmente, como ya se ha señalado, se preocupaban de aplicar tratamientos para mantener el metal exento de corrosión⁶.

Parece ser que la práctica del patinado artificial surgió en el Renacimiento. La revalorización del arte Clásico hizo que la pátina verdosa de las esculturas

encontradas en las excavaciones se empezara a considerar como algo deseable, más que por el valor estético del color por que suponía una “prueba” de antigüedad y autenticidad del bronce. Al considerarse la pátina como algo deseable, resultó inmediata la búsqueda de su imitación por otros medios¹⁵. Parece ser, sin embargo, que fue en el siglo XIX cuando se comenzó a extender la utilización de la pátina artificial como un medio expresivo más.

Desde el punto de vista de la conservación, las pátinas artificiales resultan una complejidad añadida muy importante. Su composición y formas de aplicación varían tanto que no se puede establecer una regla concreta sobre su capacidad protectora, pues si bien hay casos en los que resulta beneficiosa, en otros casos puede acelerar de manera no deseable el proceso de corrosión. Incluso tratándose de la misma pátina, se ha comprobado que dependiendo de ligeras variaciones en la composición del bronce el resultado puede resultar opuesto²²⁻²⁴.

1.3 CORROSIÓN Y DEGRADACIÓN DE LOS METALES

Como se ha mostrado en el apartado anterior, el término *pátina* resulta muy amplio y, generalmente, bastante impreciso. *Mourey* argumenta que este término resulta demasiado subjetivo²⁵, pues se aplica a unos objetos, obras de arte y antigüedades, y no a otros, como cualquier objeto cotidiano; a los productos formados sobre ciertos metales, como el cobre y sus aleaciones, pero no a los formados sobre otros, como el hierro o el plomo; en unos casos es protectora, y en otros no; y se apoya en criterios subjetivos como lo “agradable” del aspecto. Por todo ello, propone que se abandone el término *pátina* y se sustituya por los términos *alteración* y *corrosión*. *Pátina* es un término tan difundido hoy en el mundo del arte que resulta difícil de abandonar. Sin embargo, *Mourey* señala acertadamente que la formación de la *pátina* sobre los metales no es más que la consecuencia de un proceso de corrosión.

La mayoría de los metales son extraídos por el hombre de minerales, por distintos procesos industriales que requieren una cierta energía. El resultado final es un metal en un estado de mayor energía, termodinámicamente menos estable que el mineral del que proviene. Así, la corrosión se puede definir como la vuelta de los metales a su estado original de baja energía. Otra forma de definir la corrosión es como la reacción irreversible de un metal con el medio ambiente, con la consiguiente pérdida de material, para dar compuestos que son termodinámicamente estables.

La corrosión metálica supone unas grandes pérdidas económicas, destinándose mucho dinero y gran parte de la producción mundial de metales a reponer los que han perdido su función a causa de la corrosión²⁶. Se dedican

grandes esfuerzos si no a evitar totalmente, al menos a retardar la corrosión para que las piezas metálicas tengan una vida útil que resulte económicamente rentable. Sin embargo, cuando uno se encuentra ante un objeto de valor histórico y artístico, la corrosión no es sólo un problema económico. La corrosión puede destruir objetos irrepetibles, parte de nuestra historia y nuestra cultura. Desde el punto de vista industrial, los esfuerzos para evitar la corrosión son proporcionales al beneficio económico que producen. Si resulta más barato sustituir las piezas que protegerlas, se optará por lo primero. Pero hablando de obras de arte, de objetos arqueológicos, de bienes culturales en general, no hay manera de sustituirlos. Por lo tanto, los medios para evitar su degradación habrán de ser siempre los mayores de que se disponga.

Tradicionalmente, los estudios de corrosión se han centrado en el estudio de los contaminantes más abundantes en atmósferas exteriores. Los contaminantes que parecen influir más en la corrosión del cobre y sus aleaciones son el dióxido de azufre (SO_2) y el ion cloruro, que como ya se ha señalado, aparecen típicamente en una pátina formada durante un largo tiempo como brocantita y atacamita, respectivamente. El ácido sulfhídrico (H_2S) también tiene un importante efecto corrosivo sobre el cobre²⁷. Últimamente, sin embargo, se está comprobando como otros contaminantes desempeñan un papel fundamental en el comienzo y desarrollo de la pátina. Se ha comprobado que el dióxido de nitrógeno (NO_2) tiene un efecto sinérgico muy importante con el SO_2 , de tal forma que en una atmósfera con concentraciones relativamente bajas de ambos contaminantes la corrosión que se produce es mucho mayor que la que provocan cada uno por separado, incluso en concentraciones mucho mayores^{28, 29}. Los ácidos orgánicos, acético y fórmico, fundamentalmente, también han demostrado desempeñar un papel fundamental en la formación de la pátina^{16, 19}. Como se muestra más adelante, en atmósferas interiores, especialmente en espacios cerrados como vitrinas o cajas de almacenaje, la cantidad de estos ácidos orgánicos puede ser muy importante. Por ello, estos

ácidos, junto con el H_2S , están reconocidos como los principales causantes de los problemas de corrosión encontrada en museos, en vitrinas y almacenes²⁵.

El plomo es el metal más sensible a la corrosión por ácidos orgánicos. La corrosión del plomo motivada por el ácido acético es conocida desde hace siglos y utilizada para la fabricación del blanco de plomo (carbonato básico de plomo)³⁰. En el caso del cobre, aunque no es tan sensible, recientemente se ha demostrado que los vapores de los ácidos orgánicos acético y fórmico juegan un papel importante en la corrosión atmosférica del mismo^{31, 32}. El efecto de los ácidos orgánicos en la corrosión del cobre fue observado por primera vez en los años treinta por *Vernon*¹⁶, que sugirió que la presencia de pequeñas cantidades de ácidos orgánicos eran necesarias para la formación de carbonatos de cobre en las pátinas naturales formadas sobre cobre expuesto a la atmósfera. La presencia de aniones orgánicos en las pátinas formadas sobre el cobre tras una exposición prolongada al medio ambiente ha sido corroborada por estudios posteriores^{33, 34}. Aunque los ácidos orgánicos representan sólo entre un 0,1% y un 1% del total de los iones presentes en la pátina, parece ser que desempeñan un papel fundamental en el proceso de cementación del resto de los componentes de la misma¹⁹.

Pero mientras que en los productos de corrosión formados en atmósferas exteriores los ácidos orgánicos son un componente minoritario, en atmósferas interiores los acetatos y formiatos representan una fracción muy importante, incluso el componente principal, de los productos de corrosión³⁵⁻³⁷.

En el campo de la industria, los ácidos fórmico, acético y propiónico se han asociado con los fallos prematuros de tubos de cobre utilizados en la industria de equipamiento de aire acondicionado. En la literatura este tipo de corrosión se ha denominado corrosión en “nido de hormigas”³⁸⁻⁴¹.

1.4 DEGRADACIÓN DE OBRAS DE ARTE CAUSADA POR ÁCIDOS ORGÁNICOS

Existen numerosos casos documentados de problemas de conservación provocados por ácidos orgánicos. Uno de los primeros observados consistió en la formación de eflorescencias sobre colecciones de conchas. Este tipo de alteración fue estudiada por *Byne* en 1889 (por lo que se conoce como *Enfermedad de Byne*), que atribuyó las eflorescencias a los ácidos orgánicos emitidos por la madera de las vitrinas en que se encontraban⁴²⁻⁴⁴. Estas eflorescencias están formadas, fundamentalmente, por acetato y formiato de calcio⁴⁵. Ensayos de laboratorio posteriores han demostrado que pequeñas cantidades de ácido acético provocan la formación de estas eflorescencias en materiales calcáreos, no sólo conchas sino también huesos, marfil y huevos⁴⁶. Eflorescencias similares se encontraron en colecciones de cerámicas que estaban almacenadas en cajas de madera de conífera con el fondo de contrachapado⁴⁷.

Los principales casos de corrosión causada por ácidos orgánicos sobre objetos metálicos de interés histórico o artístico se refieren, principalmente, a objetos de plomo⁴⁸⁻⁵⁰. En las Figura 1 y 2 se muestran dos ejemplos de objetos de plomo que presentan productos de corrosión blancos y pulverulentos que alteran gravemente su apariencia. En ambos casos el origen del problema se encuentra en las emisiones de ácidos orgánicos por los materiales en que está realizada la vitrina, tableros de aglomerado y pintura en la Figura 1 y madera de roble en la Figura 2.

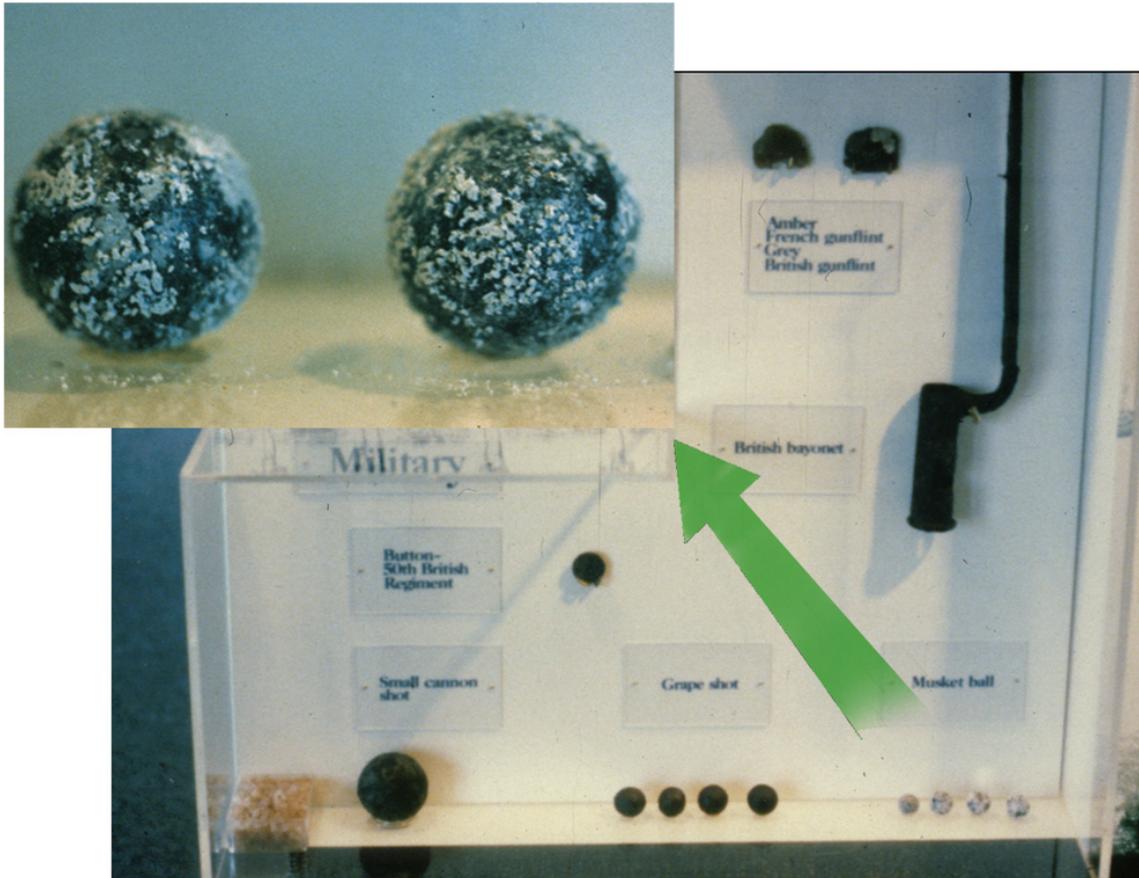


Figura 1. Corrosión en unas balas de plomo causada por las emisiones de los materiales (tablero aglomerado y pintura alquídica) utilizados en la fabricación de la vitrina. En la ampliación del recuadro se puede observar el aspecto pulverulento de los productos de corrosión (Fotografías gentileza de J. Tétrault).

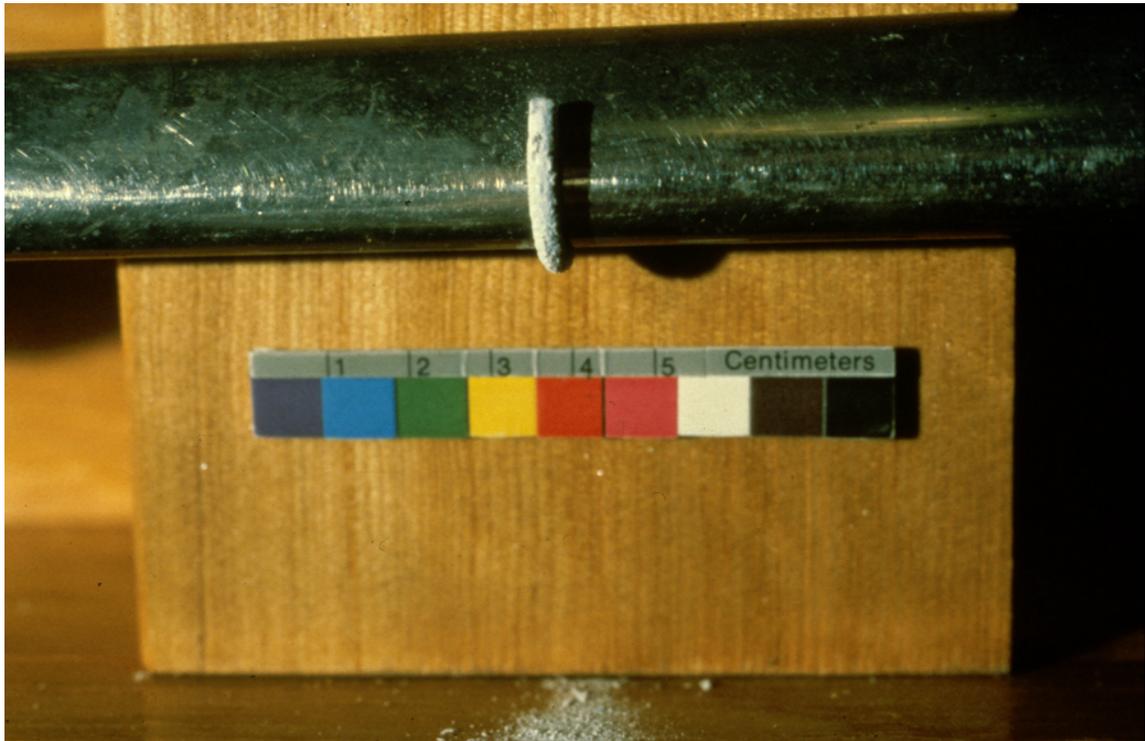


Figura 2. Corrosión en unos ganchos de plomo causada por las emisiones de ácidos orgánicos por la madera de roble de la que estaban fabricadas las vitrinas (Fotografías gentileza de J. Tétrault).

Pero no sólo el plomo se ve afectado por los ácidos orgánicos. Existen casos documentados de problemas de corrosión por ácidos orgánicos de objetos de cobre en museos. Uno de los primeros casos, citado por *Evans*, consistió en la aparición de corrosión activa en objetos de bronce del Fitzwilliam Museum de Cambridge, tras la Segunda Guerra Mundial. La alteración fue achacada al efecto del ácido acético emitido por las virutas de madera con que fueron embaladas las obras para protegerlas durante la guerra⁵¹. Un caso curioso fue la aparición de eflorescencias de acetato sódico sobre objetos de bronce. Parece ser que su origen estaba en la reacción del ácido acético, emitido por los materiales en que se fabricaron las vitrinas, con residuos del tratamiento de los bronce con una disolución de sesquicarbonato de sodio, utilizado como método tradicional en la estabilización de bronce arqueológicos⁵². Recientemente se ha encontrado acetato y carbonato de cobre en objetos de cobre y bronce provenientes del Ágora de Atenas, que tras su descubrimiento y tratamiento en los años 30 habían permanecido almacenados en cajas de madera⁵³. Igualmente, experimentos de laboratorio han demostrado que pequeñas concentraciones de ácidos acético y fórmico producen corrosión en otros metales como hierro^{30, 54-56}, cinc y cobre^{30, 54, 56}, latón⁵⁴ y bronce^{32, 24}. El estaño y la plata, por el contrario, no parecen ser afectados^{30, 54}.

1.5 CONTAMINACIÓN POR ÁCIDOS ORGÁNICOS

La velocidad y forma en que se produce la corrosión están condicionadas, fundamentalmente, por la temperatura, la humedad relativa y los contaminantes presentes en el medio ambiente. Si bien los dos primeros parámetros son habitualmente controlados en los museos y exposiciones de una forma satisfactoria, no se puede decir lo mismo de la contaminación. En la Tabla I se recogen las concentraciones medias de diversos contaminantes^{19, 35, 48, 57-60}.

Tabla I. Concentraciones típicas de contaminantes en una atmósfera urbana, en una atmósfera interior, y en el interior de vitrinas de museos.

Nombre	Fórmula	Conc. en atmósfera urbana exterior (ppb)	Conc. en atmósfera interior (ppb)	Conc. en interior de vitrinas (ppb)
Ozono	O ₃	50-200	18	-
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	10-30	5	-
Sulfuro de hidrógeno	H ₂ S	0,1-0,5	0,3	-
Sulfuro de carbonilo	COS	0,5-0,6	0,6	-
Dióxido de azufre	SO ₂	5-24	30	-
Cloruro de hidrógeno	HCl	0,5-2	0,4	-
Dióxido de carbono	CO ₂	3-6 × 10 ⁵	6 × 10 ⁵	-
Dióxido de nitrógeno	NO ₂	10-45	4	-
Ácido nítrico	HNO ₃	1-10	3	-
Ácido fórmico	HCOOH	4-20	20	0,3-60
Ácido acético	CH ₃ COOH	0,2-1	20	2-750
Formaldehido	HCHO	4-15	10	1-380
Acetaldehido	CH ₃ CHO	1-8		1-85

Como se puede observar en dicha tabla, la abundancia de estos contaminantes es distinta en la atmósfera exterior, en el interior de un edificio o dentro de una vitrina de un museo. Si bien las concentraciones de la mayoría de los contaminantes es menor en interiores, las concentraciones de ácidos orgánicos y aldehídos resulta igual o más elevada que en atmósferas exteriores, llegando en el interior de vitrinas a valores altos.

1.5.1 Los ácidos orgánicos en atmósferas exteriores

Grosjean ha indicado que los ácidos orgánicos más abundantes en la atmósfera son el fórmico y el acético y representan el 64% del total de ácidos en el medio ambiente, en unas concentraciones típicas de 2,5 ppb de acético y 3 ppb de fórmico⁶¹. Aproximadamente el 94% del total de ácido fórmico y el 88% del total de ácido acético están en fase vapor. Se considera que la principal fuente de emisión de los ácidos orgánicos son los motores de los vehículos, que los emiten como productos de la combustión incompleta del combustible y sus aditivos. Sin embargo, parece ser que también es importante la formación *in situ* de estos ácidos en la atmósfera a partir de otros contaminantes existentes. En la atmósfera estos ácidos se pueden formar a partir de distintas reacciones: (a) reacción del ozono con los alquenos^{61, 62}, (b) reacción de aldehídos (HCHO) con el radical $\cdot\text{HO}_2$ ⁶³⁻⁶⁵, (c) reacción de los fenoles con el radical hidroxilo $\cdot(\text{OH})$ ⁶¹, y (d) oxidación de los aldehídos en el agua de las nubes⁶¹.

Andreae y col. encontraron en el Amazonas (Brasil) que la concentración de ácido fórmico está en el intervalo de 0,1-1,5 ppb⁶⁶. Dado que estas concentraciones son del mismo orden que las encontradas por estos mismos autores en el este de Estados Unidos, los autores afirman que la principal fuente de ácido fórmico son las

emisiones naturales y la formación por reacciones *in situ*, fundamentalmente a partir del isopreno.

La presencia de los ácidos acético y fórmico ha sido detectada, también, en el agua de lluvia^{33, 67-69}. *Kawamura y Kaplan* analizaron el agua de lluvia y encontraron que la concentración de ácidos volátiles varía en el intervalo de 1,5-16,5 $\times 10^{-6}$ M, siendo el ácido fórmico el principal ácido orgánico presente en el agua de lluvia⁷⁰. La contribución de estos ácidos orgánicos a la acidez total de las precipitaciones varía mucho según el lugar, pudiendo llegar en algunos sitios hasta el 63%⁷¹.

1.5.2 Contaminación por ácidos orgánicos en interiores. Materiales emisores de ácidos orgánicos

La abundancia de compuestos orgánicos volátiles en atmósferas interiores se debe, fundamentalmente, a la existencia de numerosos materiales que los desprenden. En atmósferas exteriores el aire los dispersa rápidamente, pero en interiores, donde la renovación de aire es menor y la cantidad de materiales que los emiten es mayor, los vapores orgánicos se acumulan alcanzando concentraciones más altas. Por las mismas razones, en vitrinas de museos, que habitualmente son de cierre hermético para lograr un mejor control de la humedad relativa y de la temperatura, las concentraciones de estos compuestos orgánicos alcanzan niveles que pueden resultar perjudiciales para los objetos que contienen. A continuación se repasan los principales materiales emisores de ácidos orgánicos en atmósferas interiores.

1.5.2.1 Madera

Quizá el material más conocido como emisor de ácidos orgánicos es la madera. Desde principios de este siglo se sabe que la madera puede emitir ácidos orgánicos y producir corrosión en los metales. La madera es un material omnipresente en interiores, como material de construcción y en muebles. Desde el punto de vista de la conservación de obras de arte, resulta especialmente significativo el hecho de que es un material que es ampliamente usado en museos y colecciones para la fabricación de vitrinas, expositores, cajas de almacenamiento y transporte, armarios, archivos, etc., dedicados a la conservación o exposición de objetos de interés artístico y cultural. Son numerosos los casos documentados en la bibliografía en los que se ha producido deterioro de estos objetos causado por las emisiones de compuestos orgánicos provenientes de la madera, en materiales calcáreos como conchas^{42, 45, 46}, huesos y marfil⁴⁶, papel⁷², cerámicas⁴⁷ y metales como plomo^{49, 72}, hierro, plata y cobre⁷³.

La emisión de ácidos y otros compuestos orgánicos por la madera ha sido estudiada, sobre todo, a partir de la segunda mitad del presente siglo. En 1961 *Clarke y Longbust* demostraron que los ácidos emitidos por la madera causaban corrosión en los metales⁵⁴. Ciertos tratamientos como el secado en hornos o los tratamientos para evitar la pudrición aumentaban considerablemente la corrosividad de la madera, aunque en este trabajo no se precisaron las razones para ello.

Un estudio importante sobre la corrosividad de la madera fue el realizado en 1965 por *Arni y col.*^{74, 75}. En este trabajo se compararon la corrosividad de distintas especies de madera, las diferencias entre la madera del duramen y de la albura y las influencias de la época de apeo del árbol y del secado acelerado. Así mismo se estudiaron los distintos compuestos volátiles emitidos por la madera, principalmente ácido acético (componente que llega a un 4% en peso de la madera

en el roble y en el castaño) y en menor cantidad ácido fórmico, otros ácidos grasos, acetato de metilo, metanol y etanol. El origen de estas emisiones parece ser debido, por un lado, al contenido de ácido acético libre en la madera original y, por otro, a la hidrólisis de los grupos acetato de la hemicelulosa contenida en las paredes celulares de la madera. Aunque esta hidrólisis no se produce de manera espontánea, parece ser que la presencia de pequeñas cantidades de ácido acético libre en la madera, 0,01-0,03%, produce un efecto catalítico en la descomposición de la hemicelulosa⁷⁵, como también, aunque en menor grado, lo hacen compuestos orgánicos presentes en la madera como los taninos⁷⁴. Esto explicaría, entre otras razones, la elevada corrosividad de maderas como el roble y el castaño. Las altas temperaturas (como las que sufre la madera durante el proceso de secado en hornos) y humedades relativas elevadas favorecen también la hidrólisis de la hemicelulosa.

No existen grandes diferencias entre la madera de albura y la de duramen, aunque en términos generales esta última emite mayor cantidad de ácidos. Por otro lado, las maderas cortadas en primavera emiten mayor cantidad de ácidos que las cortadas en verano o en otoño⁷⁴.

En la Tabla II se muestra la corrosividad de distintas especies de madera^{25, 30, 55, 56, 76-78}. Está generalmente aceptado que el roble es la especie de madera que resulta más peligrosa desde el punto de vista de las emisiones de ácidos orgánicos, resultando corrosiva incluso en condiciones habituales en museos, con humedades relativas del orden del 50% y temperatura de 23°C⁷⁶. Incluso después de muchos años el roble sigue desprendiendo ácido acético. Existen casos documentados en la literatura de eflorescencias en conchas de moluscos en expositores de roble de alrededor de 120 años de antigüedad⁴⁸.

Tabla II. Corrosividad de distintas especies de madera y tableros derivados.

No corrosivas	Medianamente corrosivas	Muy corrosivas
Nogal, Olmo, Arce, Chopo, Picea, Abeto, Pino, Araucaria, Caoba.	Haya, Abedul, Pino de Oregón, Olmo, Arce, Chopo, Aliso, tableros contrachapados.	Roble, Castaño, Haya, Alerce, Teka, aglomerado, contrachapados, tableros alistonados.

Como se puede observar en la Tabla II, desde el punto de vista de la corrosividad no se puede hacer una distinción general entre coníferas y frondosas: aunque las más corrosivas son del tipo de las frondosas (roble, haya, castaño) lo son también alguna de las más seguras (caoba); y entre las coníferas, aunque son habitualmente más seguras, se encuentra alguna con gran cantidad de emisiones como el pino de Oregón. Los tableros derivados de la madera requieren una especial atención. Aparte de considerar la madera de la cual están elaborados, es importante el proceso de transformación que sufren. El aglomerado resulta especialmente corrosivo, incluso más que el roble²⁵, y en menor medida el contrachapado⁵⁵, (aunque sobre éste último existe gran controversia, debido fundamentalmente a la gran cantidad de variedades existentes y de maderas utilizadas en su fabricación) y los tableros duros de fibras, tipo *Tablex*. La corrosividad de estos se debe, principalmente, a las resinas utilizadas como aglutinante de las partículas en el aglomerado (generalmente de urea-formaldehído) o para encolar las capas del contrachapado (habitualmente de fenol-formaldehído)⁵⁵. Estas resinas emiten cantidades notables de formaldehído y ácido fórmico que, a su vez, catalizarían la hidrólisis de la hemicelulosa de las fibras o láminas de madera que los forman⁵⁶. Los tableros elaborados con fibras de madera compactadas solamente por presión parecen resultar más seguros al no usarse ningún tipo de aglutinante para su fabricación⁵⁵.

1.5.2.2 Pinturas y barnices

A la hora de hablar de las emisiones de ácidos orgánicos por parte de las pinturas y los barnices hay que considerar dos aspectos: por un lado, el de las emisiones propias de estos materiales que, como se verá, son importantes. Por otro, hay que tener en cuenta su capacidad como barrera para evitar las emisiones de los materiales sobre los que se aplican. Del primer aspecto se hablará a continuación; el segundo se abordará más tarde, al hablar de los medios para evitar las emisiones.

Uno de los primeros trabajos que pusieron en evidencia las emisiones de ácidos orgánicos, y por lo tanto la corrosividad, por parte de las pinturas fue el realizado por *Donovan y Moynihan*⁷⁹. Estos autores demostraron que las pinturas de base oleosa (esmaltes oleosos, pinturas alquídicas) desprenden cantidades notables de ácido fórmico y otros ácidos grasos de cadena corta durante el proceso de curado, que se produce por polimerización oxidativa de los aceites que los componen. El secado en hornos de este tipo de pinturas no sólo no lo evita sino que incluso resulta perjudicial. Esto se debe probablemente a que las altas temperaturas aceleran la producción de ácidos volátiles, que debido al rápido secado no tienen tiempo de difundirse a través de la capa de pintura y evaporarse. Incluso a humedad relativa del 50% este tipo de pinturas produce una corrosión considerable⁷⁶. A pesar de que la mayor cantidad de emisión se produce en los primeros días o semanas de secado, la emisión de vapores de ácido fórmico no llega a desaparecer, sino que se estabiliza en niveles del orden de 0,0025% en peso por día. Estas emisiones pueden provocar corrosión incluso después de 18 meses de secado^{76, 79}. Por lo tanto, a pesar de ser pinturas ampliamente utilizadas, fáciles de conseguir y económicas, han de ser totalmente descartadas para su uso en vitrinas, cajas de almacenamiento, expositores, etcétera.

Entre los recubrimientos que curan por evaporación del disolvente, la goma laca, los barnices nitrocelulósicos y los acrílicos resultan seguros, siempre que se asegure que los disolventes que contienen no son peligrosos (como el etanol de la goma laca) o de que se han evaporado, lo que puede llevar en algunos casos varias semanas o meses^{30, 76, 77, 80}. El acetato de polivinilo (PVA), por el contrario, es corrosivo al emitir cantidades notables de ácido acético que se produce por hidrólisis de los grupos acetato^{56, 72, 77}. Hay que tener precaución en este tipo de pinturas con los disolventes, pues en algunos casos, como el del acetato de cellosolve (2-etoxi etil acetato), pueden emitir vapores corrosivos^{79, 81}.

En el caso de las emulsiones existen grandes diferencias de comportamiento. Generalmente, este tipo de pinturas están formadas por emulsiones de resinas acrílicas o de acetato de polivinilo en agua, a los que se les añaden distintos aditivos como plastificantes, cargas, modificadores de pH, estabilizadores, etcétera. Aparte de las emisiones propias de estas resinas, los aditivos que contienen pueden alterar su comportamiento. Así, se pueden encontrar emulsiones acrílicas que emiten ácido acético, como el *Lascaux 360 HV*⁷², o con emulsiones de PVA como el *Contractor* que emiten cantidades bajas de ácido acético, debido a su contenido en carbonato cálcico usado como carga⁸⁰. De forma general, las emulsiones de PVA emiten más ácidos volátiles que sus equivalentes en solución⁷².

1.5.2.3 Otros materiales emisores de contaminantes

Los adhesivos y consolidantes más utilizados habitualmente en restauración están basados en resinas acrílicas o de acetato de polivinilo, que en muchos casos son las mismas que se utilizan como barnices. Por ello, todo lo que se ha dicho anteriormente sobre ellas es aplicable a este tipo de productos. De igual modo, las

emisiones de los adhesivos de urea-formaldehído y fenol-formaldehído han sido tratadas al hablar de los tableros derivados de madera. Los adhesivos basados en resinas epoxi de dos componentes resultan seguras siempre que se respeten las proporciones de la mezcla indicadas en su modo de aplicación⁸¹. Las resinas de poliéster catalizadas en frío pueden desprender ácido fórmico y, en algunos casos, ácido acético³⁰. Las colas y gelatinas animales son, en principio, seguras siempre y cuando no contengan impurezas (como las gelatinas utilizadas en fotografía)³⁰. Sin embargo, las colas utilizadas habitualmente (cola de conejo y cola fuerte) contienen impurezas y pueden desprender vapores de H₂S⁷⁸. Otro caso en el que pueden resultar peligrosas es cuando se les añade vinagre o ácido acético para rebajar su viscosidad y favorecer su penetración, práctica que no es infrecuente en los tratamientos de restauración.

Hay que prestar una atención especial a los adhesivos y selladores de silicona. Aunque la silicona una vez curada es prácticamente inerte, la mayoría de estos productos desprenden vapores nocivos durante el proceso de curado. Especialmente perjudiciales resultan las siliconas de tipo “ácido”, las que se utilizan más habitualmente en cristalería, pues durante el curado emiten grandes cantidades de ácido acético (es característico el fuerte olor que desprenden). La utilización de estas siliconas en la fabricación de vitrinas puede hacer que en el interior de las mismas se alcancen niveles de ácido acético muy elevados, de hasta 200 ppm. Las de tipo “básico” o “sin olor” tampoco son inocuas del todo, emitiendo metanol y amoníaco^{50, 82}.

Otros polímeros menos utilizados pueden emitir, también, vapores corrosivos. El acetato de celulosa se degrada fácilmente por hidrólisis, emitiendo ácido acético⁷⁷. Esta situación es más habitual por la presencia de plastificantes⁷⁸. El alcohol polivinílico se fabrica hidrolizando el acetato de polivinilo. Esta hidrólisis puede continuar, con la correspondiente emisión de ácido acético⁷⁸.

1.5.3 Métodos para evitar la contaminación por ácidos orgánicos

El principal inconveniente a la hora de tratar de eliminar este tipo de efluentes es que el origen de la contaminación está dentro de la propia vitrina, caja, etcétera, con lo que aumentando la hermeticidad del contenedor no sólo no se evita la contaminación, sino que se agrava al evitar que el aire disperse los vapores. Por lo tanto, la primera medida sería aumentar la ventilación de la vitrina, con lo que se lograría una disminución de la concentración de contaminantes en el interior^{48, 78}. Sin embargo, con la ventilación aumenta la entrada de polvo, de posibles contaminantes exteriores y aumentan las oscilaciones de la humedad relativa. Una situación de compromiso se logra con una ventilación que permita el intercambio del volumen total de aire del contenedor en uno o dos días. En una vitrina sin otras pérdidas y sin corrientes en la habitación en la que está ubicada, esta ventilación se logra con un agujero de aproximadamente tres centímetros de diámetro⁷⁸.

Otra medida podría ser no utilizar los materiales que emiten estos contaminantes. Para ello, las vitrinas fabricadas con metales esmaltados han demostrado ser las mejores en cuanto a este tipo de emisiones^{48, 83}. Sin embargo, no siempre es posible. Por un lado, están los aspectos prácticos, ya que materiales como la madera resultan baratos, cómodos de trabajar y se adaptan a multitud de necesidades. Por otro lado, hay veces que los materiales nocivos y los perjudicados son inseparables, al formar parte del mismo objeto a conservar, por ejemplo, cajas de madera con incrustaciones metálicas o colecciones de monedas guardadas en cajas de madera de la misma época. Para la evaluación de la idoneidad de los materiales para su uso en vitrinas se han propuesto distintos ensayos acelerados, que son variantes del conocido como *test de Oddy*. Este test consiste en la introducción de unas muestras de cobre, plomo y plata en un recipiente hermético, junto con una muestra del material a evaluar y con agua destilada para lograr una humedad relativa

del 100%. La evaluación de la corrosión sufrida por las muestras metálicas sirve como medida de la idoneidad del material estudiado^{73, 84, 85}.

El uso de medios que actúen de barrera impidiendo la emisión de los ácidos por parte de la madera no siempre resulta adecuado. Las pinturas y barnices habitualmente no resultan barreras eficaces, ya que los vapores de ácidos orgánicos se difunden a través de las capas que forman^{55, 76, 77, 80}. La eficacia como barrera parece ser que está condicionada, fundamentalmente, por la forma de curado de la película orgánica. Las pinturas y barnices de base oleosa, que curan por polimerización oxidativa del aceite, quedan descartadas por las emisiones propias de contaminantes, como se ha señalado previamente. Las pinturas y barnices en dispersión acuosa, con curado por coalescencia, resultan muy poco eficaces para evitar las emisiones de vapores orgánicos. Por ello, a pesar de su amplia utilización, comodidad de uso y ser ecológicamente aceptables (al estar formuladas con base agua) deben ser desechados. Algo más eficaces, aunque no suficientes, parecen ser los recubrimientos que curan por evaporación del disolvente. Entre ellos, la goma laca y el *Elvacite 2046* parecen ser más efectivos que otros como el *Paralloid B-72* debido a que tras la evaporación del disolvente se siguen endureciendo, por formación de puentes de hidrógeno en la goma laca, y por entrecruzamiento del polímero debido a la acción de la luz en el caso del *Elvacite*⁷⁶. Las pinturas y barnices que curan por reacción química de sus componentes (como las epoxi y los poliuretanos) resultan los más eficaces para bloquear las emisiones de la madera, debido al alto grado de entrecruzamiento de los polímeros formados, que impiden la difusión de los vapores de ácidos orgánicos a través de ellos^{76, 80}. Otros autores sugieren el uso de pinturas con cargas de partículas metálicas o mica, así como que por la parte exterior de los paneles se permita la salida de los compuestos volátiles producidos por la madera, ya que de lo contrario los ácidos producidos se acumularían en la madera acelerando el proceso de hidrólisis de la hemicelulosa y favoreciendo la emisión de contaminación⁷⁸.

Otro medio que se utiliza para evitar la contaminación por ácidos orgánicos son las láminas metálicas, siempre que estas no tengan agujeros y las uniones entre ellas estén bien selladas^{55, 86}. Aunque en algunos casos han demostrado ser eficaces, en otros no logran reducir la cantidad de ciertos vapores, especialmente de ácido acético, permaneciendo la contaminación en niveles inaceptables^{48, 83}.

Finalmente, otro método paliativo es el uso de sustancias que absorban los vapores contaminantes. La gel de sílice utilizada habitualmente para control de la humedad relativa es capaz de absorber hasta el 4% de su peso de ácido acético⁷⁷. Otro material absorbente que ha demostrado ser eficaz es el carbón activado, solo o en combinación con la gel de sílice⁸⁷. Sin embargo, según otros autores, estos materiales que eliminan los contaminantes del ambiente por absorción sólo son adecuados como métodos complementarios de otros, pues en determinadas circunstancias pueden volver a emitirlos al ambiente. Más efectivos resultarían materiales absorbentes impregnados en sustancias que reaccionen con los ácidos del ambiente, como papel impregnado de carbonato cálcico^{78, 88}. En cualquier caso, para que la absorción sea efectiva, la superficie del material absorbente ha de ser grande, al menos 1000 cm² de superficie absorbente por cada metro cúbico de aire⁷⁸. Aún más eficaz (aunque más costoso) es equipar la vitrina con un sistema que fuerce la circulación del aire del interior a través del material absorbente⁸³.

2. Objetivos

2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

Como se ha expuesto en la Introducción de esta Memoria, la presencia de vapores de ácidos orgánicos en ambientes interiores puede ocasionar serias dificultades para la conservación de obras de arte. Así mismo, se ha señalado la importancia del cobre y sus aleaciones a lo largo de la historia de la humanidad y, en consecuencia, la gran trascendencia de este metal en el patrimonio histórico artístico. Existen serios intentos en la literatura especializada de conocer el mecanismo de formación y el papel que juega la pátina originada sobre el cobre en ambientes agresivos exteriores. Desgraciadamente, no se puede hacer esta afirmación del cobre expuesto en ambientes interiores en los que, como se ha señalado previamente, los ácidos orgánicos son unos de los principales contaminantes presentes. Por lo tanto, se plantea la necesidad de avanzar en el estudio de los procesos de degradación de los objetos de cobre expuestos a la acción de estos ácidos orgánicos, con el fin de optimizar las condiciones de conservación de los mismos.

El objetivo principal de la presente investigación es estudiar la influencia de los vapores de los ácidos acético y fórmico en la degradación y patinado del cobre. Se pretende cuantificar el daño ocasionado en el cobre expuesto durante distintos períodos de tiempo, hasta un máximo de 21 días, en atmósferas controladas de laboratorio con diferentes cantidades de los mencionados vapores y al 100% de humedad relativa. Se tratará de estudiar la composición de la pátina formada a distintos tiempos de ensayo con el fin de esclarecer su mecanismo de formación.

La humedad relativa es un factor crítico en los procesos de corrosión atmosférica y una variable que habitualmente se puede controlar en los museos de manera más o menos satisfactoria. En el caso del cobre, sin embargo, no está clara la existencia de una relación entre la humedad relativa y la corrosión producida.

Existen discrepancias en la literatura al respecto, al igual que sobre la existencia de una “humedad relativa crítica”, por debajo de la cual no se produce corrosión o es insignificante a efectos prácticos. Así pues, la presente investigación se plantea como un segundo objetivo estudiar la influencia de la humedad relativa en la degradación del cobre. Para ello se estudiará la velocidad de corrosión y la composición de la pátina formada al 40%, 60% y 80% de humedad relativa, tanto en ausencia de contaminación como en presencia de vapores de los ácidos acético y fórmico.

Para lograr estos objetivos se ha recurrido a la utilización de gran variedad de técnicas experimentales: ensayos gravimétricos y electroquímicos, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y análisis por energías dispersivas de rayos X, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, análisis termogravimétrico y termodiferencial, y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Respecto a esta última técnica, las referencias existentes en la literatura sobre algunos compuestos presentes en la pátina no existen o son contradictorias. Por ello, como objetivo complementario, se abordará la obtención e interpretación de patrones de formiato y acetato de cobre por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

Con todo ello se tratará de obtener un mejor conocimiento sobre los procesos de degradación del cobre expuesto a vapores de los ácidos acético y fórmico, con el fin de optimizar los métodos y tratamientos de conservación preventiva de los objetos y obras de arte fabricados en cobre y sus aleaciones.

3. Procedimiento experimental

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 GENERACIÓN DE LOS VAPORES DE LOS ÁCIDOS ACÉTICO Y FÓRMICO

Los vapores contaminantes se generaron en un recipiente de cristal con cierre hermético (habitualmente utilizado como desecador) de 2,4 litros de capacidad. Para obtener la concentración del vapor de ácido (acético o fórmico) se consideró que la presión parcial de vapor del soluto en equilibrio con una disolución diluida es directamente proporcional a la fracción molar del soluto en dicha disolución

$$P = \chi P_0 \quad (1)$$

que constituye la expresión de la ley de *Raoult*⁸⁹, donde P es la presión parcial del soluto (ácido acético o fórmico) sobre la solución, expresada en Pa (pascales); P₀ es la presión de vapor del soluto puro (ácido acético o fórmico); y χ es la fracción molar del soluto en la disolución acuosa.

La concentración de ácido en fase de vapor (C), expresada en ppm (partes por millón), se puede escribir como

$$C = \frac{\left(\frac{P}{101300}\right)M}{29} 10^6 = 0,340 P M \quad (2)$$

donde M es el peso molecular del ácido, el término 101300 es el valor de una atmósfera expresada en pascales y 29 es el peso molecular aproximado del aire.

Si G es la masa de ácido, expresada como el número de gramos en 1000 ml de solución (esta solución es la mezcla del ácido puro y agua destilada), entonces se puede escribir χ como

$$\chi \approx \frac{G/M}{1000/18} = \frac{0,018 G}{M} \quad (3)$$

donde 18 es el peso molecular del agua.

Considerando las Ecuaciones (1), (2) y (3) se puede escribir

$$\frac{C}{0,340 M} = \frac{0,018 G}{M} P_0 \quad (4)$$

por lo tanto

$$G = 163,21 \frac{C}{P_0} \quad (5)$$

El valor de P_0 para los ácidos acético y fórmico se obtuvo de la Figura 3. Ésta figura se confeccionó mediante datos de la literatura y la ecuación de *Claussius-Clapeyron* ($\log P_0 = B-A/T$)⁹⁰.

En los ensayos realizados al 100% de humedad relativa se estudiaron cinco concentraciones de los ácidos acético y fórmico: 10, 50, 100, 200 y 300 ppm. Dichos niveles de contaminación se eligieron para acelerar el proceso de corrosión en el laboratorio, con el fin de seguir la evolución de la formación de la pátina desde sus estados iniciales hasta 21 días de ensayo.

Estas concentraciones (C en ppm) se obtuvieron colocando en el fondo del recipiente de cristal con cierre hermético 350 ml de una disolución acuosa de ácido acético glacial (Merck) o ácido fórmico (Merck), a las concentraciones calculadas utilizando la Ecuación (5).

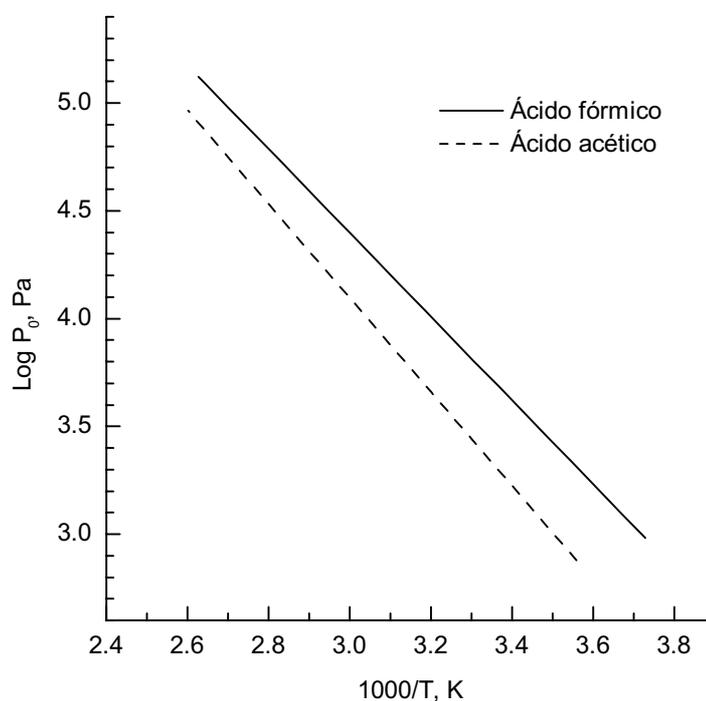


Figura 3. Presión de vapor de los ácidos acético y fórmico en función de la temperatura.

A efectos comparativos se expusieron muestras de cobre a una atmósfera sin contaminar y a HR del 100%, en idénticas condiciones experimentales a las muestras contaminadas. En este caso, en el fondo del recipiente de cristal con cierre hermético se introdujo agua destilada.

Para lograr unas condiciones experimentales reproducibles, es decir, una concentración constante de los ácidos acético y fórmico en la atmósfera del recipiente durante el tiempo que duró el ensayo, las soluciones de los ácidos acético y fórmico se cambiaron una vez por semana.

Para estudiar el efecto de la humedad relativa en la corrosión del cobre en presencia de vapores de los ácidos acético y fórmico, y estudiar condiciones más próximas a las condiciones reales de museos, se expusieron muestras de cobre a

atmósferas contaminadas por estos ácidos y con humedades relativas de aproximadamente el 40% y el 80%. Los niveles de contaminación estudiados en estas dos humedades relativas fueron tres: 10, 100 y 300 ppm.

Las humedades relativas constantes se obtuvieron utilizando disoluciones acuosas saturadas de sales, según el procedimiento descrito en la norma ASTM E104-85⁹¹. Según esta norma, la humedad relativa en un recipiente hermético en el que se introduce una disolución acuosa saturada de una sal se mantiene constante a unos valores característicos de la sal utilizada, siempre que haya un exceso de sal en el fondo del recipiente, la temperatura se mantenga constante y la relación entre el volumen de aire del contenedor y la superficie de disolución sea pequeña. Las sales que se utilizaron en la presente investigación fueron carbonato potásico dihidratado ($K_2CO_3 \cdot 2H_2O$), para obtener una humedad de aproximadamente un 43%, bromuro sódico dihidratado ($NaBr \cdot 2H_2O$), para obtener una humedad de aproximadamente el 58%, y cloruro amónico (NH_4Cl), para obtener una humedad relativa de aproximadamente un 78%. Las sales se eligieron basándose en los datos obtenidos de la literatura⁹². El recipiente de cristal con cierre hermético utilizado fue similar al de los casos anteriores con humedad relativa del 100%, colocando esta vez en el fondo del recipiente la disolución saturada de la sal adecuada. Para lograr la contaminación de ácidos se introdujo, además, un recipiente de cristal (vaso de precipitados) en cada recipiente hermético conteniendo la disolución acuosa del ácido calculada previamente.

3.2 MATERIAL ENSAYADO

El material ensayado fue cobre comercial que tenía la composición química siguiente (% en masa): 0,015 Pb; 0,009 Sn; <0,001 Al; <0,002 Sb; <0,001 As; <0,001 Bi; <0,001 Fe; 0,003 Ni; 0,019 P; <0,001 Mn; <0,0005 Ag; <0,001 S; <0,005 C y el resto Cu (>99,94).

El tipo de cobre ensayado fue desoxidado con fósforo con bajo contenido residual de fósforo, tipo Cu-DLP, Norma ISO 1337⁹³.

Partiendo de chapa de cobre de 1 mm de espesor se cortaron muestras de tamaño 5 cm × 5 cm. Las muestras se pulieron mecánicamente con distintos grados de papel de lija, hasta un acabado con grado 600. Inmediatamente después se lavaron con agua y detergente, se aclararon con agua destilada, se secaron y se almacenaron en un desecador hasta su posterior utilización.

Las muestras se colocaron dentro del recipiente de cristal con cierre hermético, en un soporte de plástico que las mantenía en posición vertical y separadas. El soporte con las muestras se colocó sobre una placa cerámica perforada, inmediatamente encima de las soluciones de los ácidos acético y fórmico. En la Figura 4 se muestra una fotografía del recipiente de cristal con cierre hermético, en la cual se puede observar la colocación de las muestras y de las disoluciones para la generación de los vapores de ácidos orgánicos y el control de la humedad relativa. El tiempo total de exposición fue de 21 días. A los 7 y 14 días los recipientes se abrieron para cambiar las disoluciones y extraer muestras para los diferentes ensayos. La temperatura se mantuvo a $30 \pm 1^\circ\text{C}$ durante los experimentos. Para ello, el recipiente de cristal se mantuvo sumergido en un baño de agua termostatzado. Al final de los ensayos se

determinó la naturaleza de los productos de corrosión formados sobre la superficie del cobre.

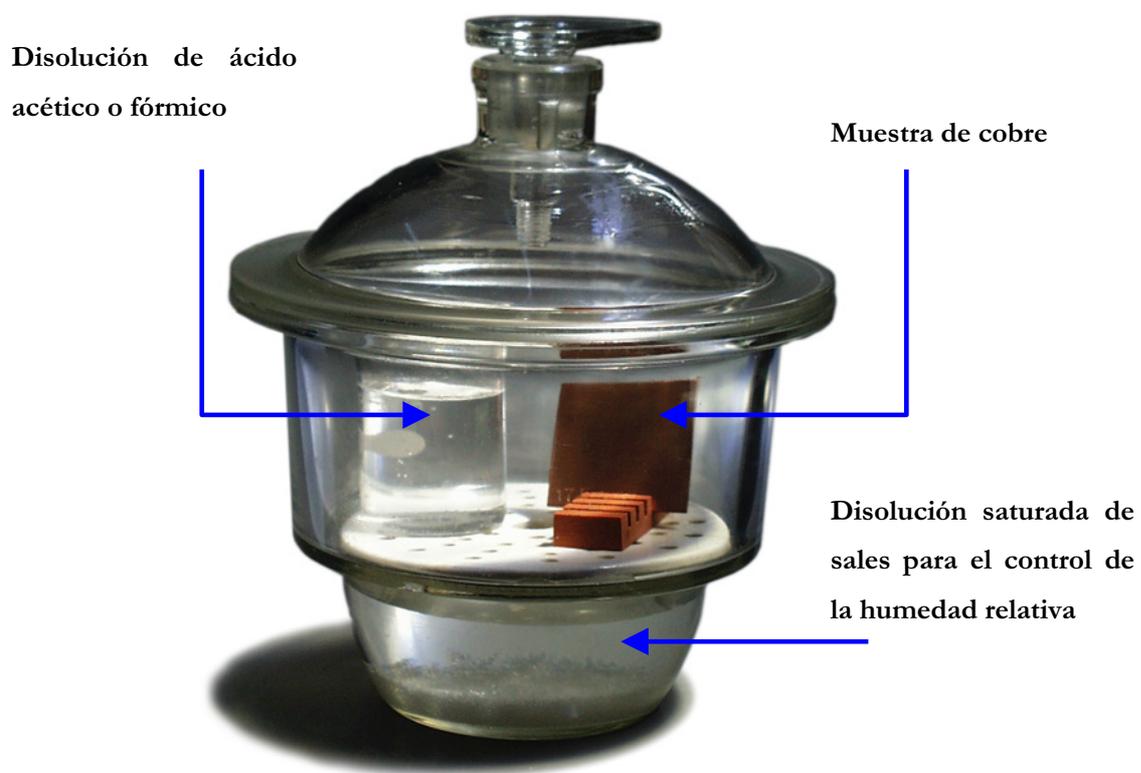


Figura 4. Fotografía del recipiente hermético de cristal utilizado para la generación de los ambientes corrosivos.

3.3 TÉCNICAS DE ANÁLISIS UTILIZADAS

3.3.1 Ensayos gravimétricos

Para determinar la velocidad de corrosión del cobre en las distintas condiciones experimentales ensayadas se realizaron ensayos gravimétricos. Para llevar a cabo dichos ensayos se pesaron las muestras de cobre al comienzo del ensayo, recién pulidas, y al final, después de eliminar los productos de corrosión formados. Los productos de corrosión se eliminaron sumerjiendo las muestras de cobre en una disolución de H_2SO_4 al 10%, de acuerdo con la Norma ASTM G1-90⁹⁴. Todos los ensayos se realizaron por triplicado, es decir, la velocidad de corrosión se obtuvo promediando los resultados de tres muestras estudiadas en idénticas condiciones experimentales. La determinación del peso de las muestras se realizó utilizando una balanza analítica digital de la marca Mettler, modelo AJ150, que tenía una precisión de $\pm 0,1$ mg.

Para la determinación de la velocidad de corrosión, en miligramos por decímetro cuadrado y día, (mdd) se utilizó la fórmula siguiente

$$V_{mdd} = \frac{K \times M}{A \times T} \quad (6)$$

donde V_{mdd} es la velocidad de corrosión, K es una constante de valor $2,4 \times 10^6$, M es la pérdida de masa expresada en gramos, A es el área en centímetros cuadrados y T es el tiempo de exposición expresado en horas.

3.3.2 Técnicas electroquímicas

Para caracterizar los productos de corrosión formados sobre el cobre se realizaron ensayos de reducción potenciodinámica. Este ensayo consiste en aplicar externamente a la muestra sumergida en un electrólito soporte (lo más inerte posible) un potencial variable en sentido catódico, a una velocidad lineal constante. Se partió del potencial de corrosión (potencial en circuito abierto) y la velocidad de variación del potencial utilizada fue de 1 mV/s. En este tipo de curvas, a medida que el potencial se desplaza hacia valores más negativos aparecen unos picos en la densidad de corriente característicos, asociados cada uno de ellos a un proceso de reducción de los productos de corrosión presentes sobre la muestra.

Así mismo, se realizaron ensayos de reducción galvanostática para determinar el espesor de la capa de productos de corrosión formada sobre el cobre. Para realizar este ensayo se aplica a la muestra una densidad de corriente catódica constante, en nuestro caso de 250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, y se registra la evolución del potencial frente al tiempo. En la curva resultante, la transición entre un proceso de reducción y otro queda definida por una caída brusca en el potencial. El paso de un proceso a otro se determinó por un pico en la primera derivada de la curva, de acuerdo a la norma ASTM B825-97⁹⁵. Cuando todos los productos de corrosión se han eliminado de la superficie del cobre, esta queda limpia y comienzan a desprenderse burbujas de hidrógeno.

Los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo utilizando un potencióstato/galvanostato de la marca EG&G PARC, modelo 273A. Para su control y adquisición de datos se conectó a un ordenador personal tipo PC, y se utilizó el programa “Model 352 Corrosion Analysis Software”, versión 1.0, de EG&G Instruments Inc. Se utilizó la configuración clásica de tres electrodos: como electrodo de referencia se utilizó un electrodo saturado de calomelanos (ESC);

como contraelectrodo se utilizó una malla de platino, con una superficie mucho mayor que la del electrodo de trabajo; y finalmente, como electrodo de trabajo se colocó la muestra de cobre a estudiar. Para ello, a la chapa de cobre se le colocó un alambre de acero inoxidable para asegurar el contacto eléctrico, y se cubrió con cinta adhesiva *Temflex 1100* (Vinyl Plastic Electrical Tape), de la marca 3M. En el centro de dicha cinta se realizó una perforación de 1 cm² de superficie, expuesta al electrolito, que actuó como electrodo de trabajo. La preparación de las muestras para los ensayos electroquímicos se realizó antes de exponerlas a los vapores de los ácidos acético y fórmico, para poder realizar los ensayos inmediatamente después de retirarlas de su exposición.

Los ensayos se realizaron en condiciones estáticas y a temperatura ambiente. Como electrolito soporte se utilizó en todos los casos 500 ml de una disolución de borato sódico 0,1 M, con un pH de aproximadamente 9 y de calidad reactivo para análisis⁹⁶⁻⁹⁸. La disolución de borato sódico se desaireó burbujeando nitrógeno de elevada pureza a través de la misma durante una hora antes del ensayo y a lo largo del mismo.

3.3.3 Difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En los casos en los que la cantidad de pátina formada fue suficiente, los productos de corrosión formados sobre la superficie del cobre se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), utilizando un difractómetro de la marca Siemens D-500 con radiación monocromatizada de CuK α . Los difractogramas se obtuvieron en el modo de medida por pasos, con un paso de 0,025° (2 θ) y un tiempo de conteo de dos segundos. Los productos de corrosión se recogieron raspando la superficie de las muestras de cobre. En los casos en los que la corrosión no fue muy intensa, no

se pudo raspar una cantidad suficiente para realizar los ensayos de DRX y, en este caso, el análisis se realizó directamente sobre las muestras de cobre.

Los ensayos de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), se realizaron utilizando un espectrofotómetro de la marca Nicolet Magna 550. El intervalo de número de ondas fue de 4000-270 cm^{-1} . Las muestras a analizar se prepararon mezclando los productos de corrosión pulverizados con ioduro de cesio (CsI).

3.3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis por energías dispersivas de rayos X (EDAX)

La microscopía electrónica de barrido MEB (conocida en inglés como Scanning Electron Microscopy, SEM) se basa en la interacción de un haz de electrones, acelerado mediante un potencial eléctrico, con la superficie de la muestra. Por medio de campos magnéticos el haz de electrones es focalizado en una zona muy pequeña, y se realiza un barrido por toda la superficie de la muestra a estudiar. La interacción de los electrones con la superficie de la muestra produce la emisión de electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, rayos X, etcétera. El estudio de cada uno de estos fenómenos, utilizando los detectores adecuados en cada caso, permitirá la obtención de distintos tipos de imágenes o el análisis de la superficie. De entre todas estas posibilidades, en la presente investigación se han utilizado la obtención de imágenes de electrones secundarios y el análisis por energías dispersivas de rayos X (EDAX).

Se denominan electrones secundarios a aquellos electrones de la muestra que son expulsados al haber chocado con ellos de forma inelástica (es decir, transmitiéndoles parte de su energía) un electrón del haz incidente. Como en rigor no se puede distinguir entre electrones secundarios y electrones retrodispersados (se

denominan retrodispersados aquellos electrones del haz incidente que “rebotan”, al sufrir un choque elástico), se consideran secundarios aquellos electrones que tienen una energía menor de 50 eV y retrodispersados aquellos con una energía entre 50 eV y la energía de los electrones incidentes. La cantidad de electrones secundarios detectados para cada punto del barrido depende en gran medida de la morfología de la superficie de la muestra. Por ello, si se sincroniza el barrido del haz sobre la muestra con el barrido de una pantalla, de tal forma de la luminosidad de cada pixel sea proporcional a la intensidad de electrones secundarios recibida, se obtiene una imagen de la morfología superficial de la muestra. De forma similar se puede obtener un registro fotográfico de las imágenes.

En el análisis por energías dispersivas de rayos X, EDAX (Energy Dispersive X-ray) un electrón del haz incidente en la superficie de la muestra puede invertir parte de su energía en expulsar un electrón de una capa interna de algún átomo de la misma. La vacante resultante es ocupada por otro electrón de una capa superior que, en su caída al estado de menor energía, puede producir la emisión de un rayo X fluorescente. La energía de estos rayos X depende de los niveles de energía implicados en la transición electrónica y, por lo tanto, es característica de cada elemento. Estos rayos X son detectados por medio de espectrómetros de dispersión de longitudes de onda o de dispersión de energías. El resultado es un espectro en el que aparecen picos correspondientes a las distintas emisiones de rayos X de los elementos presentes en la zona analizada. Como en el caso de las imágenes, la resolución lateral del análisis es muy alta, al depender fundamentalmente de la zona sobre la que se focaliza el haz de electrones. Por ello, esta técnica permite el análisis detallado de los distintos productos de corrosión presentes en la superficie de la muestra.

Los ensayos MEB se realizaron en la presente investigación con un microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL JXA-840 del *Centro Nacional*

de *Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) del CSIC*. Este equipo tiene incorporado un sistema LINK AN 10000 para el análisis por energías dispersivas de rayos X, EDAX. Las muestras conductoras para el MEB se prepararon metalizando con oro las muestras de cobre para la obtención de las imágenes de electrones secundarios. Las muestras sobre las que se realizó EDAX se metalizaron con grafito.

3.3.5 Análisis termodiferencial (DTA) y termogravimétrico (TG)

Para determinar el comportamiento térmico y la evolución de los productos de corrosión formados sobre la superficie del cobre en función de la temperatura se utilizaron un analizador termodiferencial (DTA) y un analizador termogravimétrico (TG) de la marca Shimadzu DTA-50 y TGA-50H, respectivamente. Los ensayos se realizaron en una atmósfera dinámica de aire (20 ml/min) y a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Para ambos tipos de ensayos, DTA y TG, se utilizaron crisoles de alúmina. Estos ensayos se realizaron solamente en las muestras de cobre expuestas a concentraciones de vapores de ácido acético superiores a 100 ppm y al 100% de HR, ya que eran las únicas de las que se pudo obtener una cantidad suficiente de productos de corrosión sólidos.

3.3.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En las muestras expuestas a humedades relativas y niveles de contaminación más bajos apenas se formaron productos de corrosión, por lo que su estudio por medio de las técnicas de DRX y FTIR no resultaba posible. Por ello, se decidió utilizar una técnica de análisis de superficies para el estudio de estas muestras. Los ensayos se realizaron por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) conocida también como ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

La fotoionización es el proceso físico que fundamenta la técnica XPS. En el XPS se hace incidir sobre la superficie de la muestra un haz de rayos X que arranca electrones por efecto fotoeléctrico. Estos electrones son emitidos con una cierta energía cinética que depende de la energía de la radiación incidente y de la energía con la que el electrón estaba ligado al átomo, según la fórmula

$$E_c = h\nu - E_e \quad (7)$$

donde E_c es la energía cinética con que es emitido el electrón, E_e es la energía de enlace del electrón y $h\nu$ es la energía de la radiación electromagnética incidente, en este caso del fotón de rayos X. Como se puede comprobar, para conocer la energía de enlace es necesario conocer la energía de los rayos X incidentes. En el espectrómetro de XPS se suele utilizar una fuente de rayos X con un ánodo de Mg o Al, cuyas líneas K_α tienen una energía de 1253,6 y 1483,6 eV, respectivamente⁹⁹.

Las energías de enlace de los electrones dependen fundamentalmente del átomo al que pertenecen, con lo cual el XPS permite identificar los elementos presentes en la muestra. Pero además estas energías de enlace sufren pequeños desplazamientos, por lo general del orden de unos pocos eV, en función del estado de oxidación del elemento y de los átomos que le rodean, lo que permite la identificación de compuestos químicos presentes en la muestra.

Además de los electrones emitidos por un proceso fotoeléctrico, cuando se somete la muestra a la acción de los rayos X se emiten otros electrones por varios procesos distintos: electrones Auger, satélites, etc. De ellos, los más interesantes desde el punto de vista de la identificación del estado químico de los elementos presentes en la muestra, son los electrones Auger. El proceso Auger consiste en la desexcitación no radiactiva de un átomo que ha sido previamente ionizado en un nivel interno. El hueco dejado por el electrón expulsado en dicha ionización es ocupado por un electrón de un nivel superior que, en su caída al nivel inferior, transfiere su energía a otro electrón de

un nivel que es expulsado del átomo (electrón Auger) con una energía determinada¹⁰⁰. Estos electrones darán lugar a picos en el espectro de XPS. Como se puede comprender por el proceso de emisión, la energía cinética de estos electrones es independiente de la radiación incidente, y sólo depende de los niveles energéticos implicados en el proceso.

Aunque los rayos X tienen una gran penetración en los sólidos, el XPS sólo proporciona información de las capas más externas del material metálico, lo que desde un punto de vista cuantitativo, equivale a espesores comprendidos entre una y 10 monocapas (los 10 primeros nanómetros)^{101, 102}. Esto se debe a que los fotoelectrones extraídos pueden chocar contra los otros átomos que forman el sólido, perdiendo parte o toda su energía. Por ello, sólo los electrones extraídos de las capas más externas escapan de la superficie del sólido sin perder su energía original, y por lo tanto, la información sobre el nivel energético del que proceden^{99, 102-104}.

En la presente investigación, para la realización de los ensayos se utilizó el equipo multitécnica de análisis de superficie, con un espectrómetro VG Microtech, modelo MT 500, fabricado por *Fisons Instruments*. Se utilizó una fuente de rayos X con un ánodo de magnesio $K\alpha_{1,2}$ ($h\nu=1253,6$ eV), operando a un voltaje de 15 kV y una corriente de emisión de 20 mA. Durante el experimento la presión de trabajo en la cámara de análisis de ultra alto vacío, UHV (Ultra-High Vacuum), se mantuvo inferior a 1×10^{-9} Torr. El espectrómetro se calibró periódicamente utilizando las líneas Ag $3d_{5/2}$ (368,3 eV) y Au $4f_{7/2}$ (84,0 eV). Para cada muestra se realizó un espectro general y espectros de alta resolución correspondientes a los niveles del Cu 2p, O 1s, C 1s y el pico Auger Cu(LMM). Como patrón interno para corregir los desplazamientos de los picos debidos a la carga eléctrica de la muestra se utilizó el pico del C 1s, atribuible a la contaminación, a una energía de 284,6 eV. Todas las energías de ligadura se dan con respecto a esta energía. Igualmente, las energías de referencia obtenidas de la literatura se han corregido teniendo en cuenta este valor. Para la adquisición y procesado de

datos se utilizó el programa *VGX900XI*, que utiliza una interfase entre el espectrómetro y el ordenador. La utilización del ordenador permite la acumulación sucesiva de espectros en el mismo intervalo de energías, con lo que se mejora la relación señal/ruido registrada experimentalmente. En el presente caso, se realizaron cinco repeticiones para los espectros generales y 20 para los espectros de alta resolución. El área de la muestra analizada fue de aproximadamente 1 cm².

Dado el carácter superficial del XPS, si se quiere obtener información en profundidad es necesario recurrir a técnicas complementarias. En la presente investigación se ha utilizado el decapado de la superficie por bombardeo por iones argón, conocido como *sputtering*. Esta técnica consiste en bombardear la superficie de la muestra con iones acelerados por medio de un cañón de iones; parte de estos iones transfieren su energía a los átomos superficiales, haciendo que abandonen la superficie de la muestra. Así, por medio de esta técnica se pueden ir eliminando capas de la superficie y hacer sucesivos análisis por XPS de las nuevas superficies expuestas. Las principales desventajas que presenta esta técnica son, por un lado, que es una técnica destructiva y, por otro, que debido a la energía con que inciden los iones sobre la superficie se puede alterar el estado de oxidación de los elementos.

Para realizar el bombardeo se utilizó un cañón de iones EX05 incorporado al espectrómetro, con unidad de barrido para rastrear el haz. Este cañón de iones argón se utilizó operando a un voltaje de 5 kV, una corriente de emisión de 10 mA y una presión de trabajo de argón de $3-4 \times 10^{-7}$ Torr. El bombardeo con iones argón se utilizó a diferentes tiempos y a continuación se realizaron los espectros generales de XPS y de alta resolución para los elementos de interés indicados anteriormente. La velocidad de bombardeo se obtuvo utilizando una muestra de tántalo cubierta de una capa de óxido Ta₂O₅ de espesor conocido. La velocidad de bombardeo resultó ser de 5 Å/min, aproximadamente^{105, 106}. Esta velocidad de decapado del Ta₂O₅ corresponde aproximadamente a una velocidad de 7,5-10 Å/min en el óxido cuproso^{107, 108}.

La Figura 5 muestra una fotografía del equipo experimental utilizado en la presente investigación para la técnica XPS.

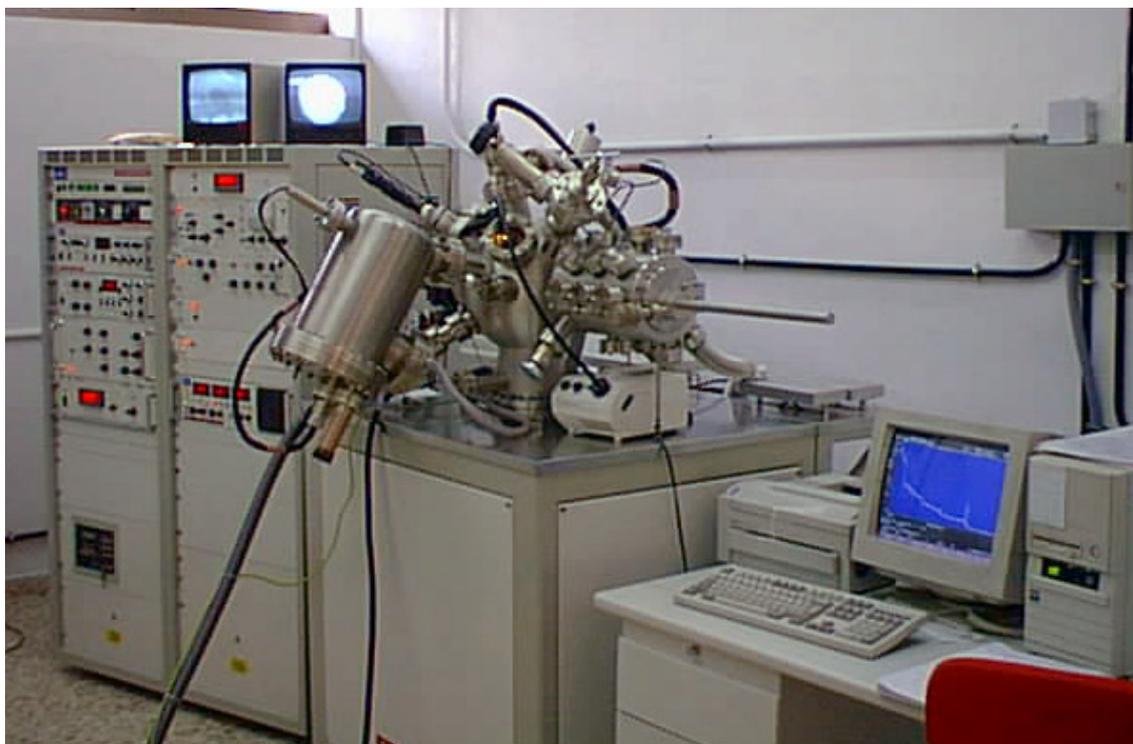


Figura 5. Equipo de XPS/AES del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) del CSIC utilizado en la presente investigación.

En general, para obtener información cuantitativa a partir de los espectros de XPS de alta resolución es necesario eliminar la contribución de los fotoelectrones producidos por dispersión inelástica (background) de los fotoelectrones producidos intrínsecamente por efecto fotoeléctrico¹⁰⁹. De entre los modelos existentes para el background, en la presente investigación se utilizó el método no lineal propuesto por *Shirley*¹¹⁰ y ya empleado por otros autores¹¹¹⁻¹¹³. Sin embargo, en los espectros del Cu 2p la presencia de los satélites a energías de ligadura altas hace que en muchos casos el background obtenido por el método de *Shirley* sea demasiado

grande y no se ajusta al espectro experimental. Por ello, en el caso de los espectros del Cu 2p se utilizó un background lineal¹¹⁴.

El espectro obtenido experimentalmente para cada elemento es, en realidad, una envolvente que incluye las contribuciones de las líneas espectrales correspondientes a los distintos compuestos presentes en la muestra. Por medio del programa de ajuste XPSPEAK, versión 4.1 (Raimund W. Kwok, Universidad de Hong Kong), se determinaron las componentes del espectro de cada elemento. Cada componente es una curva definida por una función producto de *Gaussiana* y *Lorentziana*, en distintas proporciones. En el presente estudio la proporción *Gaussiana/Lorentziana* utilizada fue variable entre los distintos elementos, manteniéndose constante entre las componentes de cada pico y para cada elemento a lo largo de los distintos ensayos. Las energías de ligadura y las anchuras a la mitad de la altura total (FWMH, Full Width at Half Maximum) son características de cada compuesto, y se tomaron de la literatura o de los ensayos patrón realizados.

Las proporciones entre los distintos compuestos presentes en la superficie de la muestra se pueden obtener a partir del área del pico correspondiente. La concentración atómica (c_i) de los elementos, expresada en tanto por ciento, se determinó utilizando la expresión siguiente

$$c_i = \frac{A_i/S_i}{\sum(A_i/S_i)} \quad (8)$$

donde A_i es el área del pico, y S_i es el factor de sensibilidad del elemento i -ésimo. Los factores de sensibilidad utilizados, ver Tabla III, se obtuvieron de la literatura¹¹⁵.

Tabla III. Factores de sensibilidad.

Pico del elemento	C 1s	O 1s	Cu 2p _{3/2}
Factor de sensibilidad	0,25	0,66	4,2

3.3.6.1 Espectros patrones de XPS

Con el fin de lograr una identificación lo más precisa posible de los productos de corrosión formados sobre el cobre tras la exposición a los vapores de los ácidos acético y fórmico se decidió realizar el análisis por XPS de acetato, formiato e hidróxido cúprico en polvo, en las mismas condiciones y con el mismo espectrómetro con el que se realizarían los análisis de las muestras a estudiar. Si bien el cobre es un metal que ha sido ampliamente estudiado utilizando la técnica de XPS, no existen referencias bien establecidas del acetato y del formiato de cobre. En el caso del hidróxido de cobre, aunque existe información en la bibliografía, se encuentran en algunos casos discrepancias importantes en las energías de ligadura asignadas a este compuesto según los autores. Por ello se decidió, también, realizar un análisis del hidróxido cúprico ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) que sirviera de patrón para las condiciones experimentales ensayadas en la presente Memoria.

Para la obtención del espectro patrón del acetato de cobre se utilizó acetato de cobre comercial, de la marca Merck, de pureza reactivo para análisis. El hidróxido y el formiato se sintetizaron en el laboratorio. El hidróxido cúprico se obtuvo por precipitación mezclando lentamente una disolución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de concentración 0,1 M con una disolución de NaOH de concentración 5,0 M. El precipitado de hidróxido cúprico obtenido, de color azul cian, se filtro, se lavó con agua destilada y se secó. El hidróxido de cobre seco así obtenido es estable al ambiente durante varios días¹¹⁴. El formiato de cobre se obtuvo disolviendo el hidróxido de cobre en ácido fórmico (Merck, pureza reactivo para análisis). La disolución de color azul clarito obtenida se dejó evaporar a temperatura ambiente, cristalizando el formiato de cobre en el fondo del recipiente.

Para su análisis mediante XPS, los compuestos patrón se pulverizaron en un mortero inmediatamente antes de su análisis para evitar posibles oxidaciones. El polvo obtenido se colocó en un portamuestras del espectrómetro por medio de una cinta adhesiva conductora de doble cara, sobre la que se adhirieron los polvos a analizar. Los análisis se realizaron en las mismas condiciones experimentales que las muestras de cobre a analizar posteriormente.

4. Resultados experimentales

4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 COBRE EXPUESTO A HUMEDAD RELATIVA DEL 100%

4.1.1 Cobre expuesto a atmósferas sin contaminar

4.1.1.1 Aspecto visual de las muestras

En la Figura 6 se muestra el aspecto de una muestra de cobre recién pulida, de color rosa salmón brillante (a) y tras una exposición durante 21 días a una humedad relativa del 100% en una atmósfera sin contaminar (b). Como se puede observar, la muestra mantiene su brillo metálico y sólo se aprecia un leve oscurecimiento de la misma.

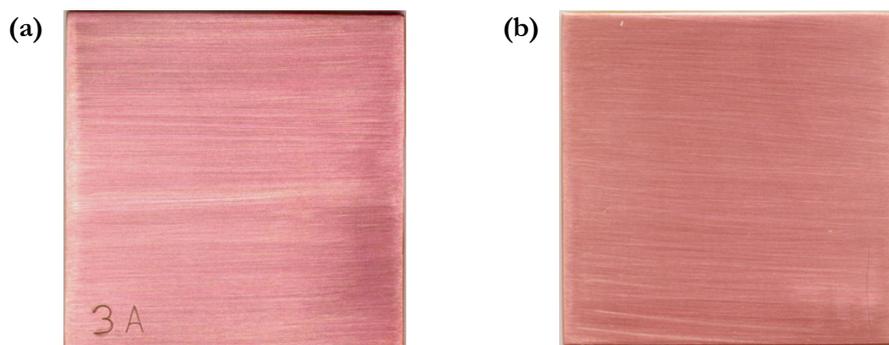


Figura 6. Aspecto visual de las muestras de cobre recién pulido (a) y tras 21 días de exposición al 100% HR en una atmósfera sin contaminar (b).

4.1.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La Figura 7 muestra el aspecto morfológico obtenido mediante MEB de una muestra de cobre recién pulida y sin exponer a la contaminación, incluida como patrón. Se pueden observar las rayas producidas durante el pulido.

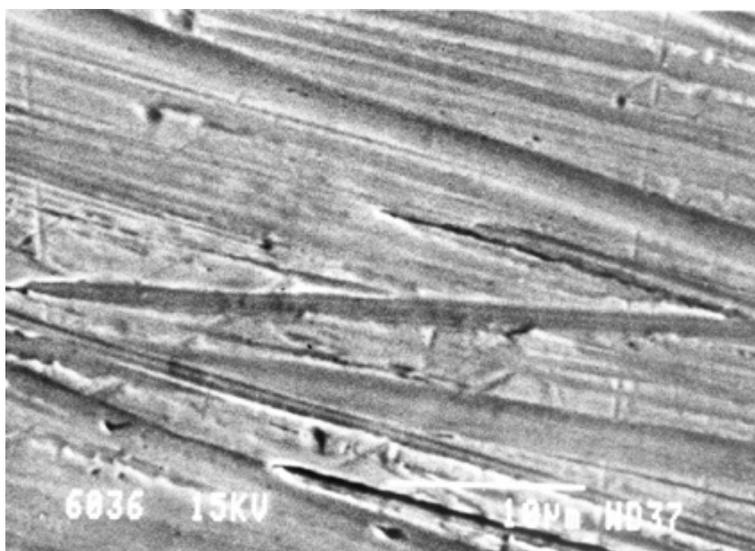


Figura 7. Micrografía por SEM de una muestra de cobre recién pulida.

La Figura 8 muestra una micrografía de una muestra de cobre expuesta a una atmósfera sin contaminar y con HR del 100% durante 21 días. Se puede observar como comienzan a aparecer productos de corrosión en las rayas más profundas producidas por el pulido. La mayoría de la superficie, sin embargo, aparece limpia.

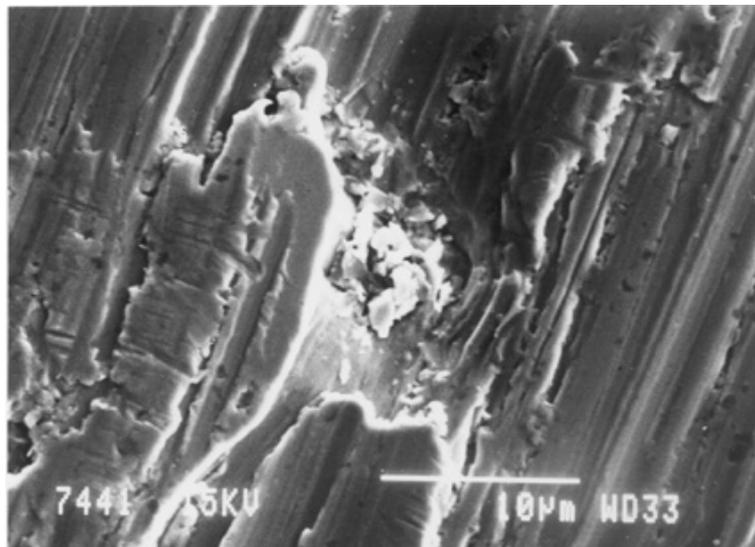


Figura 8. Micrografía por SEM de una muestra de cobre expuesta al 100% HR en una atmósfera sin contaminar.

4.1.1.3 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 9 se muestra el difractograma correspondiente a una muestra de cobre expuesta a una HR del 100% en una atmósfera sin contaminar durante 21 días. El análisis se realizó directamente sobre la placa de cobre, ya que los productos de corrosión formados no permitían tener una cantidad de polvo suficiente para realizar el ensayo.

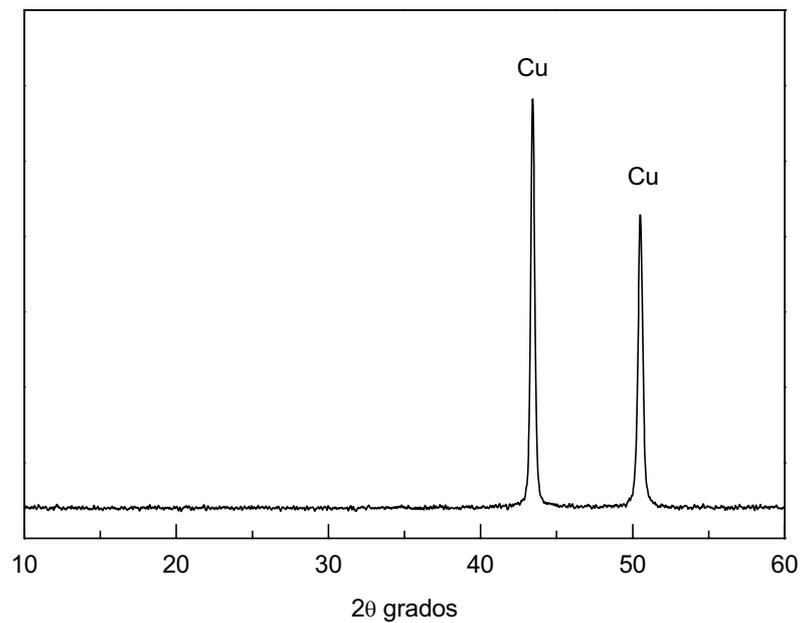


Figura 9. Espectro de DRX de la muestra de cobre expuesta 21 días al 100% HR en una atmósfera sin contaminar.

4.1.2 Cobre expuesto a vapores de ácido acético

4.1.2.1 Aspecto visual de las muestras

La Figura 10 muestra el aspecto de unas muestras de cobre expuestas a 10, 100 y 300 ppm de vapores de ácido acético, humedad relativa del 100%, durante 21 días. En todas ellas se observa un cambio importante de color. En la muestra expuesta a 10 ppm se observa una pátina de color marrón rojizo mate que cubre casi totalmente la superficie de la muestra. En la muestra expuesta a 100 ppm de ácido acético toda la superficie es de color gris. En ciertas zonas se observan dos tipos de depósitos de productos de corrosión, de un color verde muy claro unos, y de un color verde esmeralda intenso otros. Finalmente, la muestra expuesta a 300 ppm tiene un color verde esmeralda uniforme e intenso, con algunas zonas más azuladas, de aspecto aterciopelado y muy mate.

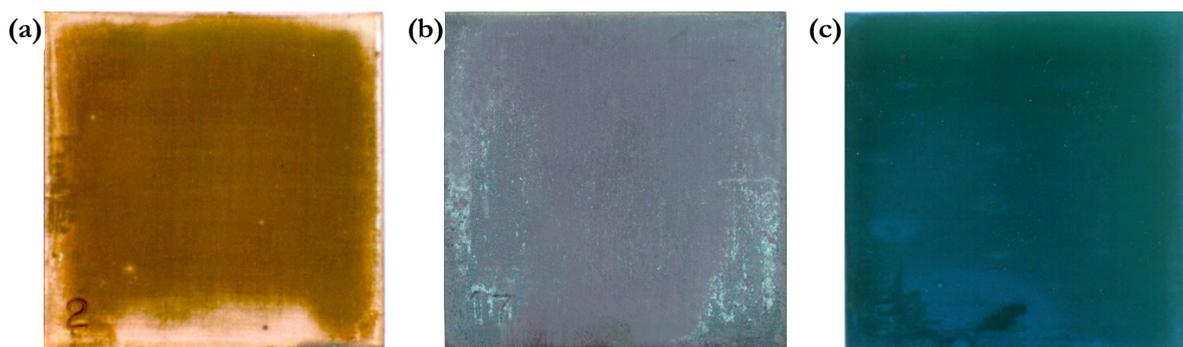


Figura 10. Aspecto visual de las muestras de cobre expuestas a 10 ppm (a), 100 ppm (b) y 300 ppm (c) de ácido acético y al 100% HR durante 21 días.

4.1.2.2 Velocidad de corrosión determinada mediante ensayos gravimétricos

La Figura 11 muestra la velocidad de corrosión del cobre determinada gravimétricamente, expresada en mdd ($\text{mg}/\text{dm}^2 \text{ día}$), después de 21 días de ensayo y expuesto a la acción de distintas concentraciones de vapor de ácido acético, en una humedad relativa del 100%. La velocidad de corrosión llega hasta el valor de 23 mdd.

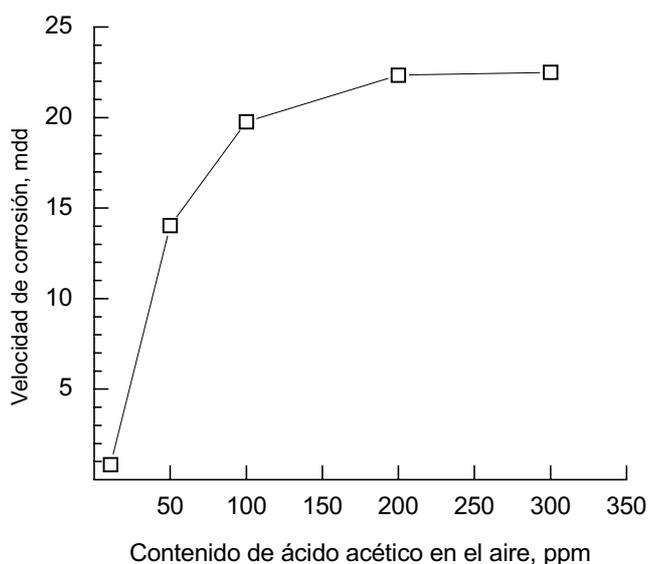


Figura 11. Velocidad de corrosión, determinada gravimétricamente, de las muestras de cobre expuestas a distintas concentraciones de ácido acético y 100% HR durante 21 días.

4.1.2.3 Ensayos electroquímicos

Las curvas de reducción catódica correspondientes a unas muestras de cobre expuestas a 10, 100 y 300 ppm de vapores de ácido acético, humedad relativa del 100%, para varios tiempos de exposición se muestran en las Figuras 12, 13 y 14, respectivamente.

En la Figura 12 se pueden observar tres picos en la curva correspondiente a un día de ensayo. El primer pico situado a $-0,6 V_{ESC}$, el segundo a $0,71 V_{ESC}$ y el tercero a $0,9 V_{ESC}$. En las curvas correspondientes a 4, 14 y 21 días se pueden diferenciar también tres picos, aunque los potenciales a los que se definen aumentan

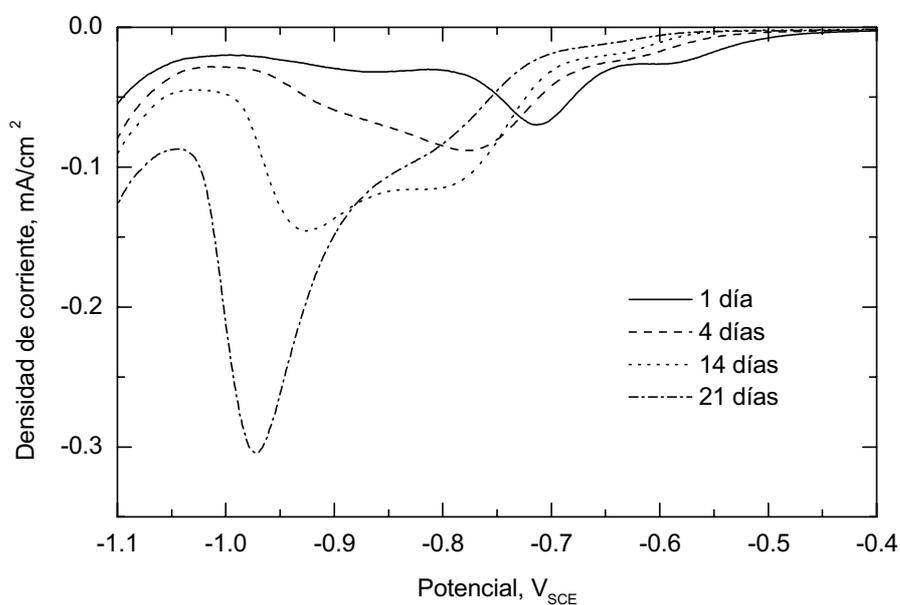


Figura 12. Curvas de reducción potenciodinámica de las muestras expuestas a 10 ppm de vapores de ácido acético y 100% HR para distintos tiempos de exposición.

ligeramente. El pico situado a $-0,9 V_{ESC}$ aumenta con el tiempo de exposición, mientras que los otros dos permanecen constantes o incluso disminuyen ligeramente.

En las curvas correspondientes a 1, 4 y 14 días de exposición de unas muestras expuestas a 100 ppm de ácido acético (Figura 13) se pueden observar igualmente tres picos a potenciales similares a los de la Figura 12, aunque con un mayor crecimiento con el paso de los días. Sin embargo, en la curva correspondiente a 21 días (en el recuadro) sólo se define un pico a aproximadamente $-1,0 V_{ESC}$, muy ancho y que enmascara a los otros picos.

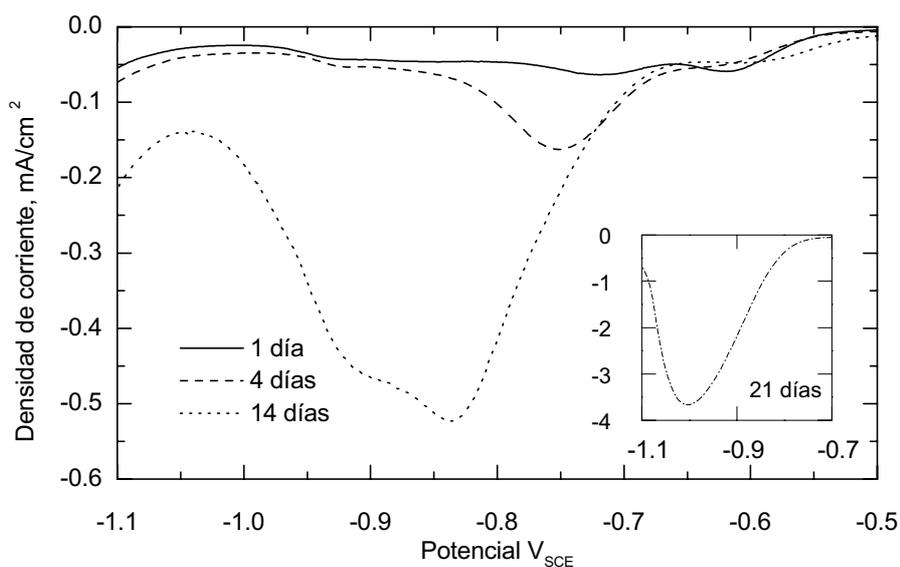


Figura 13. Curvas de reducción potenciodinámica de las muestras expuestas a 100 ppm de vapores de ácido acético y 100% HR para distintos tiempos de exposición.

En la Figura 14, correspondiente a la muestra de cobre expuestas a 300 ppm de ácido acético, sólo se define claramente un pico muy ancho, situado entre -0,85 y -0,95 V_{ESC}. En la curva correspondiente a 4 días, sin embargo, aparece un hombro a potenciales algo más catódicos.

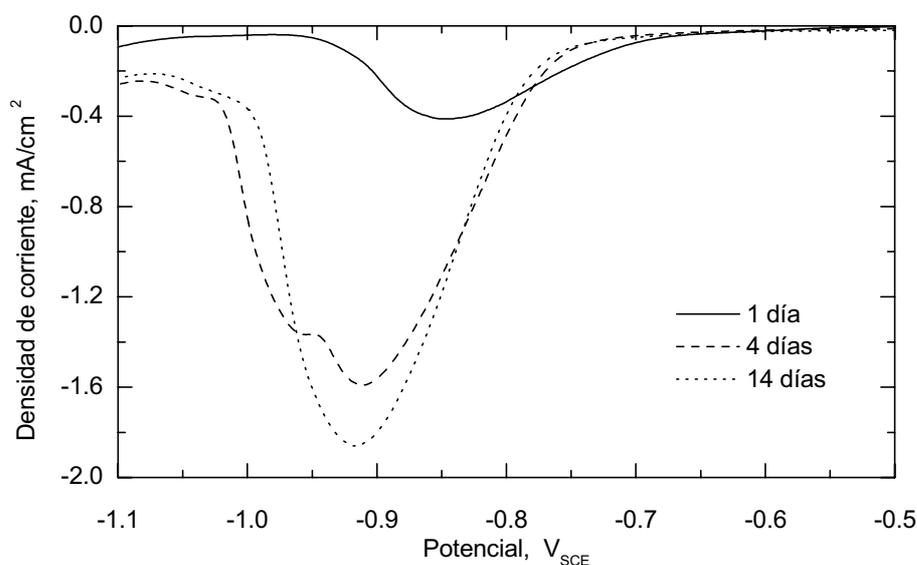


Figura 14. Curvas de reducción potenciodinámica de las muestras expuestas a 300 ppm de vapores de ácido acético y 100% HR para distintos tiempos de exposición.

La Figura 15 muestra las curvas de reducción galvanostática (densidad de corriente de 250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) correspondientes a muestras de cobre expuestas a 10 ppm de vapores de ácido acético, obtenidas tras 1, 4 y 14 días de exposición. Se pueden observar dos regiones diferenciadas en las curvas de un día (regiones I-II y II-III) y cuatro días (regiones A-B y B-C), y tres regiones en la curva de 14 días (regiones 1-2, 2-3 y 3-4). Estas regiones se definen por una caída en el potencial, seguida de una estabilización del potencial y, de nuevo, seguido por un punto de inflexión. Tras el último punto de inflexión aparecían burbujas de hidrógeno en la superficie del cobre y el potencial se estabilizaba, indicación de que todos los productos de corrosión habían sido eliminados y que la superficie del cobre estaba limpia.

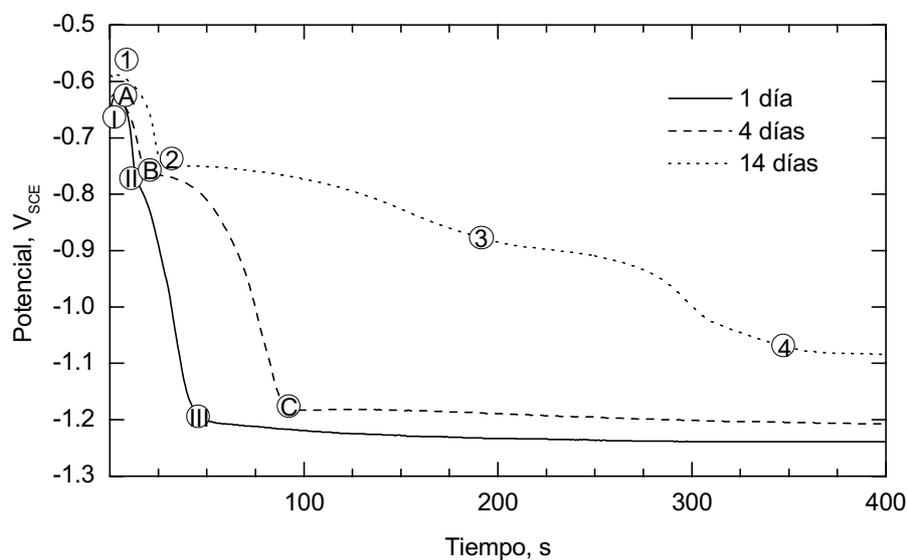


Figura 15. Curvas de reducción galvanostática de las muestras expuestas a 10 ppm de vapores de ácido acético y 100% HR para distintos tiempos de exposición.

4.1.2.4 Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 16 muestra los difractogramas correspondientes a las muestras de cobre expuestas a 50, 100, 200 y 300 ppm de vapores de ácido acético y humedad relativa del 100%, durante 21 días. Los difractogramas de la Figura 16 se realizaron por análisis de los productos de corrosión raspados de las muestras de cobre.

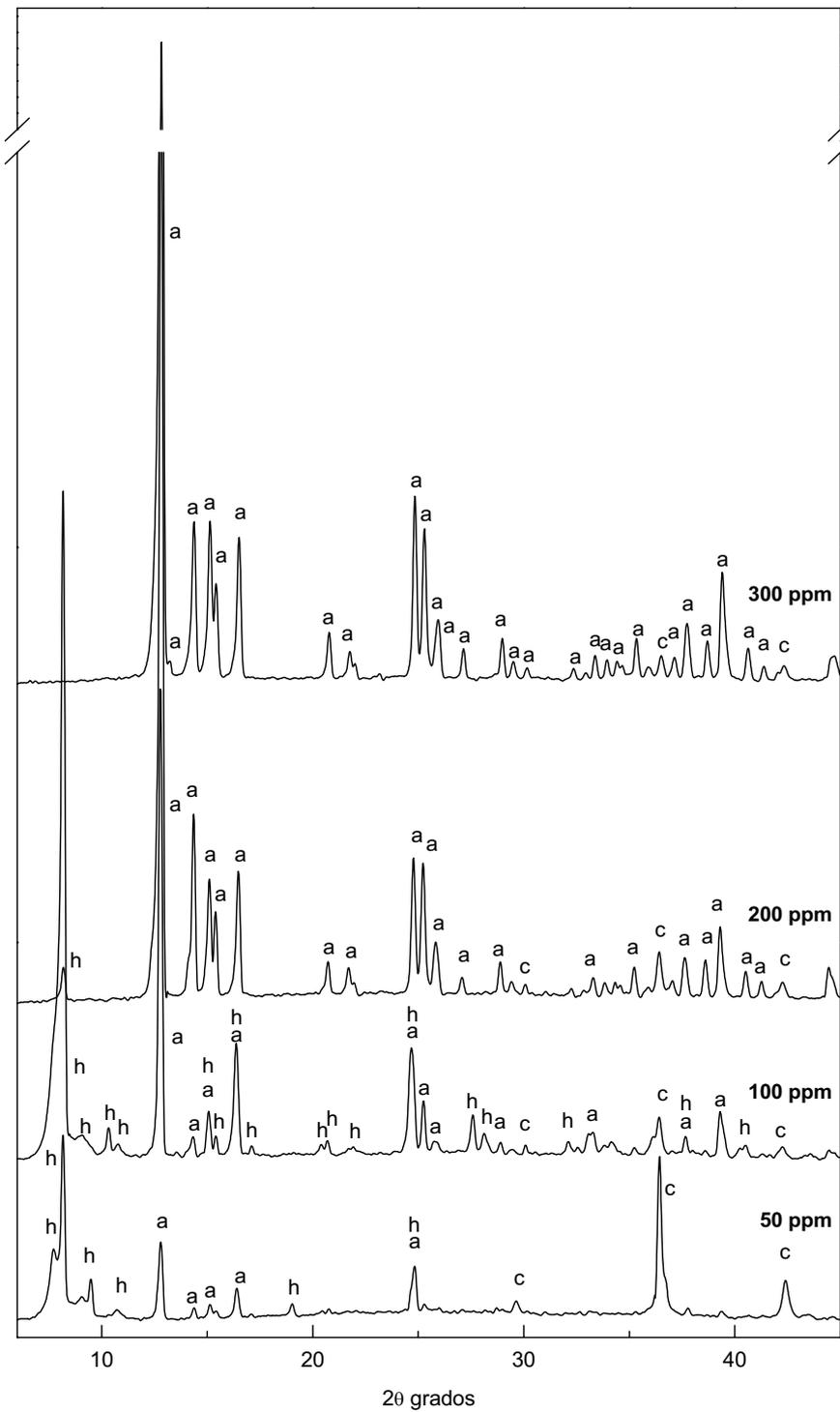


Figura 16. Espectros de DRX de las muestras de cobre expuestas a 50, 100, 200 y 300 ppm de vapores de ácido acético: c = cuprita, a = acetato de cobre dihidratado y h = hidroxiacetato de cobre.

4.1.2.5 Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Para confirmar los resultados anteriores obtenidos con la técnica de DRX, se realizaron ensayos mediante espectroscopía infrarroja (FTIR) de los productos de corrosión pulverizados raspados de la superficie de las muestras. La Figura 17 muestra los espectros FTIR de unas muestras de cobre expuestas a la acción de 10, 50 y 200 ppm de vapores de ácido acético y humedad relativa del 100%.

4.1.2.6 Análisis termogravimétrico (TG) y termodiferencial (DTA)

La Figura 18 muestra las curvas del análisis termogravimétrico (TG), en línea de trazo continuo, y termodiferencial (DTA), en línea de trazo discontinuo, de unas muestras expuestas a 100, 200 y 300 ppm de vapores de ácido acético. La Figura 18a muestra las curvas correspondientes a la muestra de cobre expuesta a 100 ppm de vapores de ácido acético. En la curva TG se puede observar una primera pérdida de peso entre 75 y 123°C, una segunda pérdida de peso (3,26%) hasta los 178°C, y una tercera más importante entre los 193 y 266°C. A partir de ahí, y hasta los 500°C se produce un ligero aumento de peso. En la curva DTA se observan dos picos endotérmicos a 100 y 129°C (ver recuadro) y uno exotérmico entre 220 y 270°C.

Los resultados de TG y DTA de las muestras expuestas a 200 y 300 ppm de ácido acético se muestran en las Figuras 18b y 18c. Ambas gráficas son muy similares, observándose en la curva TG dos pérdidas de peso, entre 85 y 167°C, y entre 200 y 300°C. En la curva DTA se observa un primer proceso endotérmico a aproximadamente 130°C y uno exotérmico alrededor de 310°C.

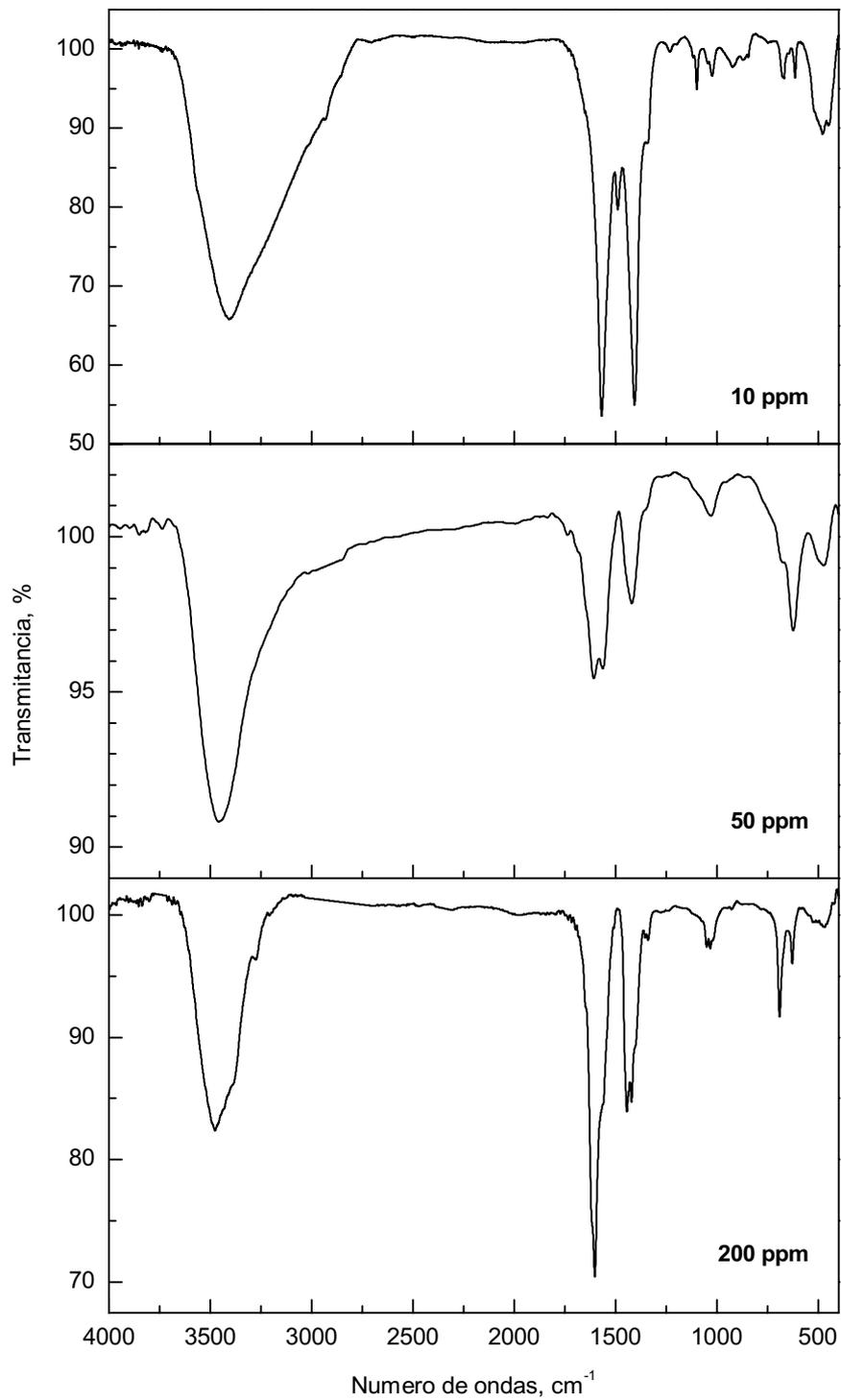


Figura 17. Espectros de FTIR de las muestras de cobre expuestas a 50, 100 y 200 ppm de ácido acético y 100% HR durante 21 días.

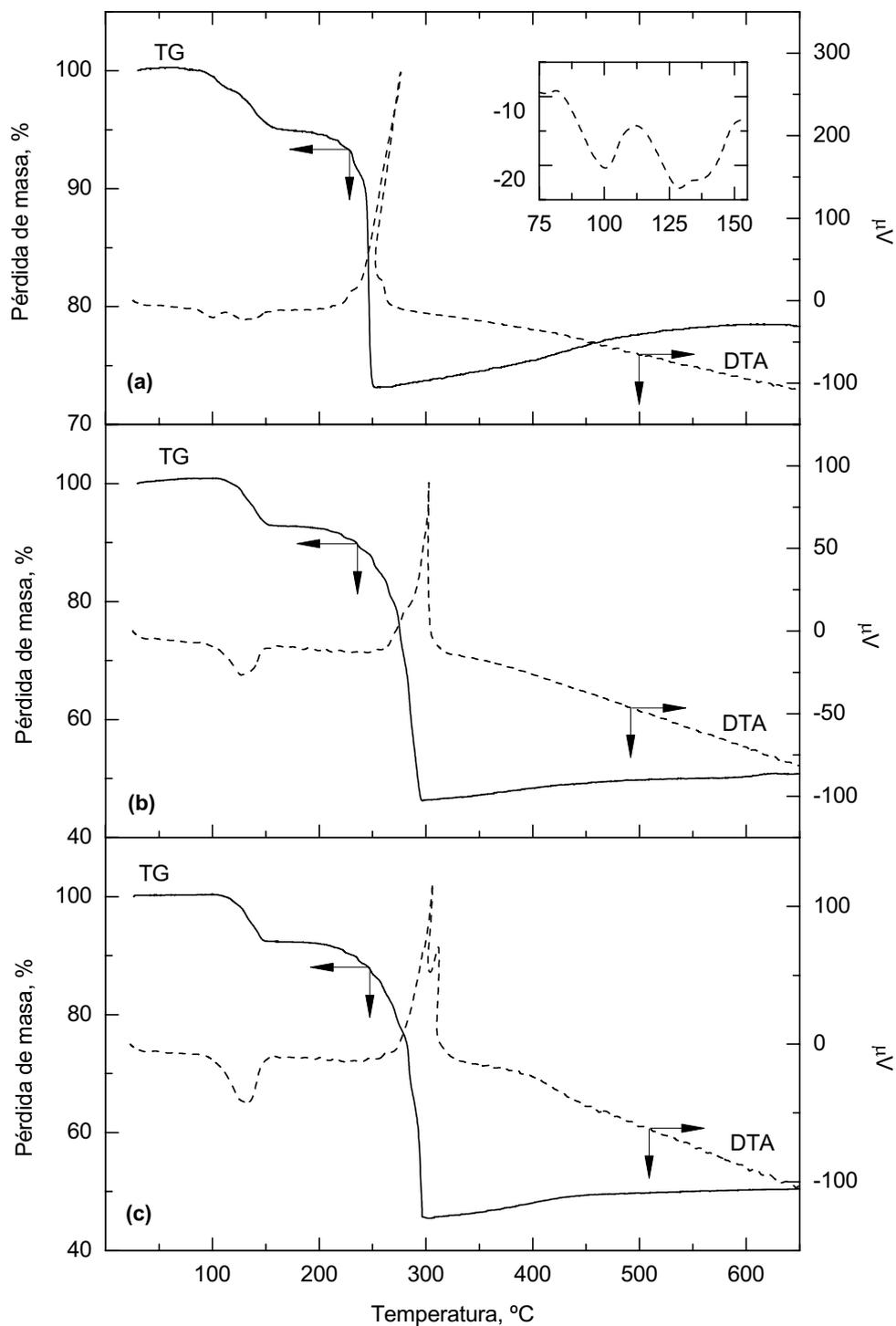


Figura 18. Curvas de análisis termogravimétrico (TG) y termodiferencial (DTA) de muestras de cobre expuestas a 100 ppm (a), 200 ppm (b) y 300 ppm (c) de vapores de ácido acético al 100% HR durante 21 días.

4.1.2.7 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La Figura 19 muestra la imagen obtenida por MEB de una muestra de cobre expuesta a 10 ppm de vapores de ácido acético y humedad relativa del 100%, durante 21 días. Se puede observar como la superficie rayada de la muestra (aún visible en algunas zonas) aparece casi completamente cubierta por productos de corrosión de aspecto granulado, que se orientan siguiendo las rayas del pulido.



Figura 19. Micrografía de MEB de una muestra de cobre expuesta a 10 ppm de ácido acético y 100% HR durante 21 días.

La Figura 20a muestra el aspecto general de una muestra de cobre expuesta a 50 ppm de vapores de ácido acético y humedad relativa del 100%, durante 21 días. Sobre la superficie de la muestra se pueden observar dos tipos de manchas, de color claro (marcadas con 1) y de color oscuro (marcadas con 2). La Figura 20b muestra una ampliación de una de las manchas de color claro de la Figura 20a, en la que se pueden apreciar cristales bien formados, de aristas rectas y de un tamaño de grano que llega hasta 4 μm . La Figura 20c muestra una ampliación de una de las manchas de color oscuro de la Figura 20a, en la que se observan cristales de forma dendrítica que crecen desde el borde de la mancha hacia el centro.

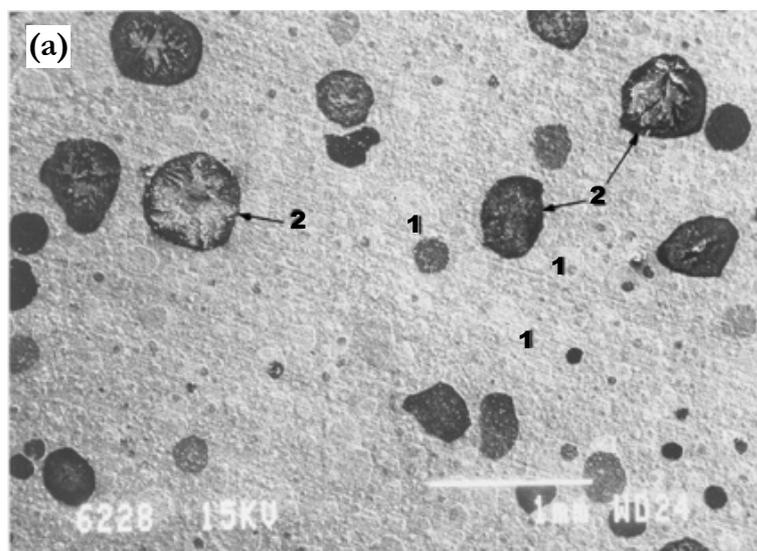
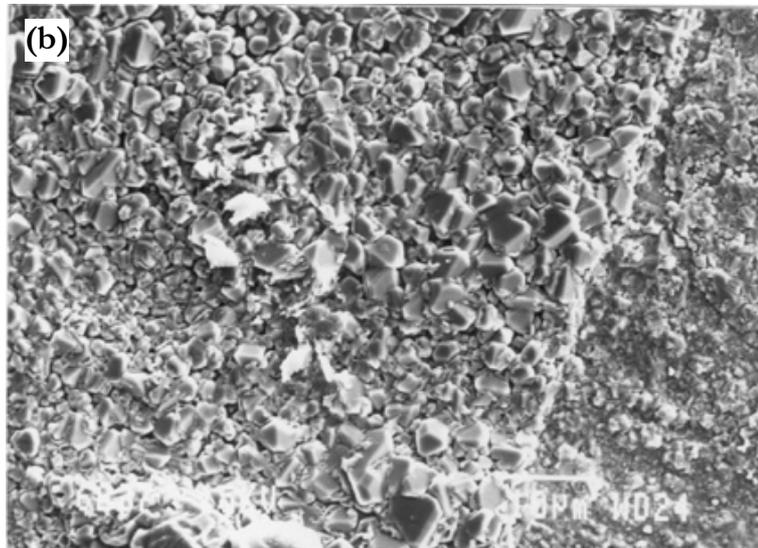


Figura 20a. Micrografía de MEB de una muestra de cobre expuesta a 50 ppm de ácido acético y 100% de humedad relativa. Aspecto general.



Figuras 20b y 20c. Micrografías de MEB de una muestra de cobre expuesta a 50 ppm de ácido acético y 100% de humedad relativa. Detalle de una de las manchas claras (b) y detalle de una de las manchas oscuras (c).

La Figura 21a muestra el aspecto general de la superficie del cobre expuesta a 100 ppm de vapores de ácido acético y humedad relativa del 100%, durante 21 días. Se puede observar como los productos de corrosión formados se distribuyen de forma irregular por la superficie del cobre formando grandes aglomerados de cristales de tres tipos distintos, indicados en la fotografía con 1, 2 y 3. En la Figura 21b se muestra una ampliación de uno de los aglomerados marcado con 1 en la Figura 21a. Este aglomerado está formado por cristales prismáticos bien formados, y encima de los mismos otros más pequeños, de color más claro en la imagen, en forma de pequeñas láminas. La Figura 21c muestra la ampliación de otro de estos aglomerados, marcado con 2 en la Figura 21a. En este caso, los cristales en forma de láminas cubren casi totalmente los cristales prismáticos, que aún se pueden apreciar en alguna zona.

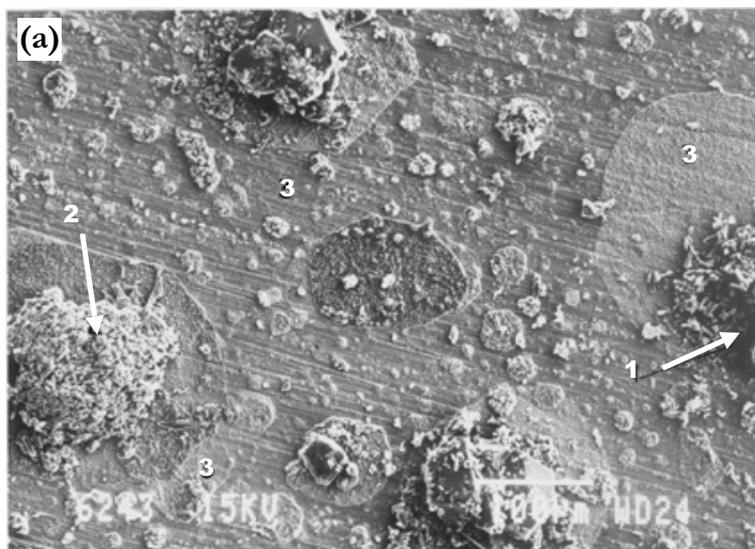
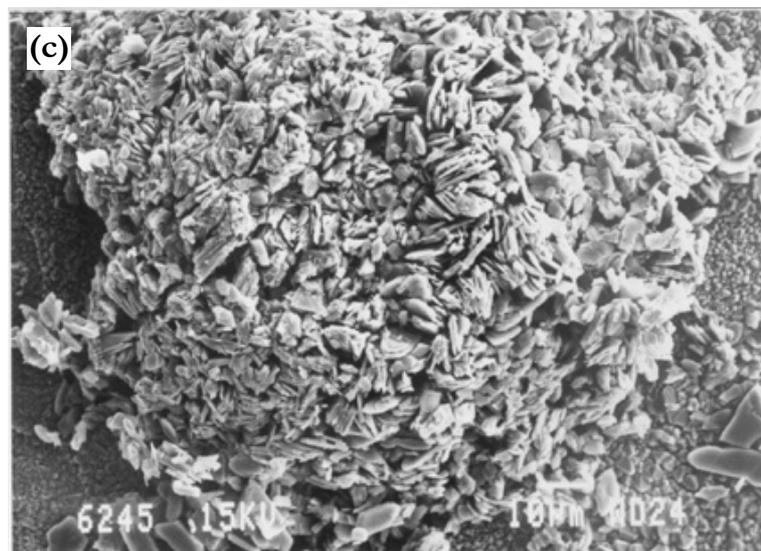
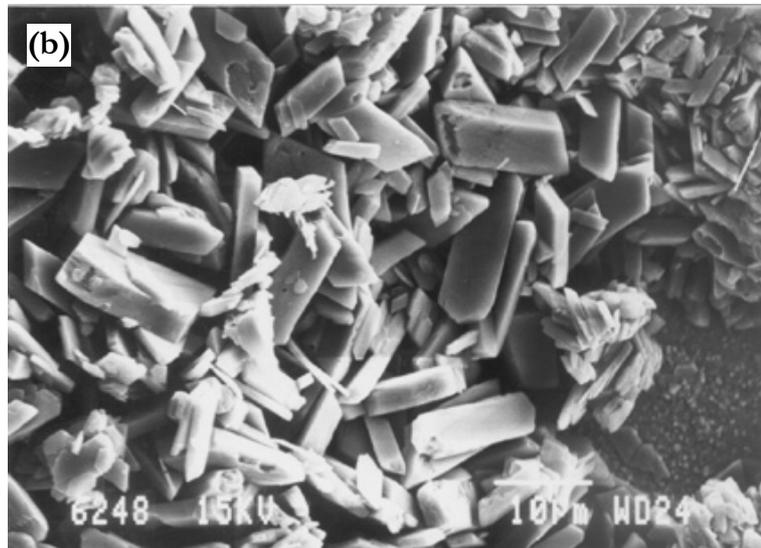


Figura 21a. Micrografía de MEB de una muestra de cobre expuesta a 100 ppm de ácido acético y 100% HR durante 21 días. Aspecto general.



Figuras 21b y 21c. Micrografías de MEB de una muestra de cobre expuesta a 100 ppm de ácido acético y 100% HR durante 21 días. Detalles de los aglomerados de productos de corrosión.

La Figura 22 muestra una imagen de MEB de una muestra de cobre expuesta a 200 ppm de vapores de ácido acético y humedad relativa del 100%, durante 21 días. Se pueden observar gran cantidad de cristales en forma de láminas creciendo de forma irregular sobre el fondo.



Figura 22. Micrografía de MEB de una muestra de cobre expuesta a 200 ppm de ácido acético y 100% HR durante 21 días.

La Figura 23 muestra una micrografía de MEB de una muestra de cobre expuesta a 300 ppm de vapores de ácido acético y humedad relativa del 100%, durante 21 días. En este caso los cristales de forma laminar se extienden por toda la superficie de la muestra, sin formar aglomerados, y con unas formas peor definidas.

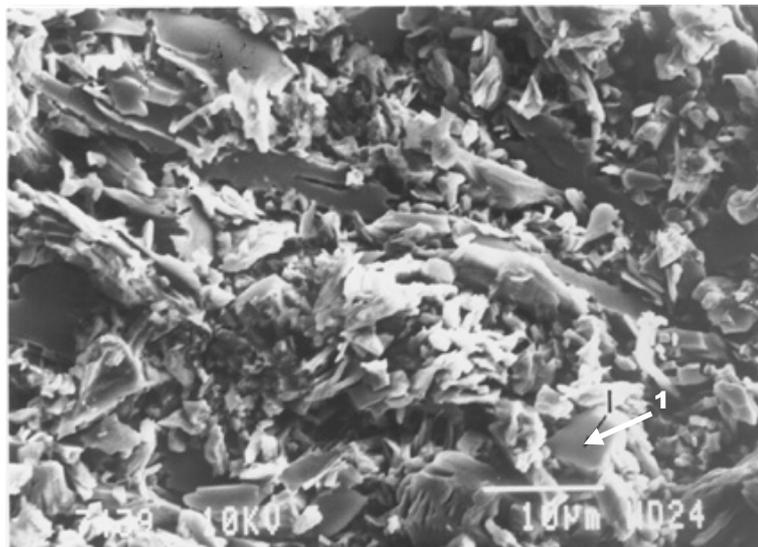


Figura 23. Micrografía de MEB de una muestra de cobre expuesta a 300 ppm de ácido acético y 100% HR durante 21 días.

4.1.3 Cobre expuesto a vapores de ácido fórmico

4.1.3.1 Aspecto visual de las muestras

Como en el caso del ácido acético, el aspecto visual de las muestras de cobre cambia a medida que aumenta la contaminación de los vapores de ácido fórmico. La Figura 24 muestra el aspecto del cobre expuesto a 10, 100 y 300 ppm de ácido fórmico y humedad relativa del 100%, durante 21 días. El cambio de color y textura es importante desde las concentraciones más bajas.

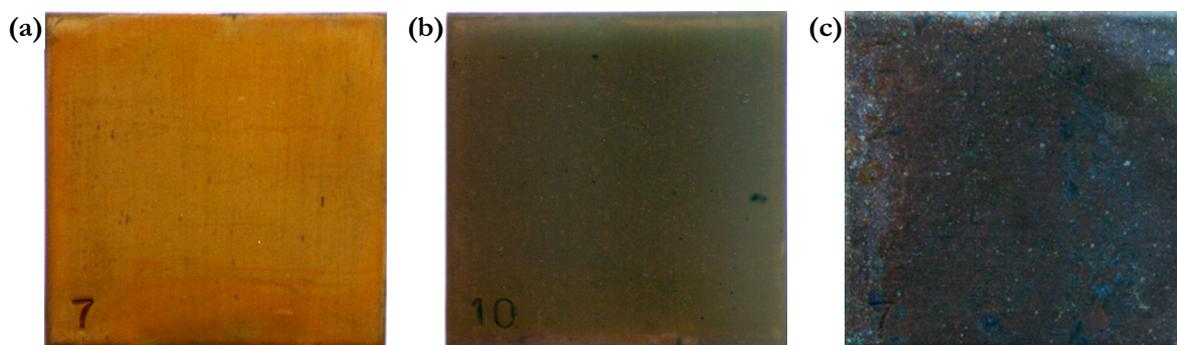


Figura 24. Aspecto visual de las muestras de cobre expuestas a 10 ppm (a), 100 ppm (b) y 300 ppm (c) de ácido acético y al 100% HR durante 21 días.

4.1.3.2 Velocidad de corrosión determinada mediante ensayos gravimétricos

En la Figura 25 se muestran los resultados de la velocidad de corrosión del cobre obtenidos gravimétricamente, expresada en mdd ($\text{mg}/\text{dm}^2 \text{ día}$) y expuesto a la acción de vapores de ácido fórmico durante 21 días de ensayo, en una humedad relativa del 100%. La velocidad de corrosión aumenta con la concentración de ácido fórmico, aunque como en el caso del acético (Figura 11) se observa una estabilización al llegar a los 200 ppm. La velocidad de corrosión llega hasta los 13 mdd.

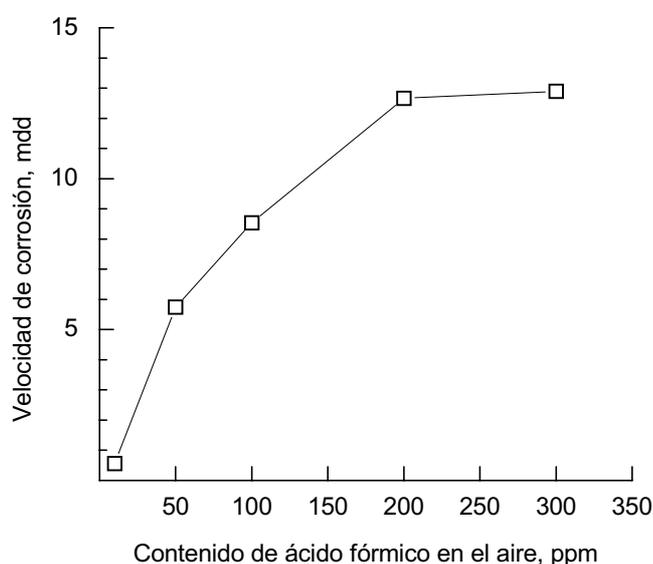


Figura 25. Velocidad de corrosión, determinada gravimétricamente, de las muestras de cobre expuestas a distintas concentraciones de ácido fórmico y 100% HR durante 21 días.

4.1.3.3 Ensayos electroquímicos

Las Figuras 26, 27 y 28 muestran las curvas de reducción potenciodinámica de unas muestras de cobre expuestas a 10, 100 y 300 ppm de vapores de ácido fórmico, respectivamente, para varios tiempos de exposición y una humedad relativa del 100%.

Se puede observar como la forma de las curvas correspondientes a las muestras expuestas a 10 ppm de fórmico (Figura 26) cambia según aumenta el tiempo de exposición. En la curva correspondiente a un día se pueden observar hasta cuatro picos: a $-0,6 V_{ESC}$, $-0,69 V_{ESC}$, $-0,83 V_{ESC}$ y $-0,92 V_{ESC}$. A los cuatro días de ensayo los picos situados a aproximadamente $-0,7 V_{ESC}$ y $-0,85 V_{ESC}$ han aumentado considerablemente y se han desplazado ligeramente hacia potenciales

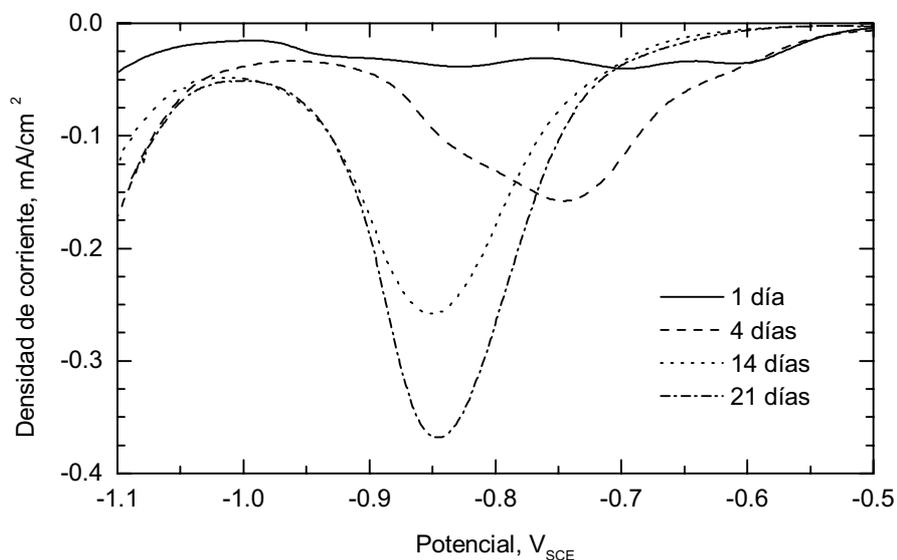


Figura 26. Curvas de reducción potenciodinámica de las muestras expuestas a 10 ppm de vapores de ácido fórmico y 100% HR para distintos tiempos de exposición.

más catódicos, permaneciendo los otros constantes. A 14 y 21 días el pico situado a $-0,85 V_{ESC}$ es el único que se define con claridad, mientras que los otros picos han disminuido o quedan enmascarados por éste último.

En el caso de las muestras expuestas a 100 ppm de ácido fórmico y humedad relativa del 100% (Figura 27), el comportamiento es muy similar para uno y cuatro días. Sin embargo, en las curvas de 14 y 21 días el único pico que se define con claridad es el situado alrededor de $-1,0 V_{ESC}$, con un hombro a aproximadamente $-0,85 V_{ESC}$.

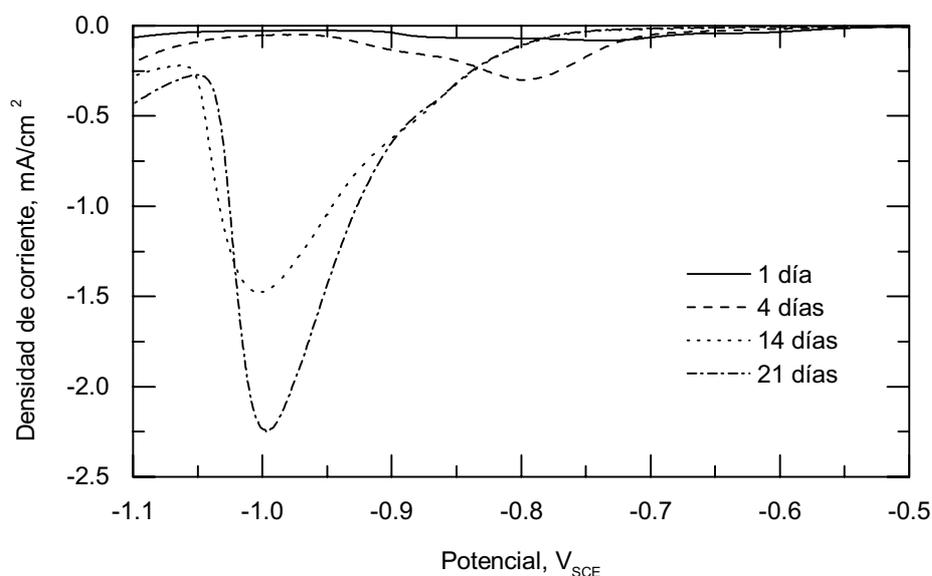


Figura 27. Curvas de reducción potenciodinámica de las muestras expuestas a 100 ppm de vapores de ácido fórmico y 100% HR para distintos tiempos de exposición.

Por último, en las curvas correspondientes a las muestras expuestas a 300 ppm de ácido fórmico y humedad relativa del 100% (Figura 28) sólo se define desde el primer día un pico grande situado a aproximadamente $-1,0 V_{ESC}$, y que apenas crece con los días de exposición.

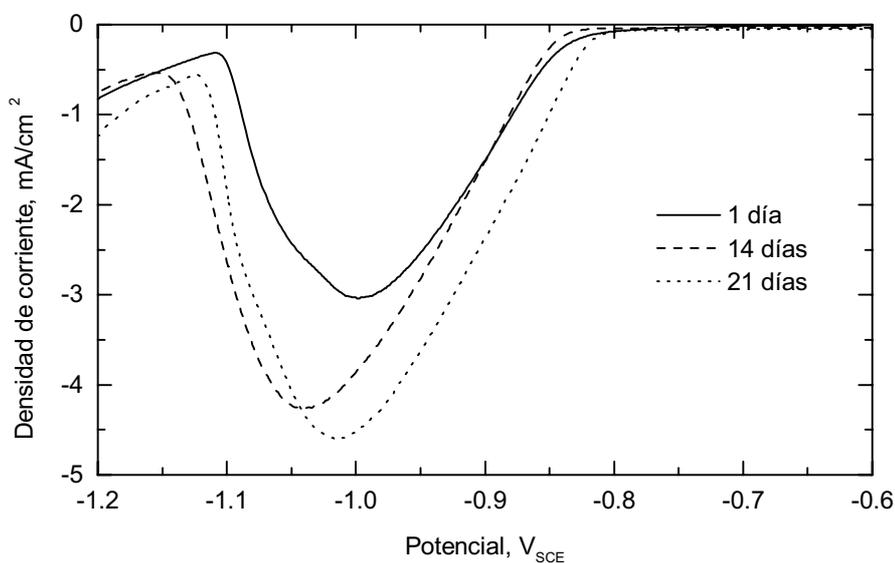


Figura 28. Curvas de reducción potenciodinámica de las muestras expuestas a 300 ppm de vapores de ácido fórmico y 100% HR para distintos tiempos de exposición.

La Figura 29 muestra las curvas de reducción galvanostática obtenidas de las muestras expuestas a 10 ppm de ácido fórmico y humedad relativa del 100% para varios tiempos de exposición. Las curvas se obtuvieron aplicando una densidad de corriente constante de 250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Se puede observar como en la curva correspondiente a un día se definen tres regiones, pero a partir de cuatro días sólo se define un amplio rellano, y la forma de la curva apenas cambia con el tiempo de exposición.

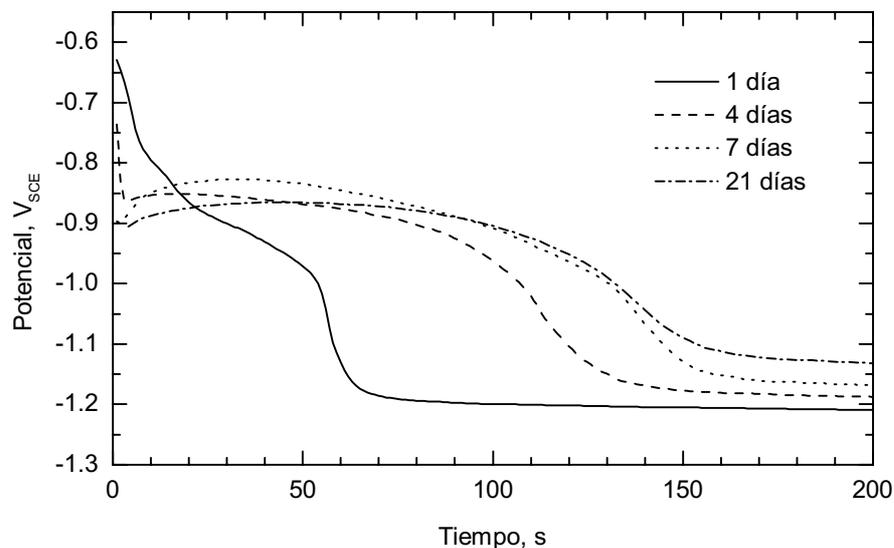


Figura 29. Curvas de reducción galvanostática de las muestras expuestas a 10 ppm de vapores de ácido fórmico y 100% HR para distintos tiempos de exposición.

4.1.3.4 Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 30 muestra los espectros obtenidos por DRX de unas muestras de cobre expuestas a 10, 50, 100, 200 y 300 ppm de ácido fórmico y humedad relativa del 100%, durante 21 días de ensayo, obtenidos a ángulos 2θ entre 10 y 60 grados.

4.1.3.5 Espectroscopía infrarroja (FTIR)

La Figura 31 muestra los espectros de FTIR de unas muestras de cobre expuestas a 10, 50, 100, 200 y 300 ppm de ácido fórmico y humedad relativa del 100%, durante 21 días. Los espectros se obtuvieron a partir de los productos de corrosión raspados de la superficie de las muestras.

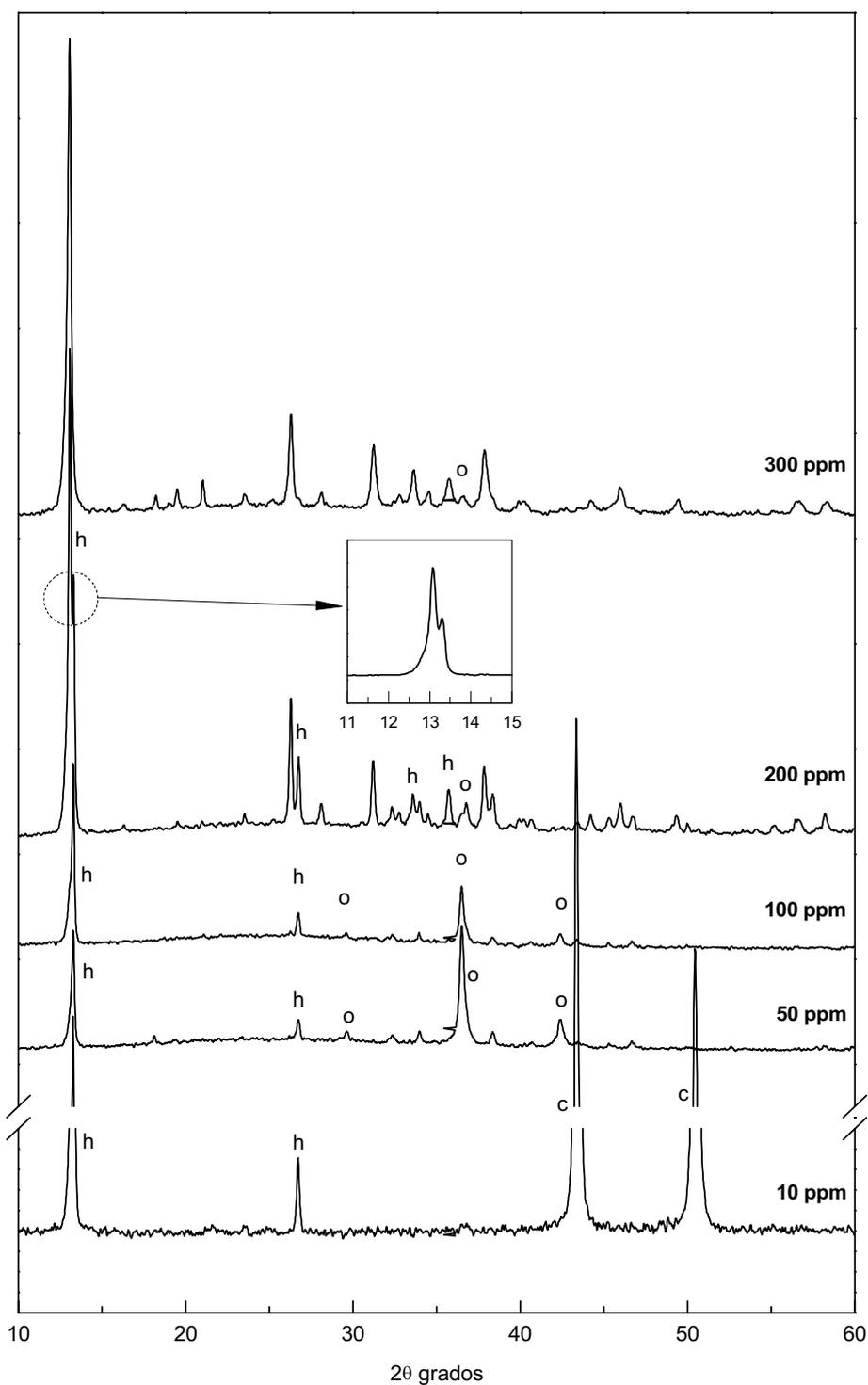


Figura 30. Espectros de DRX de las muestras de cobre expuestas a 10, 50, 100, 200 y 300 ppm de vapores de ácido fórmico: c = cobre metálico, h = hidróxido de cobre y o = cuprita. Los picos no asignados corresponden a formiato de cobre.

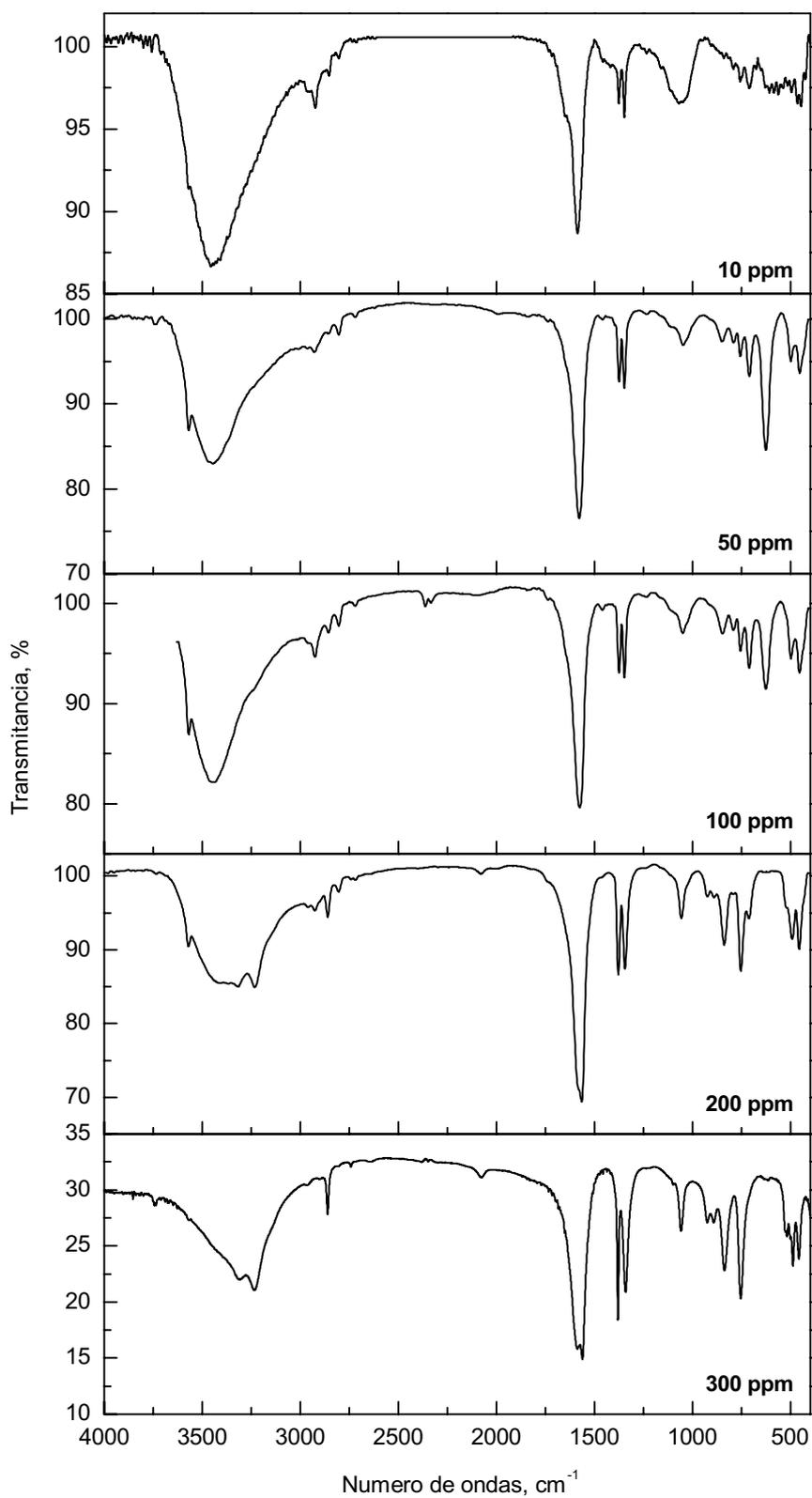


Figura 31. Espectros de FTIR de las muestras de cobre expuestas a 10, 50, 100, 200 y 300 ppm de ácido fórmico y 100% HR durante 21 días.

4.1.3.6 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La Figura 32 muestra una micrografía obtenida con el MEB de una muestra expuesta a la acción de 10 ppm de vapores de fórmico y humedad relativa del 100%, durante 21 días de ensayo. Se puede observar que los productos de corrosión, que sólo están bien cristalizados en zonas puntuales, cubren completamente la superficie rayada.

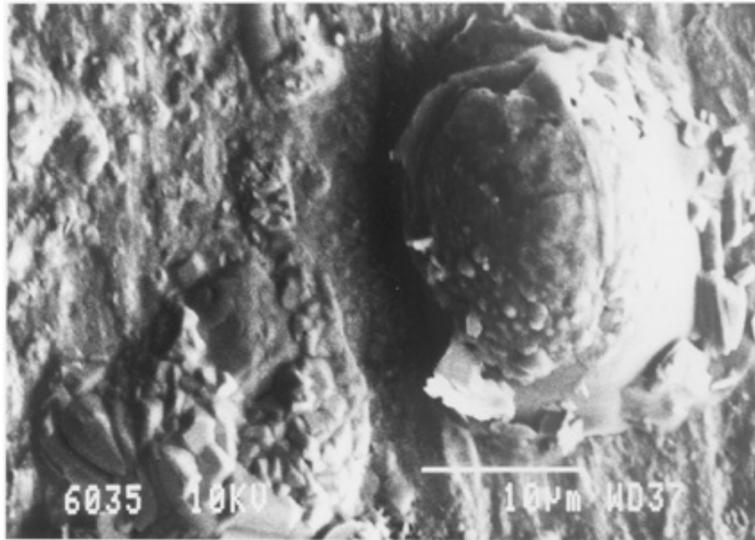


Figura 32. Micrografía de MEB de una muestra de cobre expuesta a 10 ppm de ácido fórmico y 100% HR durante 21 días.

La Figura 33 muestra el aspecto general de una muestra de cobre expuesta a 50 ppm de ácido fórmico y humedad relativa del 100%, durante 21 días. Toda la superficie se encuentra ya cubierta de productos de corrosión bien cristalizados, aunque la capa no es uniforme y en algunas zonas el desarrollo cristalino es mayor que en otras.



Figura 33. Micrografía de MEB de una muestra de cobre expuesta a 50 ppm de ácido fórmico y 100% HR durante 21 días.

La Figura 34 muestra dos imágenes obtenidas por MEB de una muestra de cobre expuesta a la acción de 100 ppm de ácido fórmico y humedad relativa del 100%, durante 21 días.

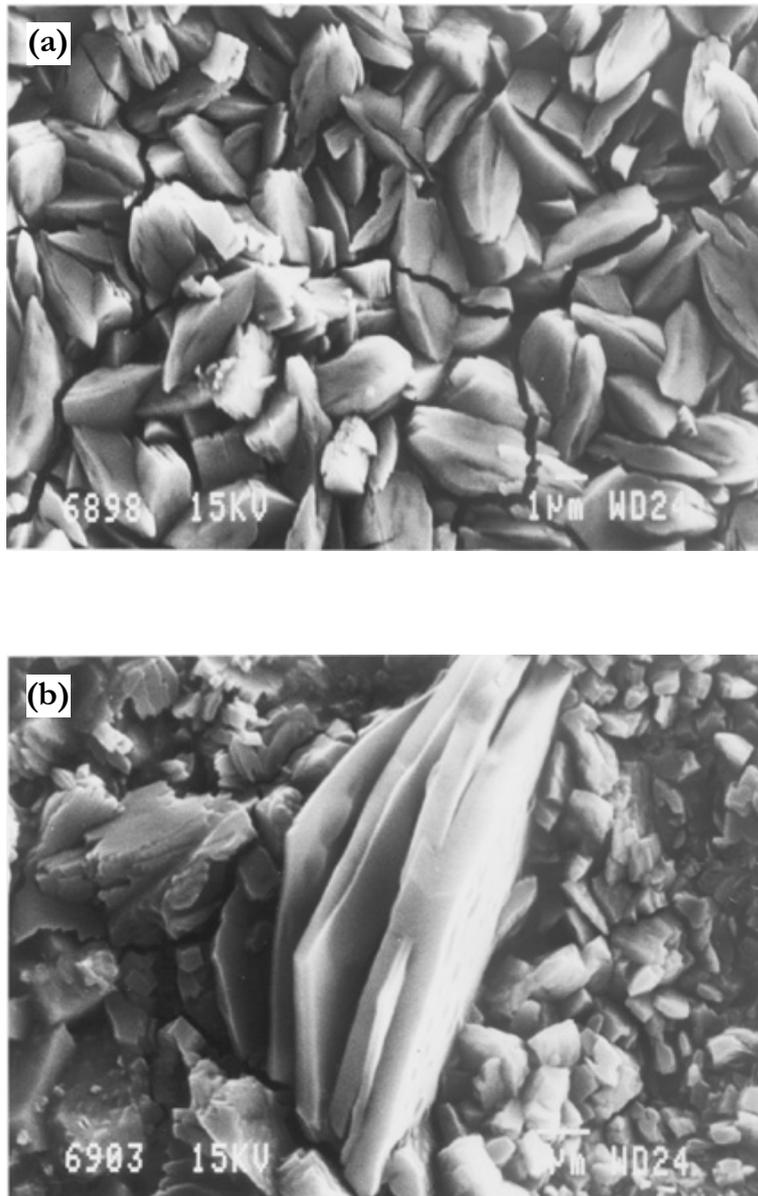


Figura 34. Micrografías de MEB de una muestra de cobre expuesta a 100 ppm de ácido fórmico y 100% HR durante 21 días.

En la Figura 35 se muestran tres micrografías de MEB de una muestra de cobre expuesta a 200 ppm de ácido fórmico y humedad relativa del 100%, durante 21 días. En estas imágenes se puede observar como, además de los productos de corrosión presentes en las muestras anteriores, se han comenzado a formar encima de ellos otros productos con formas onduladas y suaves, y de un aspecto compacto.

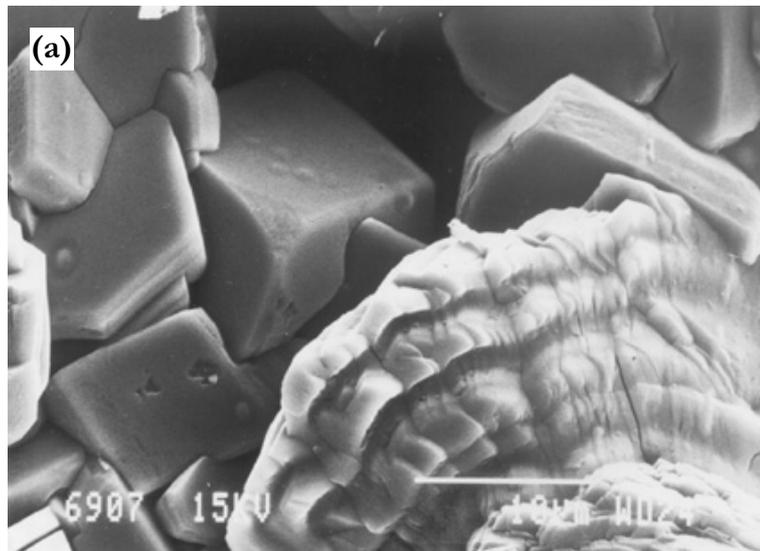


Figura 35a. Micrografía de MEB de una muestra de cobre expuesta a 200 ppm de ácido fórmico y 100% HR durante 21 días.

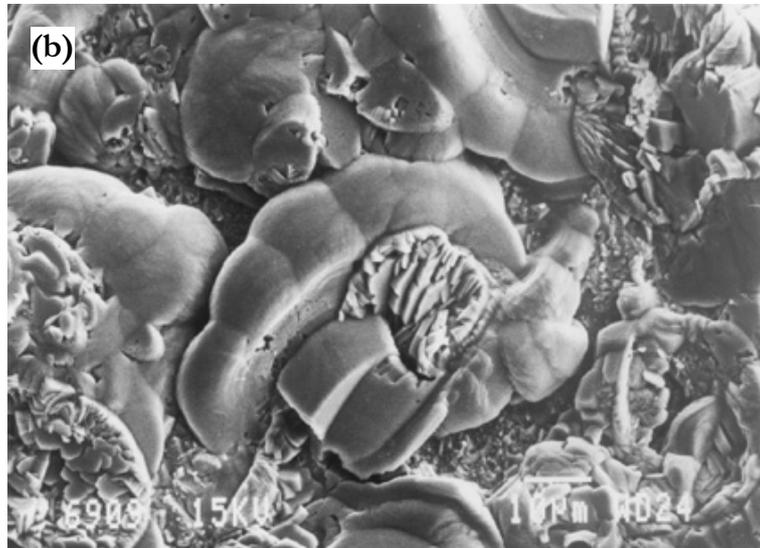


Figura 35b y 35c. Micrografías de MEB de una muestra de cobre expuesta a 200 ppm de ácido fórmico y 100% HR durante 21 días.

La Figura 36 muestra una imagen de MEB de una muestra expuesta a 300 ppm de vapores de ácido fórmico y humedad relativa del 100%, durante 21 días. En ella se puede observar como los productos de corrosión ondulados que comenzaban a formarse en la muestra de 200 ppm se extienden completamente por toda la superficie, formando una capa compacta que cubre a los otros productos de corrosión.

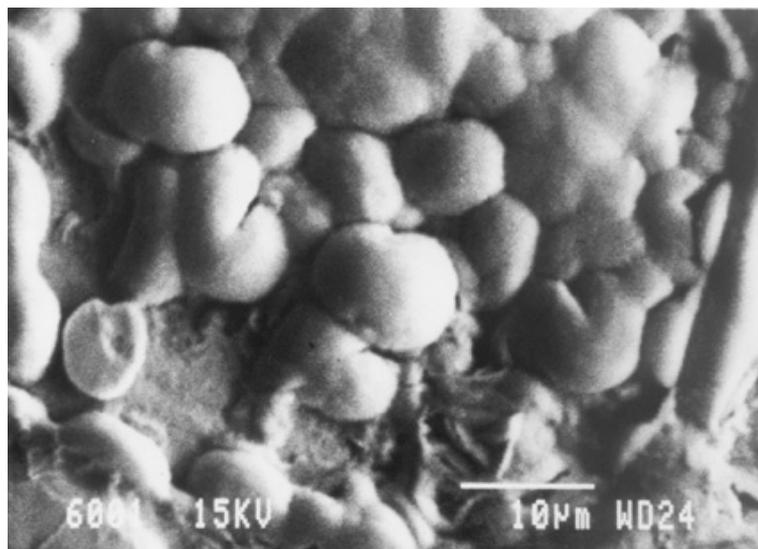


Figura 36. Micrografía de MEB de una muestra de cobre expuesta a 300 ppm de ácido fórmico y 100% HR durante 21 días.

4.2 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS) CON MUESTRAS PATRONES

4.2.1 Acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)

En la Figura 37 se muestran los espectros de XPS correspondientes a un patrón de acetato de cobre comercial. En ella se muestran los espectros de alta resolución del carbono (a), oxígeno (b), cobre (c) y Auger del cobre (d). En el espectro del carbono (Figura 37a) se observan tres componentes: la primera, situada a 284,6 eV, la segunda situada a 286,1 eV y una tercera componente a 288,4 eV. La posición del pico del carbono situado a 284,6 eV, atribuible a la contaminación, ha sido utilizada para corregir los desplazamientos producidos por la carga diferencial de la muestra. En la Figura 37b, correspondiente al oxígeno, se aprecian tres componentes: el pico más importante situado a 531,5 eV, un pequeño hombro a aproximadamente 529,8 eV y un pico ancho situado a 533 eV. En la Figura 37c, correspondiente al espectro del cobre, se observan dos componentes: la más importante está situada a 934,2 eV y a energías más bajas se aprecia otro pico situado a aproximadamente 932,5 eV. Los otros dos picos que aparecen a 939,5 y 943,5 eV son los satélites característicos del cobre en estado de oxidación Cu(II). Por último, en la Figura 37d se muestra el pico Auger LMM del cobre, ancho y con el máximo a 337,9 eV.

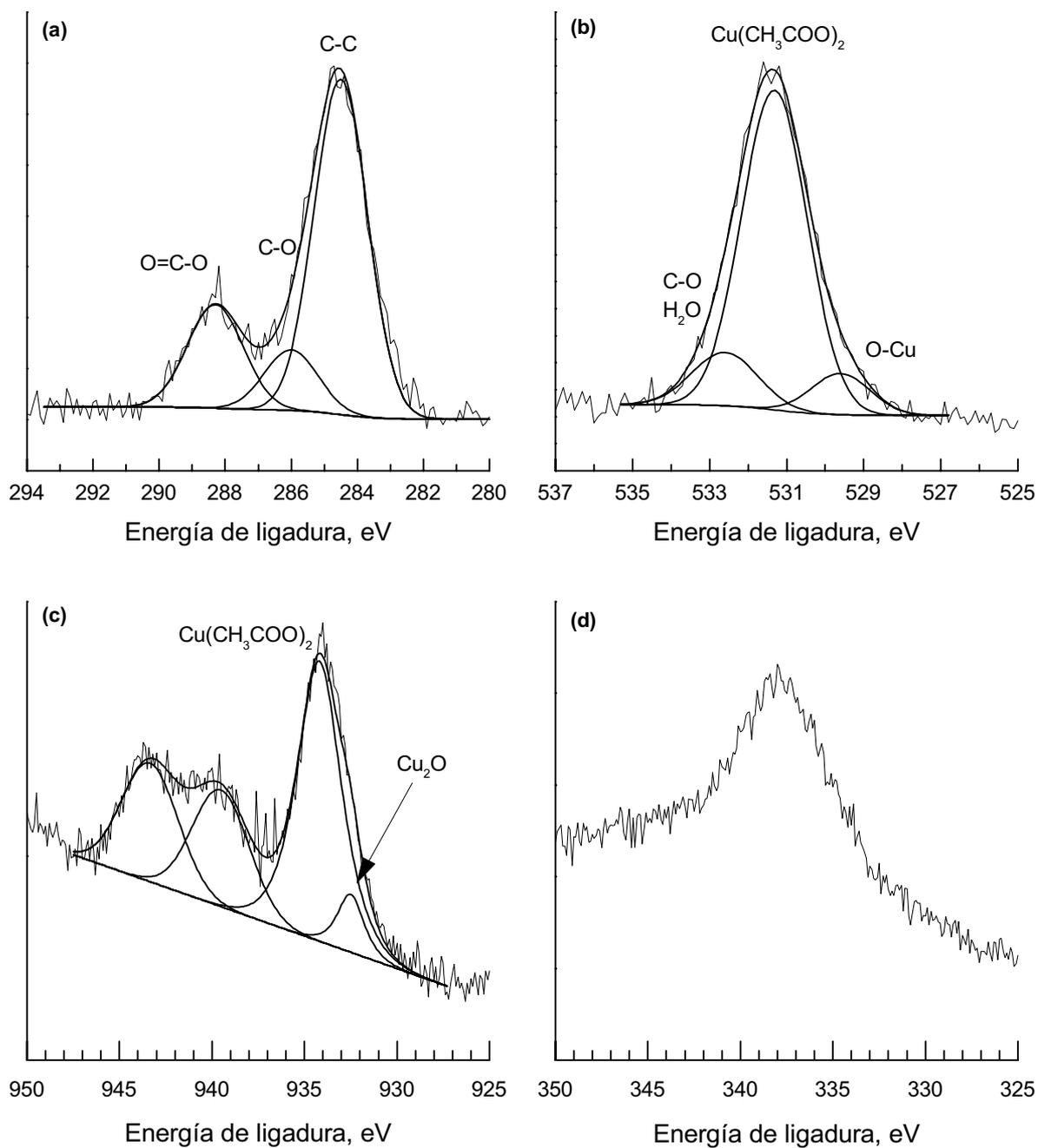


Figura 37. Espectros de XPS del acetato de cobre en polvo. Líneas del carbono 1s (a), oxígeno 1s (b), cobre 2p_{3/2} (c) y Auger LMM del cobre (d).

Los resultados obtenidos tras el bombardeo durante 5 min con iones argón se muestran en la Figura 38. En el espectro del carbono (Figura 38a) se observan las mismas componentes que en el espectro sin bombardear, si bien el pico situado a 284,6 eV ha disminuido su intensidad, al haberse eliminado parte de la contaminación. En el caso del oxígeno (Figura 38b) los resultados son igualmente similares, si bien aumenta el área del pico situado a energías más bajas. Las diferencias más notables se observan, sin embargo, en el caso del cobre. Junto al pico situado a 934,2 eV y sus correspondientes satélites aparece un pico alto y estrecho a aproximadamente 932,4 eV. Igualmente en el Auger (Figura 38d) aparece junto al pico que se apreciaba antes otro pico más fino a aproximadamente 335 eV.

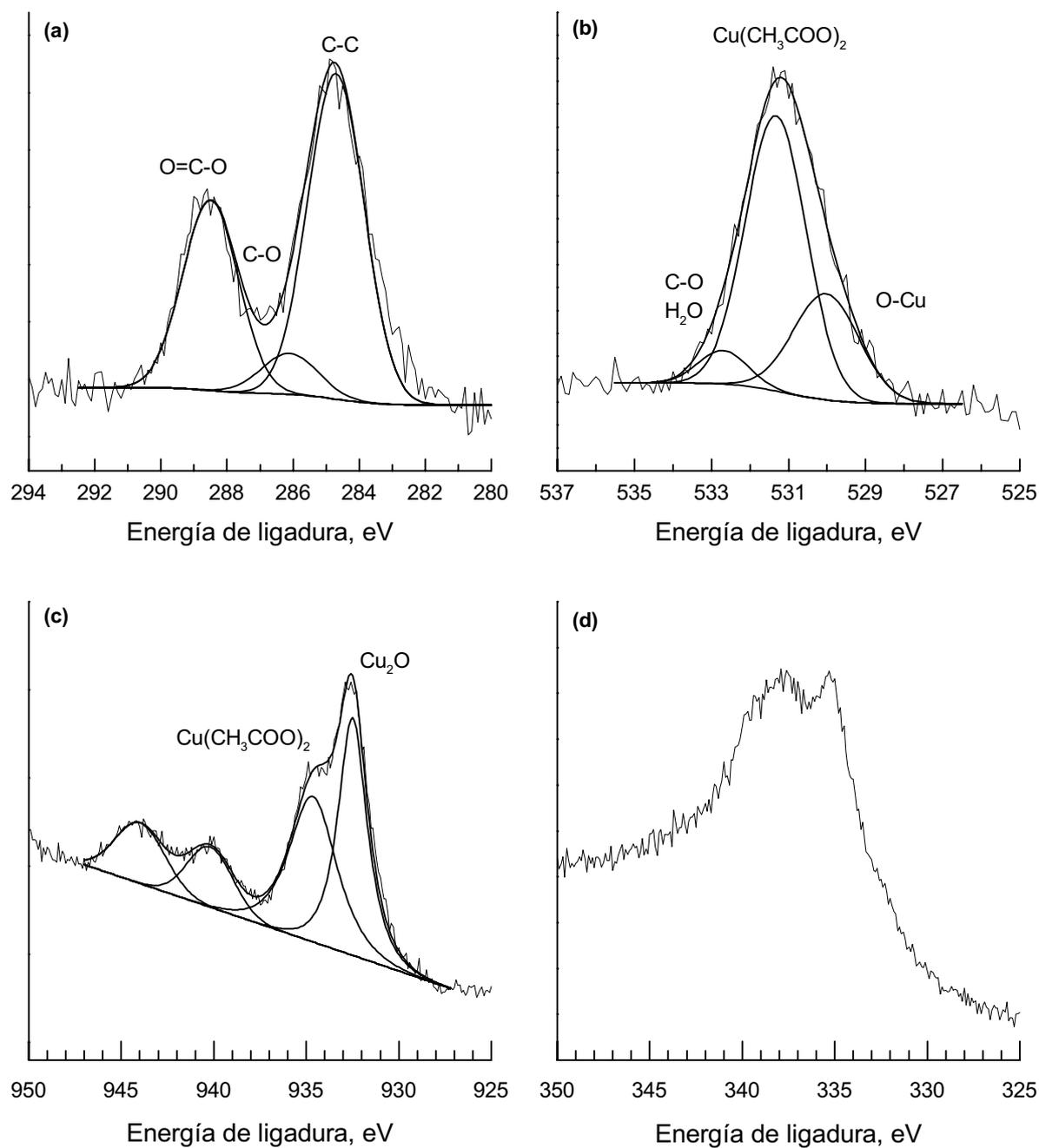


Figura 38. Espectros de XPS del acetato de cobre en polvo, tras 5 minutos de bombardeo con iones argón. Líneas del carbono 1s (a), oxígeno 1s (b), cobre 2p_{3/2} (c) y Auger LMM del cobre (d).

4.2.2 Formiato de cobre ($\text{Cu}(\text{HCOO})_2$)

En la Figura 39 se muestran los espectros de alta resolución de XPS del formiato de cobre en polvo. En la misma se presentan los espectros de alta resolución correspondientes al carbono (a), oxígeno (b), cobre (c) y Auger del cobre (d). En el carbono (Figura 39a) se observan cuatro componentes: a 284,6; 286,1; 287,6 y 288,3 eV. En la Figura 39b, correspondiente al oxígeno, se aprecian tres componentes: un pico principal situado a 531,6 eV, un pequeño hombro a aproximadamente 529,7 eV y un pico ancho situado a 533 eV. En la Figura 39c, correspondiente al espectro del cobre, se observan dos componentes, a 934,2 eV la más importante y a aproximadamente 932,5 eV otra menor. Los otros dos picos que aparecen son los satélites característicos del cobre en estado de oxidación Cu(II). Por último, en la Figura 39d se muestra el pico Auger LMM del cobre, ancho y con el máximo a 337,9 eV.

En la Figura 40 se muestran los resultados obtenidos tras el bombardeo durante 5 minutos con iones argón. En el espectro del carbono (Figura 40a) se observa que el pico situado a 284,6 eV ha disminuido su intensidad comparando con la Figura 39a, al haberse eliminado parte de la contaminación. Las otras componentes del oxígeno se mantienen prácticamente inalteradas. En el caso del oxígeno (Figura 40b) los picos que aparecen son similares a la muestra sin bombardear, aunque aumenta el área del pico situado a aproximadamente 529,7 eV. En el pico del cobre (Figura 40c) las diferencias son muy notables. La componente principal es el pico más grande a 932,5 eV, con un pequeño hombro a 934,2 eV, y los satélites prácticamente han desaparecido. En el Auger (Figura 40d) aparece junto al pico ancho que se definía antes otro pico más fino a aproximadamente 335 eV.

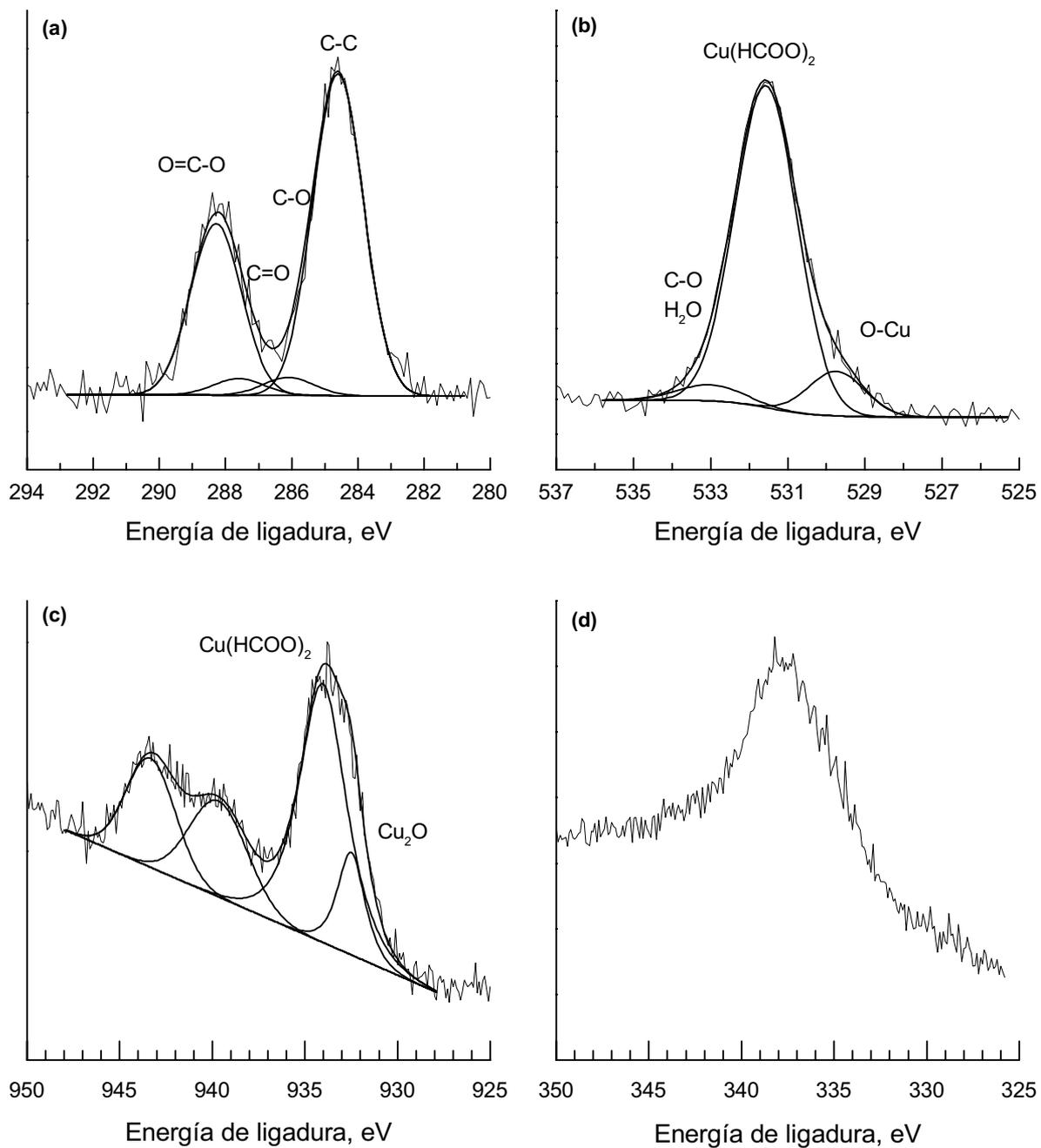


Figura 39. Espectros de XPS del formiato de cobre en polvo. Líneas del carbono 1s (a), oxígeno 1s (b), cobre 2p_{3/2} (c) y Auger LMM del cobre (d).

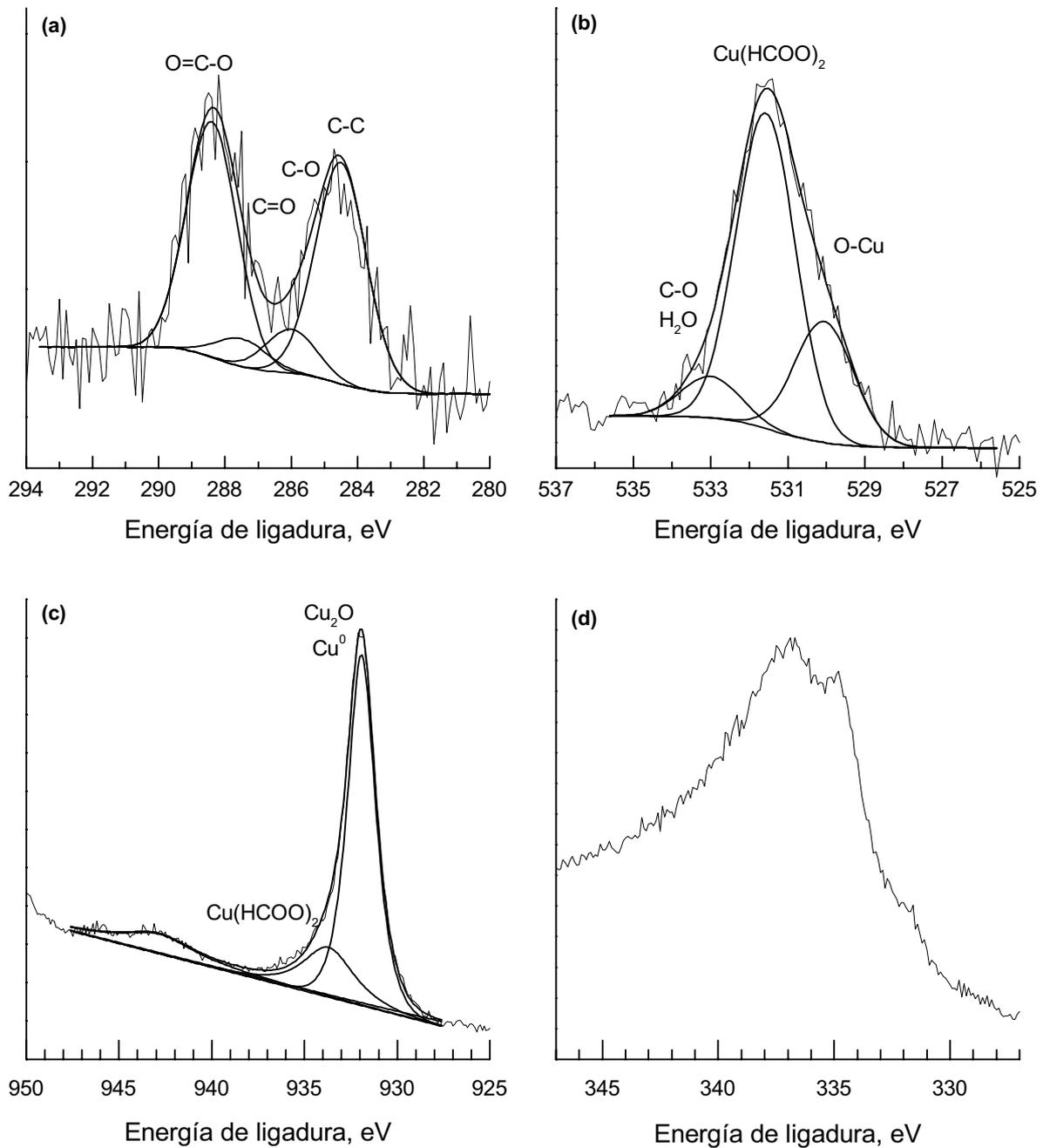


Figura 40. Espectros de XPS del formiato de cobre en polvo, tras 5 minutos de bombardeo con iones argón. Líneas del carbono 1s (a), oxígeno 1s (b), cobre 2p_{3/2} (c) y Auger LMM del cobre (d).

4.2.3 Hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$)

En la Figura 41 se muestran los espectros de XPS del hidróxido cúprico en polvo. En la misma se presentan los espectros de alta resolución correspondientes al oxígeno (a), cobre (b) y Auger LMM del cobre (c). En el espectro del oxígeno se pueden observar un pico principal a 531,3 eV y otros dos más pequeños a 529,7 y 533 eV. En el pico de cobre se observan dos picos, uno ancho a 934,1 eV y otro más pequeño y estrecho a 932,5 eV, además de los dos satélites situados a energías de ligadura más altas. Por último, en el espectro correspondiente al Auger LMM del cobre sólo se aprecia un pico ancho con un máximo a aproximadamente 337 eV.

Los resultados de XPS obtenidos tras el bombardeo del hidróxido en polvo durante 5 minutos con iones argón se muestran en la Figura 42. En el espectro del oxígeno (Figura 42a) se pueden observar las mismas componentes y a las mismas energías que en el espectro de la muestra sin bombardear, si bien ha aumentado notablemente la componente situada a 529,7 eV. En el espectro del cobre $2p_{3/2}$ (Figura 42b) el pico más importante es el pico estrecho que aparece a 932,3 eV, mientras que la componente situada a 934,2 eV y los satélites han disminuido su intensidad. El pico Auger LMM del cobre (Figura 42c) es prácticamente idéntico al anterior.

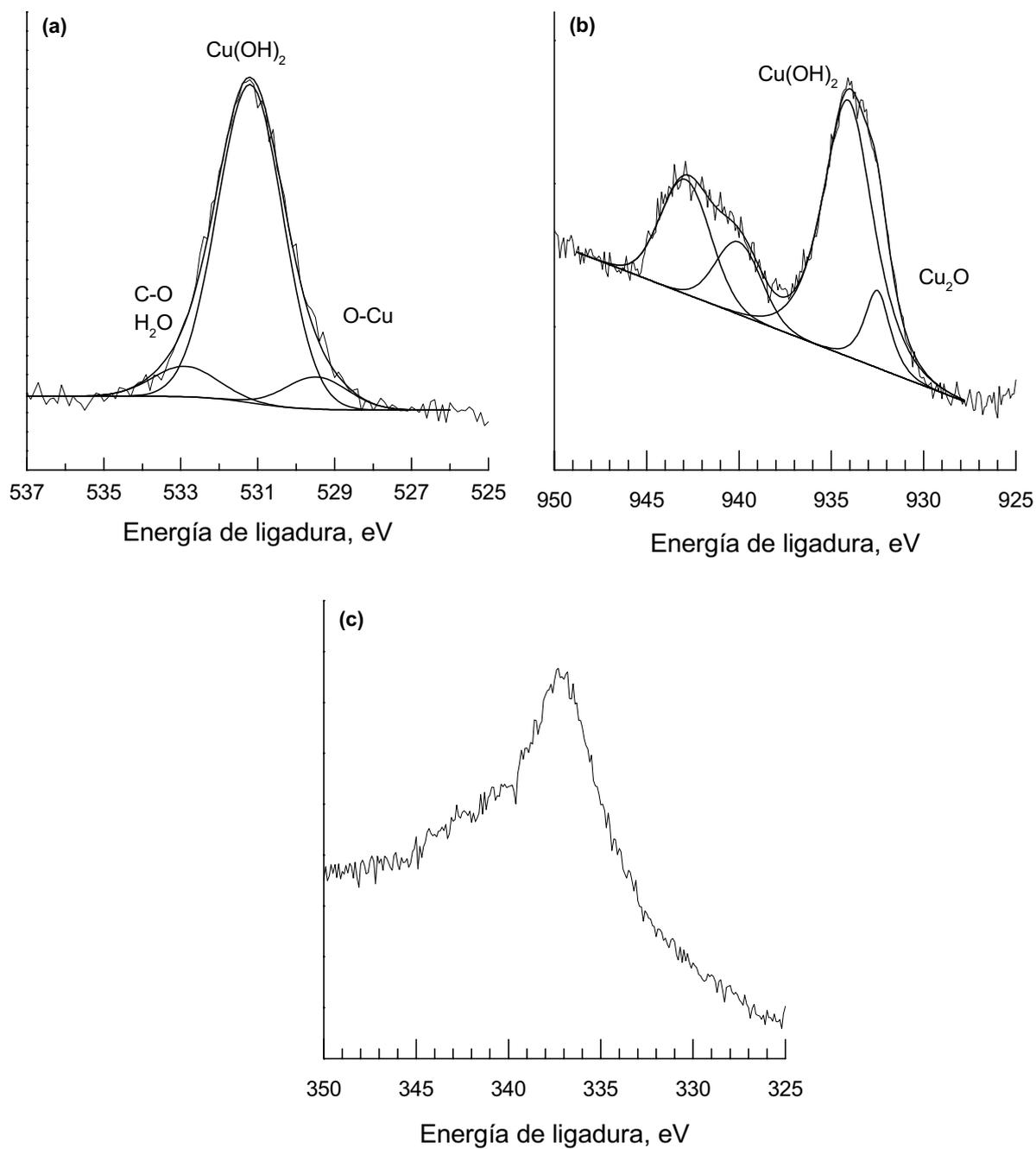


Figura 41. Espectros de XPS del hidróxido de cobre en polvo. Líneas del oxígeno 1s (a), cobre 2p_{3/2} (b) y Auger LMM del cobre (c).

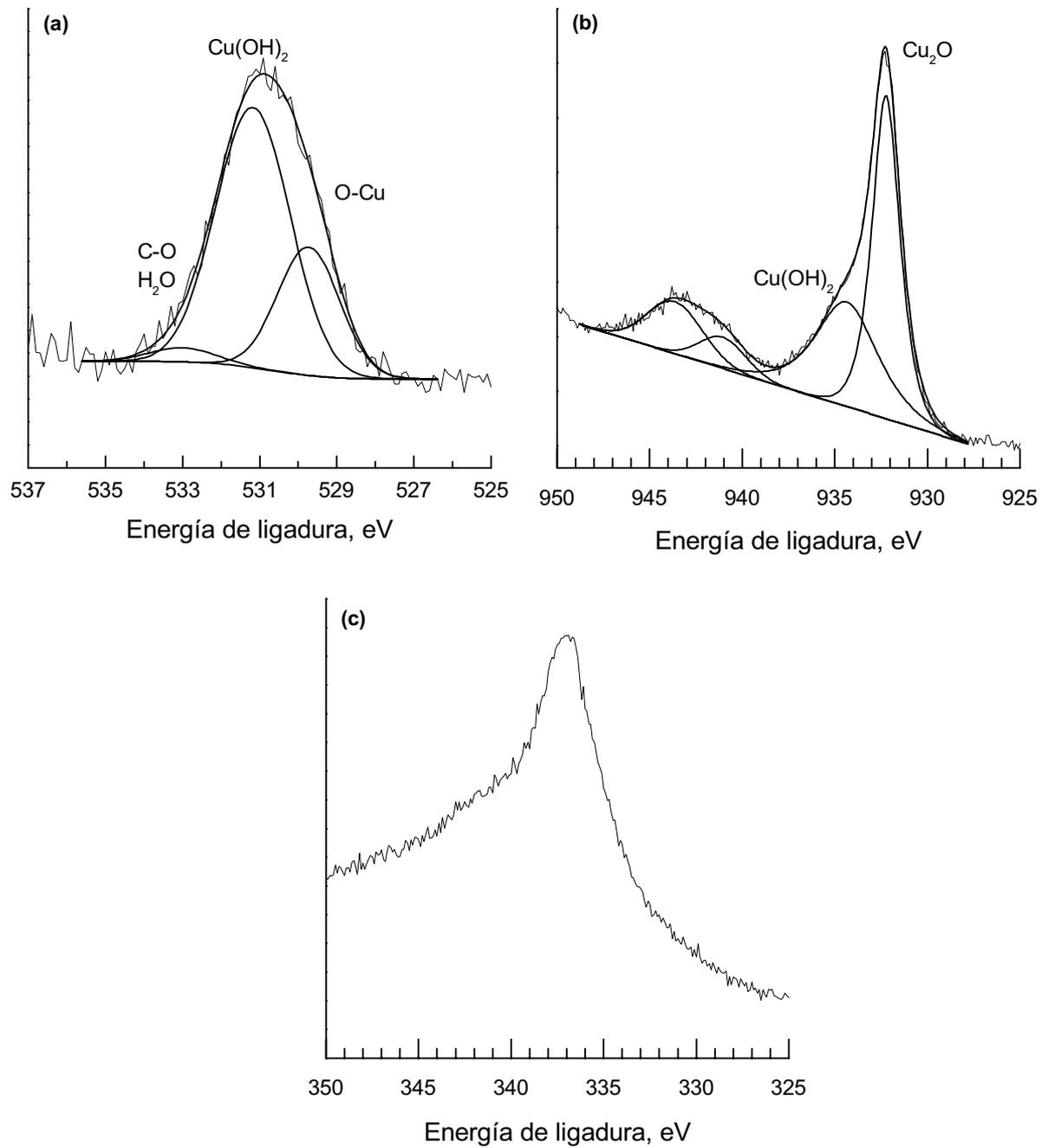


Figura 42. Espectros de XPS del hidróxido de cobre en polvo, tras 5 minutos de bombardeo con iones argón. Líneas del oxígeno 1s (a), cobre $2p_{3/2}$ (b) y Auger LMM del cobre (c).

4.3 CORROSIÓN DEL COBRE EXPUESTO A HUMEDADES RELATIVAS INFERIORES AL 100%

4.3.1 Cobre expuesto a atmósferas sin contaminar y humedades relativas del 40%, 60% y 80%

Con el objeto de disponer de una referencia para el análisis de las muestras de cobre expuestas a la contaminación por ácidos acético y fórmico, se realizó un estudio de la pátina formada sobre el cobre expuesto a atmósferas sin contaminar y al 40, 60 y 80% de humedad relativa. El estudio de las mismas se realizó por medio de la técnica XPS, dado que la pátina formada era tan delgada (unos pocos nanómetros) que impedía su análisis por medio de otras técnicas como DRX y ensayos gravimétricos. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

4.3.1.1 Aspecto visual de las muestras

La Figura 43 muestra el aspecto visual de unas muestras de cobre expuestas durante 21 días a humedades relativas del 40%, 60% y 80% en atmósferas sin contaminar con ácidos orgánicos. Como se puede observar, el aspecto de las mismas no cambia con respecto a las muestras de cobre recién lijadas, pues mantienen el brillo y el color rosa salmón característico.

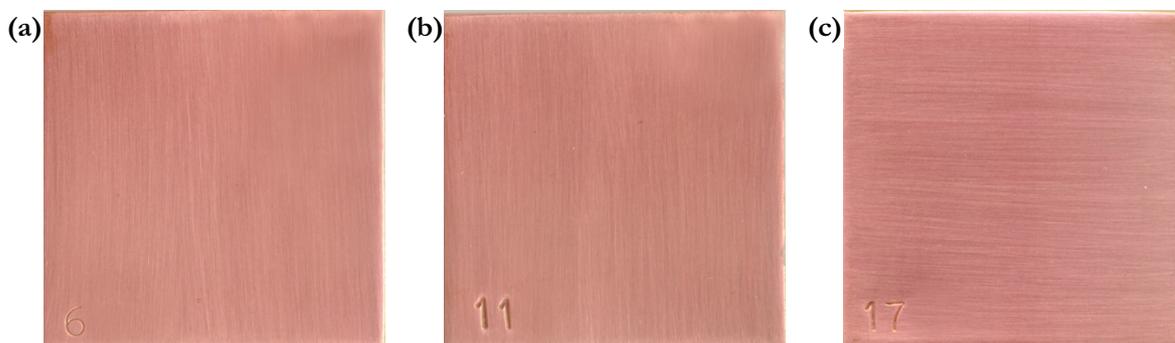


Figura 43. Aspecto visual de las muestras expuestas al 40% (a), 60% (b) y 80% (c) de humedad relativa en una atmósfera sin contaminar.

4.3.1.2 Resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Para estudiar la composición de las capas formadas sobre el cobre expuesto a atmósferas sin contaminar y distintas humedades relativas (40%, 60% y 80%) se utilizó la técnica de XPS, en combinación con el decapado con iones argón para realizar un análisis en profundidad de las mismas. El bombardeo se realizó en las condiciones definidas previamente en el capítulo de Procedimiento Experimental, con intervalos de 30 segundos, 2, 7 y 17 minutos. En todos los casos se realizó un ajuste por mínimos cuadrados de los espectros obtenidos tras el bombardeo, y se calcularon las áreas correspondientes a cada componente. A continuación se presentan los resultados que se obtuvieron del análisis de las muestras tras 21 días de exposición. Sólo se presentan los espectros obtenidos de las muestras originales y tras 7 minutos de bombardeo, siendo el ajuste de los otros espectros similar a estos.

En la Figura 44 se muestran los espectros de alta resolución de XPS obtenidos de una muestra de cobre expuesta al 40% de HR en una atmósfera sin contaminar. En la misma se muestran los espectros del oxígeno (a), cobre (b) y Auger LMM del cobre. En el espectro del oxígeno se distinguen tres componentes, la principal a 531,4 eV, otra a 529,9 eV y una tercera más pequeña a 533 eV. En el espectro del cobre la principal característica es el estrecho pico definido a 932,2 eV. En el lado de energías de ligadura más altas aparece otro pico, ancho y poco intenso, a 934,2 eV, y dos pequeños satélites. En el pico del Auger LMM del cobre, se puede distinguir la presencia de dos componentes, con máximos a 335 y 336,7 eV.

Los resultados obtenidos tras 7 minutos de bombardeo de la muestra anterior con iones argón se muestran en la Figura 45. En ella se muestran los espectros de alta resolución de XPS del oxígeno (a), cobre (b) y Auger LMM del cobre. El espectro del oxígeno es muy similar al de la figura anterior, si bien el pico situado a energías más bajas ha incrementado su área. En el pico del cobre las diferencias son mayores. El pico estrecho situado a 932,3 eV se mantiene, pero el otro pico situado a 934,3 eV prácticamente ha desaparecido, al igual que los satélites. El espectro del Auger LMM del cobre resulta totalmente distinto al anterior. Tras el bombardeo se define una estructura fina con un pico principal muy estrecho situado a 335 eV.

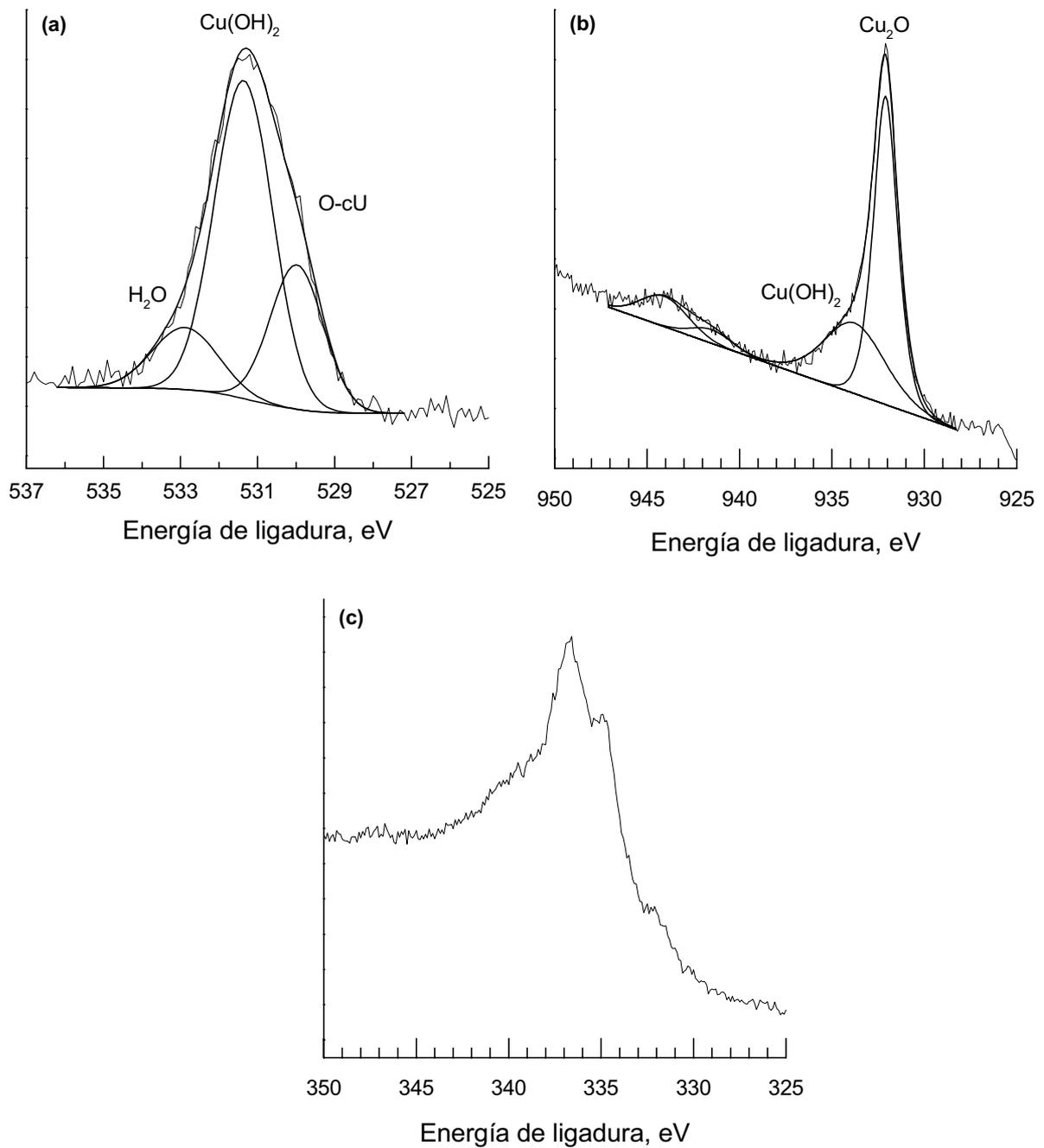


Figura 44. Espectros de XPS de una muestra de cobre expuesta al 40% HR en una atmósfera sin contaminar. Líneas del oxígeno 1s (a), cobre 2p_{3/2} (b) y Auger LMM del cobre (c).

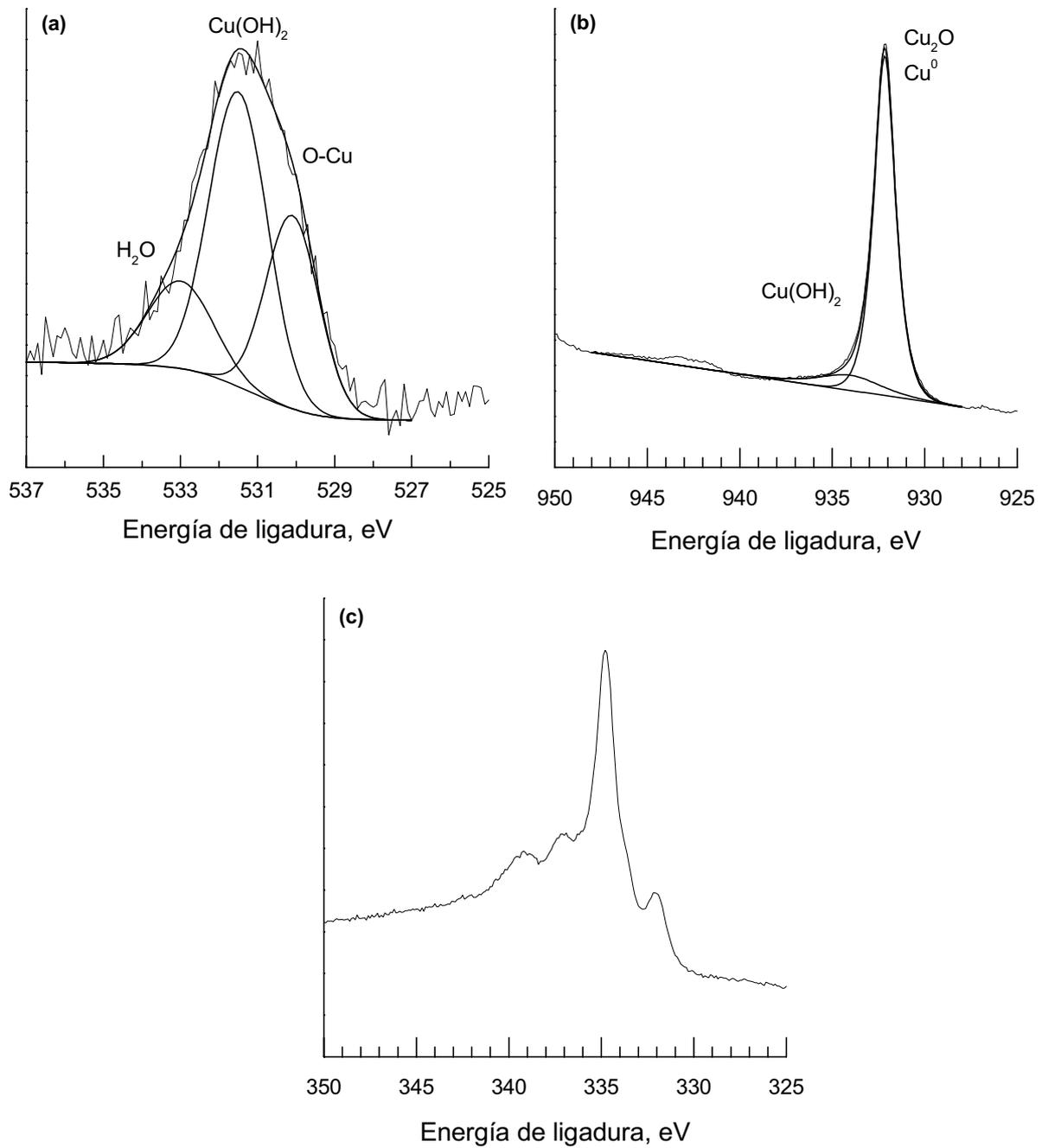


Figura 45. Espectros de XPS de una muestra de cobre expuesta al 40% HR en una atmósfera sin contaminar, tras 7 minutos de bombardeo con iones argón. Líneas del oxígeno 1s (a), cobre $2p_{3/2}$ (b) y Auger LMM del cobre (c).

En la Figura 46 se muestran los espectros del oxígeno (a), cobre (b) y Auger LMM del cobre (c) obtenidos del análisis de una muestra expuesta al 60% de humedad relativa. Las posiciones de los picos son muy similares a la muestra anterior, si bien se pueden observar algunas diferencias en el tamaño de los mismos. En el espectro del oxígeno aparecen de nuevo los tres picos a 533, 531,4 y 529,9 eV, si bien este último es de un tamaño menor que en la muestra anterior. En el espectro del cobre también aparecen las mismas componentes, pero el pico situado a 932,3 ha disminuido ligeramente de tamaño en favor del pico situado a 934,1 eV. En el espectro del Auger LMM aparecen los dos picos a 335 y 336,8 eV.

Los resultados obtenidos tras el bombardeo de 7 minutos de la muestra anterior (60% de HR) se muestran en la Figura 47. En el espectro del oxígeno (Figura 47a) se observa un decrecimiento del pico situado a 531,4 eV, y un aumento relativo de las otras dos componentes. En el pico del cobre (Figura 47b) ocurre, como en el caso de la muestra expuesta al 40% de HR, una drástica disminución del pico situado a 934,2 eV y de los satélites. Finalmente, el pico Auger LMM del cobre (Figura 47c) presenta una forma similar a la de la muestra del 40% de HR tras el bombardeo, con un máximo a 334,8 eV.

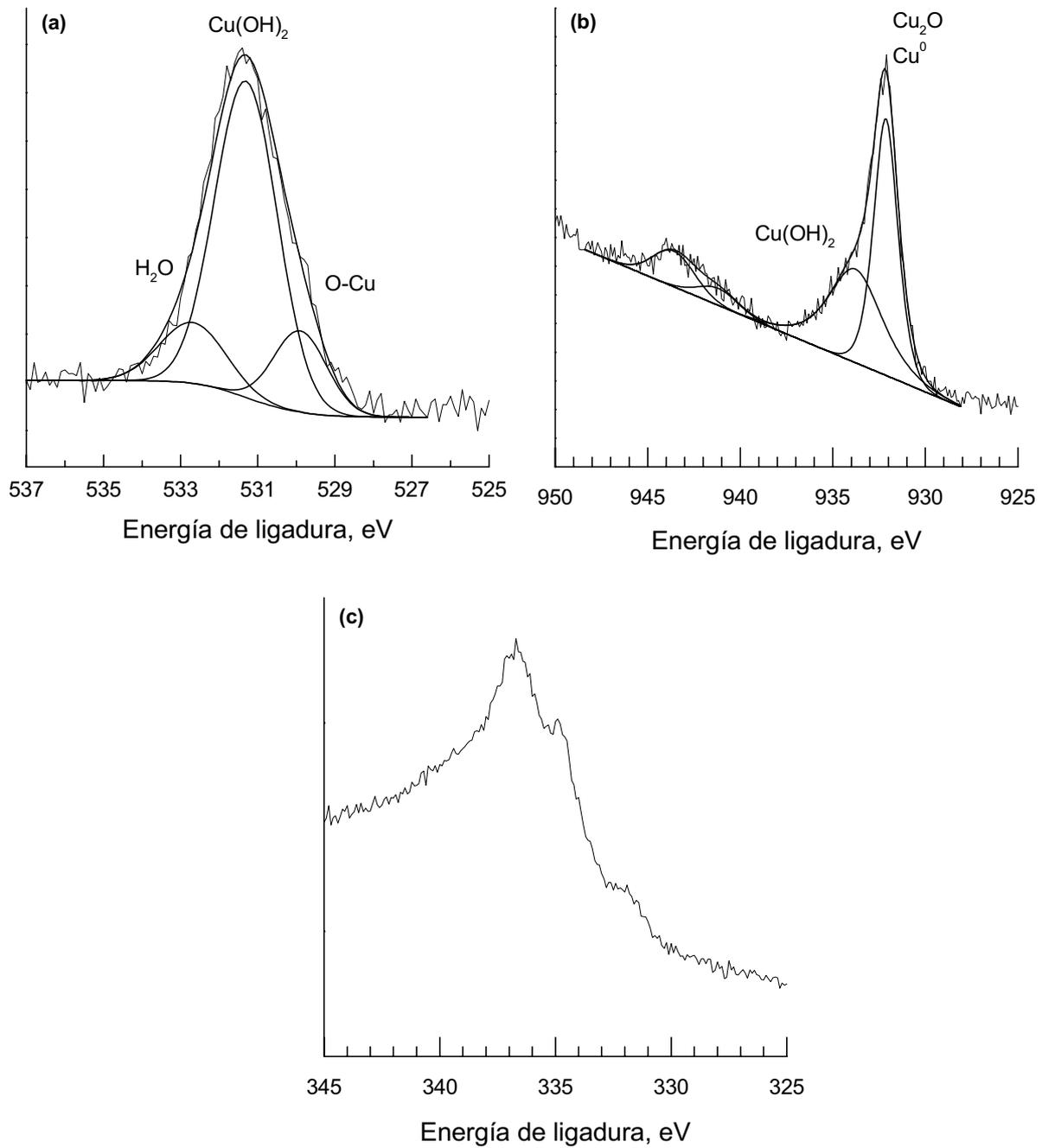


Figura 46. Espectros de XPS de una muestra de cobre expuesta al 60% HR en una atmósfera sin contaminar. Líneas del oxígeno 1s (a), cobre $2p_{3/2}$ (b) y Auger LMM del cobre (c).

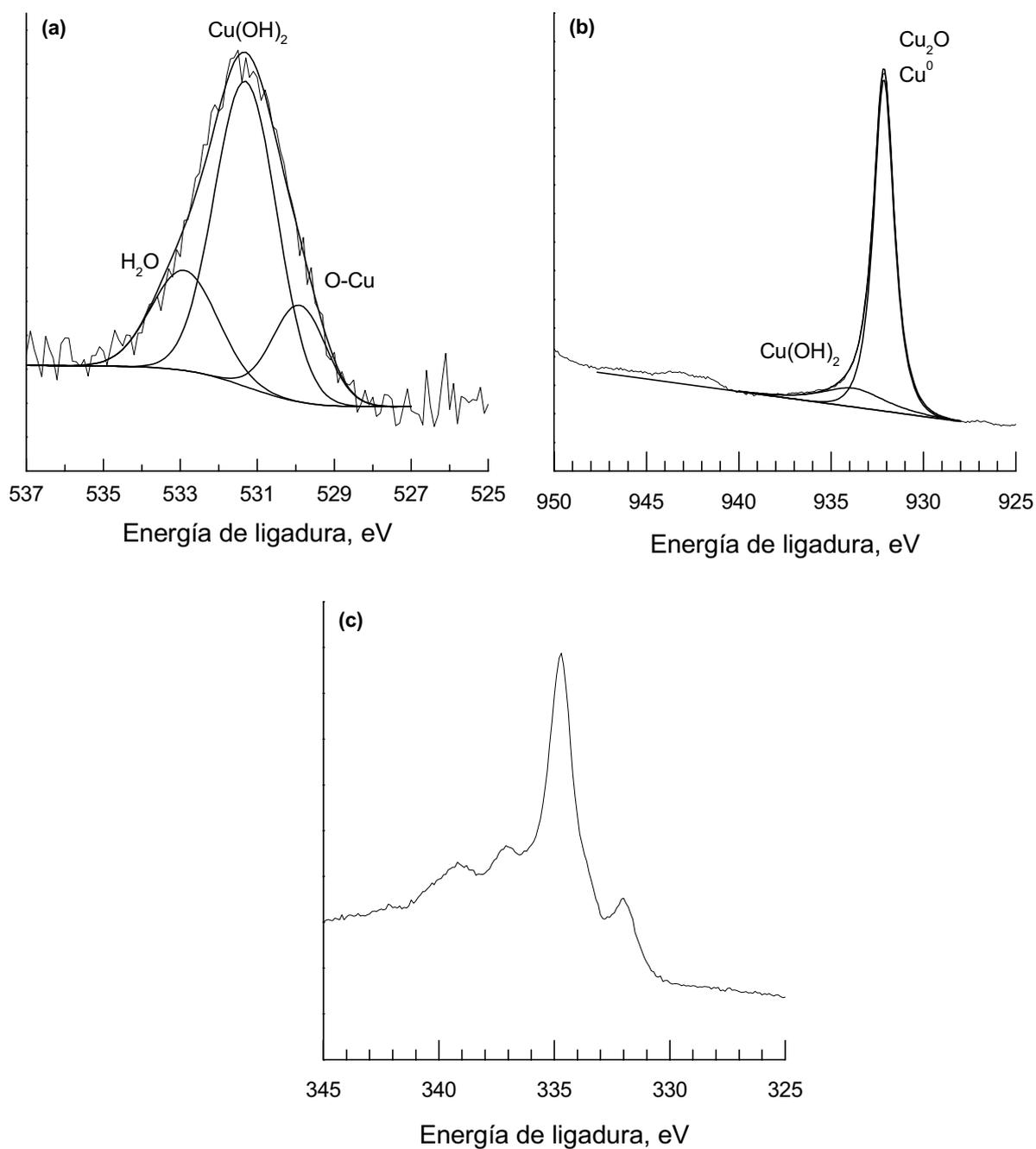


Figura 47. Espectros de XPS de una muestra de cobre expuesta al 60% HR en una atmósfera sin contaminar, tras 7 minutos de bombardeo con iones argón. Líneas del oxígeno 1s (a), cobre 2p_{3/2} (b) y Auger LMM del cobre (c).

Los espectros correspondientes a una muestra expuesta al 80% de HR, mostrados en la Figura 48, presentan características diferentes a los de las muestras previas (40 y 60% de HR). En el espectro del oxígeno (Figura 48a) de nuevo aparecen los mismos picos, a 533,0, 530,0 y 531,5 eV. Sin embargo, la importancia de este último es mucho mayor que en los casos anteriores. En el espectro del cobre (Figura 48b), el pico ancho situado a 934,2 eV es la componente principal (junto con los satélites asociados a éste), mientras que el pico situado a 932,3 eV es mucho menor que en los casos anteriores. El Auger LMM del cobre (Figura 48c) tiene una forma ancha con un sólo máximo a 337 eV.

Tras los 7 minutos de bombardeo con argón (Figura 49) los espectros obtenidos son más similares a los casos anteriores. En el espectro del oxígeno han disminuido drásticamente la componente a 531,5 eV, al igual que la situada a 533 eV y en menor medida la situada a 530,0 eV. En el pico del cobre, de nuevo ha disminuido la componente situada a 934,2 eV y ha aumentado la situada a 932,3 eV. En este caso, el cambio en este espectro es mucho más importante que en las muestras previas, comparado con el espectro de la muestra sin bombardear. Por último, el Auger LMM de cobre es similar a las muestras bombardeadas anteriores (máximo a 335 eV).

Una vez ajustados todos los picos se obtuvieron las áreas correspondientes a los distintos picos y por medio de los factores de sensibilidad correspondientes se obtuvo el porcentaje de los distintos compuestos que forman la pátina. En la Figura 50 se muestra la evolución del porcentaje de los componentes de la pátina en función del tiempo de bombardeo, para las muestras expuestas al 40% (a), 60% (b) y 80% de humedad relativa (c).

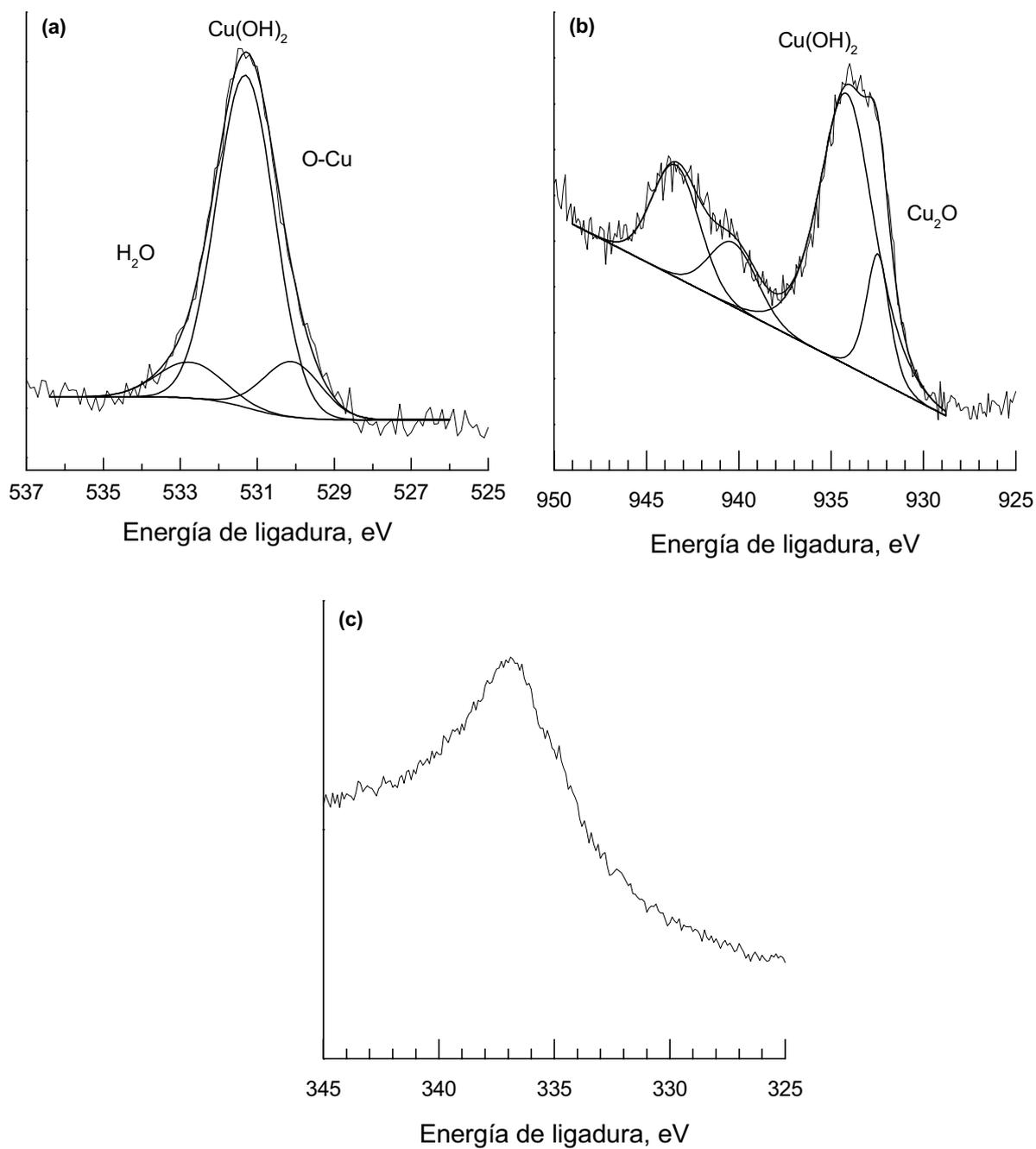


Figura 48. Espectros de XPS de una muestra de cobre expuesta al 80% HR en una atmósfera sin contaminar. Líneas del oxígeno 1s (a), cobre $2p_{3/2}$ (b) y Auger LMM del cobre (c).

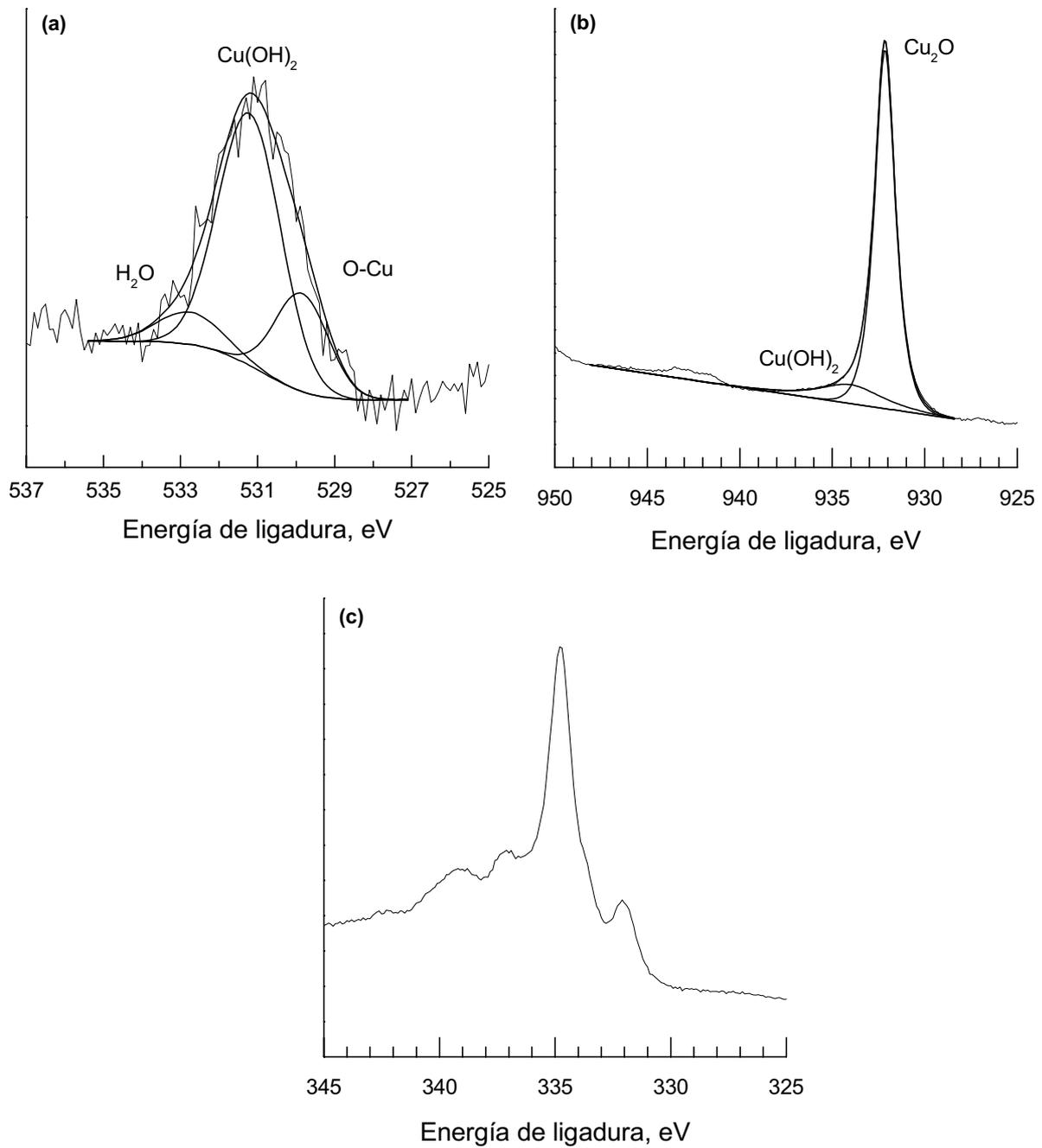


Figura 49. Espectros de XPS de una muestra de cobre expuesta al 80% HR en una atmósfera sin contaminar, tras 7 minutos de bombardeo con iones argón. Líneas del oxígeno 1s (a), cobre $2p_{3/2}$ (b) y Auger LMM del cobre (c).

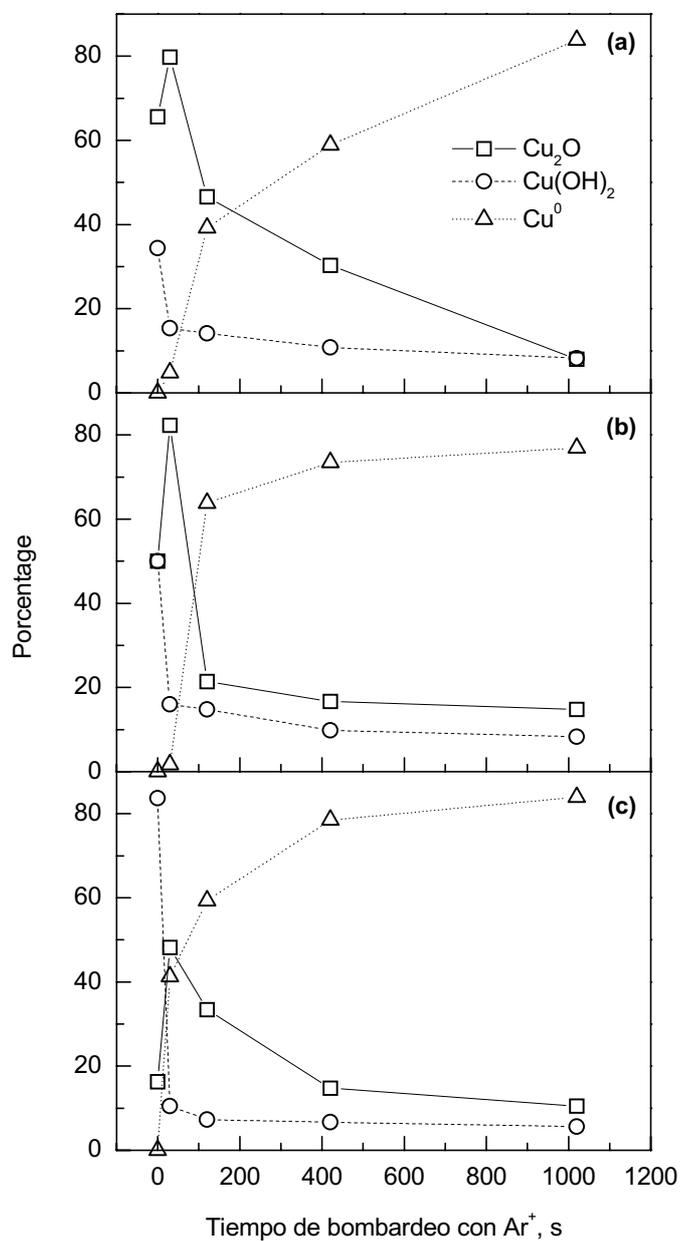


Figura 50. Evolución de los componentes de la pátina obtenidos por XPS en función del tiempo de bombardeo con iones argón. Muestras expuestas al 40% (a), 60% (b) y 80%(c) de humedad relativa en una atmósfera sin contaminar.

4.3.2 Cobre expuesto a vapores de ácido acético y humedades relativas del 40% y 80%

4.3.2.1 Aspecto visual de las muestras

En la Figura 51 se presenta el aspecto visual de unas muestras de cobre expuestas a 10, 100 y 300 ppm de vapores de ácido acético y a HR del 40% durante 21 días. Se observa que todas las muestras se han oscurecido de manera notable con respecto al cobre sin exponer (Figura 43). Se puede observar como a medida que aumenta la contaminación las muestras adquieren un color pardo más oscuro y mate. En la muestra expuesta a 300 ppm de ácido acético se observan productos de corrosión de color verde en los bordes de la muestra.

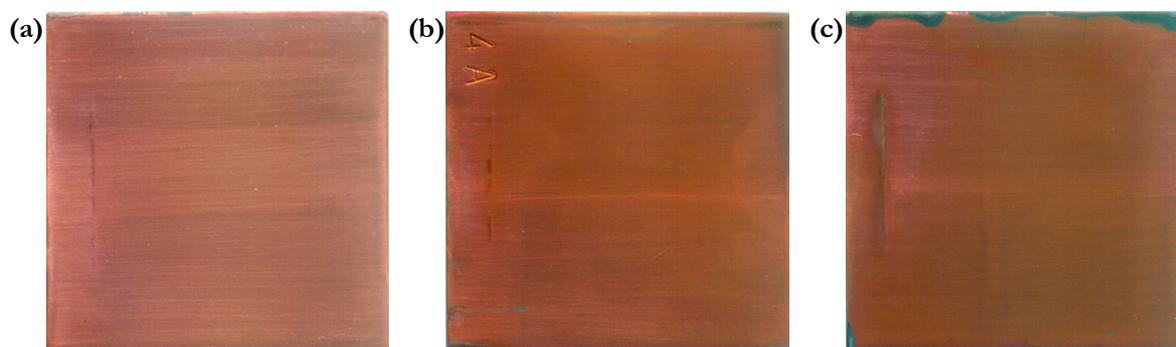


Figura 51. Aspecto visual de las muestras expuestas al 10 ppm (a), 100 ppm (b) y 300ppm (c) de vapores de ácido acético y 40% HR durante 21 días.

La Figura 52 muestra el aspecto de unas muestras de cobre expuestas a 10, 100 y 300 ppm de vapores de ácido acético y a HR del 80% durante 21 días. La muestra expuesta a 10 ppm sólo presenta una leve pérdida de brillo, pero sin un oscurecimiento aparente. En la muestra expuesta a 100 ppm, sin embargo, el oscurecimiento es importante, y la muestra tiene un color naranja oscuro con una

veladura verdosa irregular. Finalmente, la muestra expuesta a 300 ppm está completamente cubierta de productos de corrosión de un color verde esmeralda mate y regular.

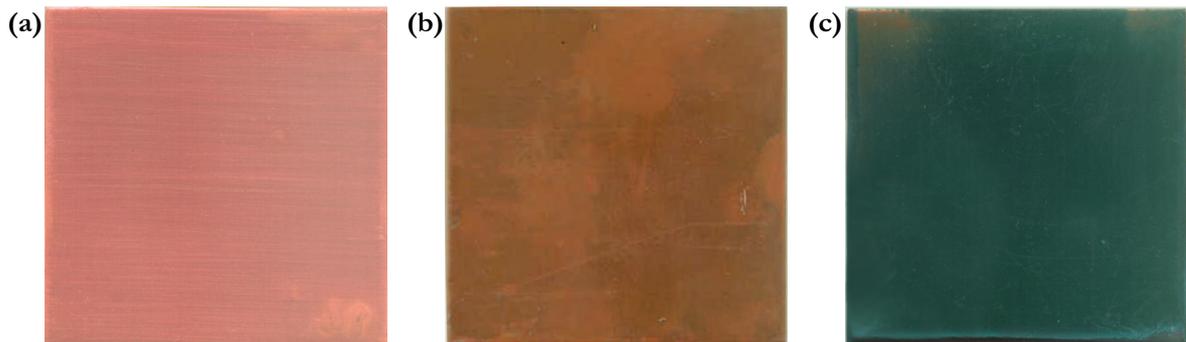


Figura 52. Aspecto visual de las muestras expuestas al 10 ppm (a), 100 ppm (b) y 300ppm (c) de vapores de ácido acético y 80% HR durante 21 días.

4.3.2.2 Velocidad de corrosión determinada mediante ensayos gravimétricos

La Figura 53 muestra los resultados de velocidad de corrosión obtenidos gravimétricamente, expresada en mdd (mg/dm^2 día), para el cobre expuesto a la acción de vapores de ácido acético durante 21 días, y a humedades relativas del 40 y 80%. La velocidad de corrosión está entre 0,08 y 0,17 mdd para las muestras expuestas a HR del 40%, y entre 0,11 y 6,53 mdd para las muestras expuestas a HR del 80%.

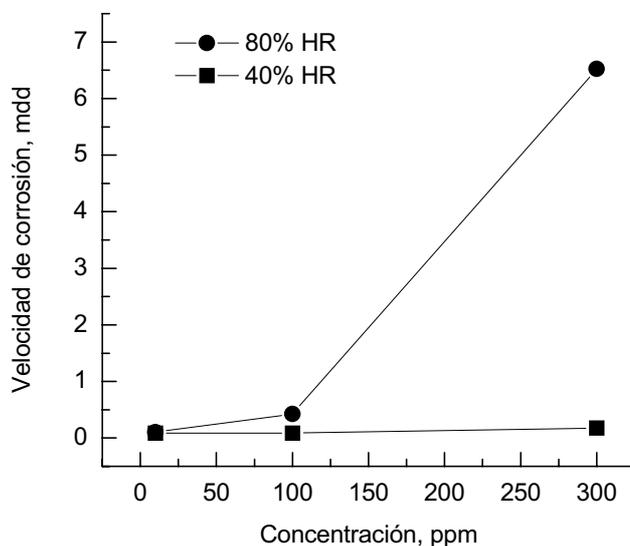


Figura 53. Velocidad de corrosión, determinada gravimétricamente, de las muestras de cobre expuestas a 10, 100 y 300 ppm de vapores de ácido acético y 40% y 80% HR durante 21 días.

4.3.2.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En la Figura 54 se muestran los espectros de XPS de una muestra de cobre expuesta a 10 ppm de ácido acético y a una humedad relativa del 40% durante 21 días. En la misma se muestran los espectros de alta resolución del carbono (a), oxígeno (b), cobre (c) y Auger LMM del cobre (d). En el espectro del carbono (Figura 54a) se observan cuatro componentes: la primera, situada a 284,6 eV y la segunda situada a 286,1 eV son las más importantes. La tercera componente, situada a 287,6 eV y la cuarta, situada a 288,4 eV, son de un tamaño mucho menor. En la Figura 54b, correspondiente al oxígeno, se aprecia un gran pico situado a 531,5 eV, un segundo pico a aproximadamente 533,0 eV y un pequeño pico situado a 529,8

eV. En la Figura 54c, correspondiente al espectro del cobre, se observan dos componentes: la más importante situada a 934,4 eV y otra menor a 932,4 eV; los otros dos picos que aparecen son los satélites característicos del cobre en estado de oxidación Cu(II). Finalmente, en la Figura 54d se muestra el pico Auger LMM del cobre, ancho y con el máximo a aproximadamente 337,5 eV.

Los espectros de XPS correspondientes a una muestra expuesta a 100 ppm de ácido acético y una humedad relativa del 40% durante 21 días se muestran en la Figura 55. En la misma se presentan los espectros de alta resolución correspondientes al carbono (a), oxígeno (b), cobre (c) y Auger LMM del cobre (d). En el espectro del carbono (Figura 55a) se pueden observar un pico principal a 284,6 eV, un pico pequeño a 286,1 eV, y un tercer pico a 288,4 eV. En el espectro del oxígeno (Figura 55b) se pueden distinguir un pico situado a 531,5 eV, un hombro importante a 529,8 eV y un hombro pequeño situado a 533,0 eV. En el pico del cobre (Figura 55c), además de los dos satélites característicos del Cu(II), se pueden distinguir dos componentes: la más importante está situada a 933,9 eV y la menor a 932,4 eV. Finalmente, la Figura 55d muestra el pico Auger LMM del cobre, con un máximo situado a 337,5 eV.

La Figura 56 muestra los espectros de XPS del carbono (a), oxígeno (b), cobre (c) y Auger LMM del cobre (d) correspondientes a una muestra de cobre expuesta a 300 ppm de ácido acético y una humedad relativa del 40% durante 21 días. En el espectro del carbono (Figura 56a) se observan sólo tres componentes: a 284,6 eV, 286,1 eV y 288,4 eV. El espectro del oxígeno (Figura 56b) presenta un pico principal a 531,5 eV y dos pequeños hombros a 533,0 y 529,6 eV. En el espectro del cobre (Figura 56c) se pueden observar un pico principal a 934,1 eV y uno menor y más estrecho a 932,4 eV, además de los dos satélites. El espectro del Auger LMM del cobre (Figura 56d) presenta un máximo a 337,5 eV.

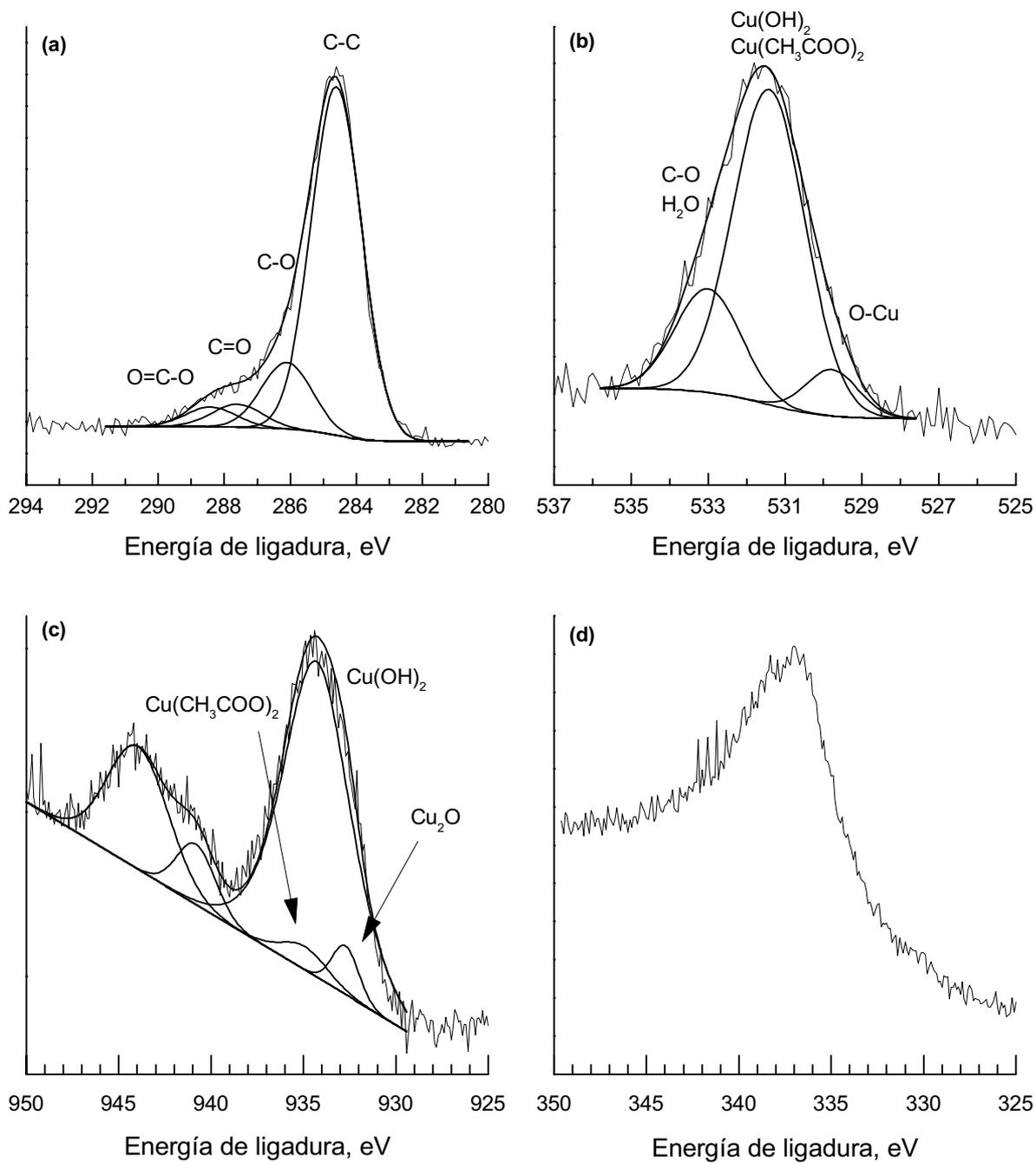


Figura 54. Espectros de XPS de una muestra de cobre expuesta a 10 ppm de vapores de ácido acético y 40% HR durante 21 días. Líneas del carbono 1s (a), oxígeno 1s (b), cobre 2p_{3/2} (c) y Auger LMM del cobre (d).

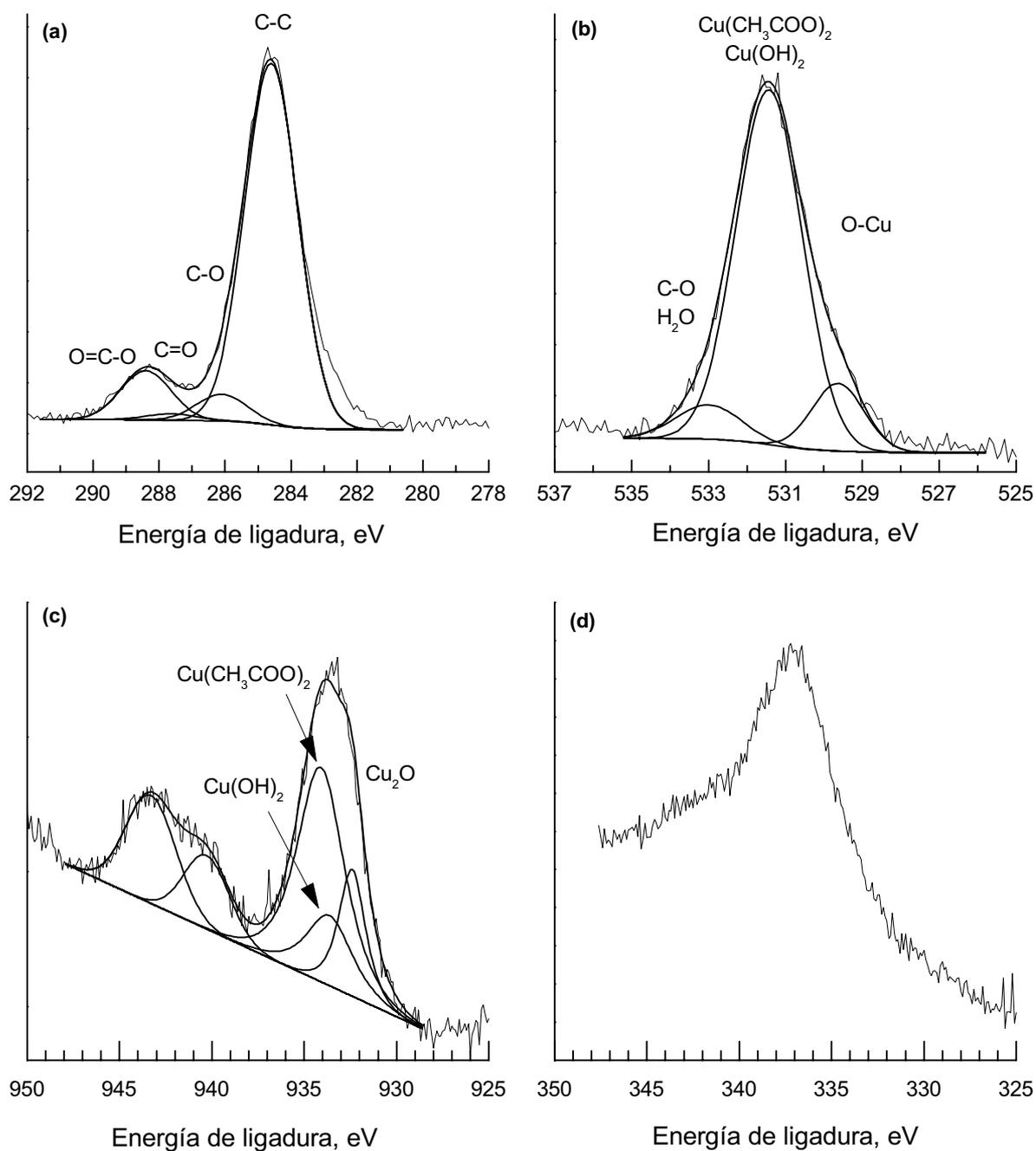


Figura 55. Espectros de XPS de una muestra de cobre expuesta a 100 ppm de vapores de ácido acético y 40% HR durante 21 días. Líneas del carbono 1s (a), oxígeno 1s (b), cobre 2p_{3/2} (c) y Auger LMM del cobre (d).

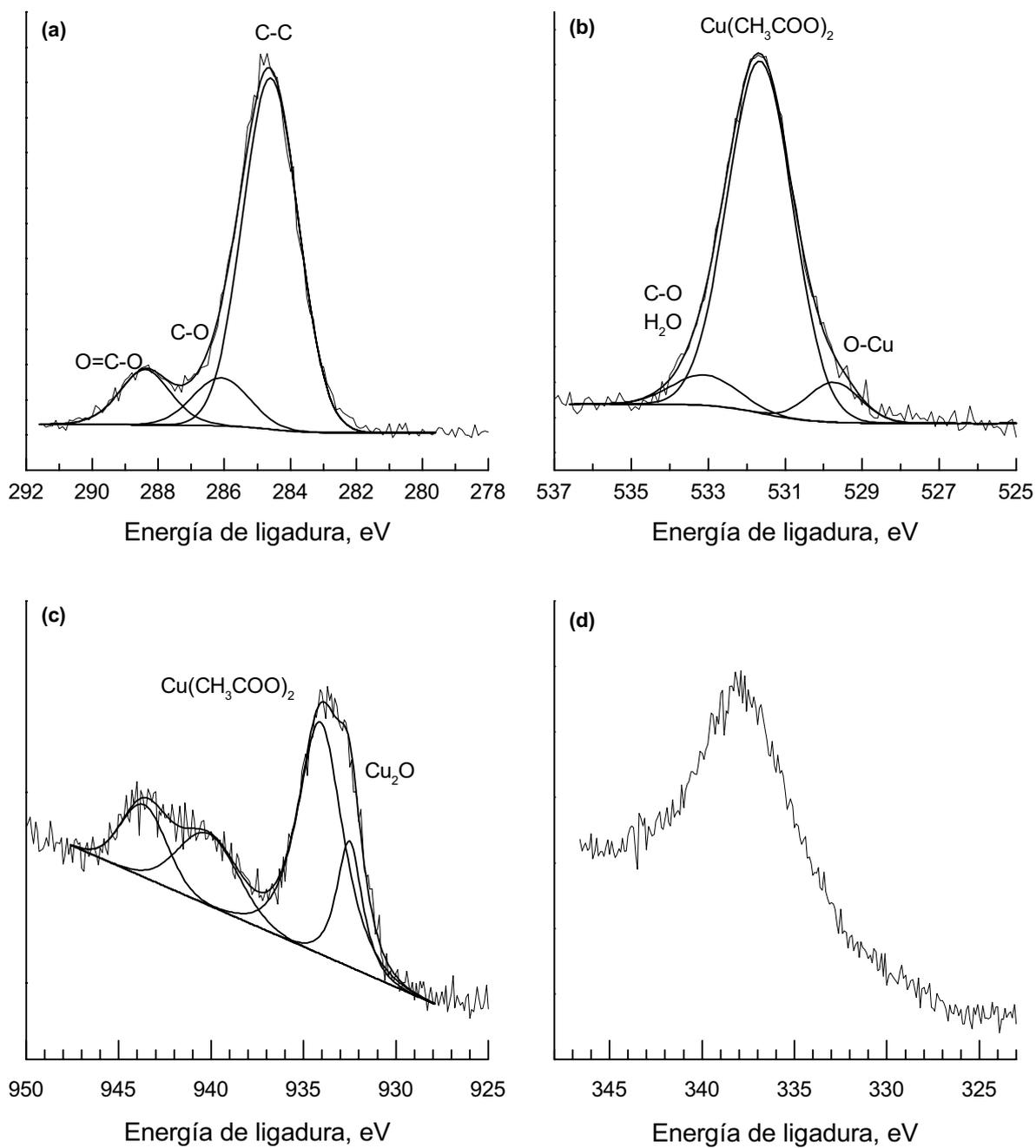


Figura 56. Espectros de XPS de una muestra de cobre expuesta a 300 ppm de vapores de ácido acético y 40% HR durante 21 días. Líneas del carbono 1s (a), oxígeno 1s (b), cobre 2p_{3/2} (c) y Auger LMM del cobre (d).

En la Figura 57 se muestran los espectros de XPS de una muestra de cobre expuesta a 10 ppm de ácido acético y a una humedad relativa del 80% durante 21 días. En la misma se muestran los espectros de alta resolución del carbono (a), oxígeno (b), cobre (c) y Auger del cobre (d). En el espectro del carbono (Figura 57a) se observan cuatro componentes: la primera, situada a 284,6 eV, la segunda situada a 286,1 eV, la tercera a 287,6 eV y una cuarta muy pequeña a 288,4 eV. En la Figura 57b, correspondiente al oxígeno, se aprecian tres componentes: a 531,5 eV la más importante y dos pequeñas a 529,7 eV y 533,0 eV. En el espectro del cobre (Figura 57c), se observan tres componentes: la más importante está situada a 932,4 eV y a energías más altas aparecen otras dos más anchas, a 933,9 y a 934,3 eV. Los otros dos picos que aparecen a 940,4 y 943,5 eV son los satélites característicos del cobre en estado de oxidación Cu(II). Finalmente, en la Figura 57d se muestra el pico Auger LMM del cobre, ancho y con el máximo a aproximadamente 337,5 eV.

En la Figura 58 se muestran los espectros XPS del carbono (a), oxígeno (b), cobre (c) y el Auger LMM del cobre (d) correspondientes a una muestra de cobre expuesta a 100 ppm de ácido acético y una humedad relativa del 80% durante 21 días. Como se puede observar en todos los espectros, especialmente en los del oxígeno y cobre, en la zona de energías más bajas de los picos aparece un gran ensanchamiento debido a fenómenos de carga diferencial. Estos fenómenos provocan un desdoblamiento de los picos y un solapamiento entre las componentes correspondientes a zonas cargadas (desplazadas) y componentes correspondientes a zonas no cargadas (no desplazadas) que hace difícil la diferenciación de especies químicas. Por ello, en estos espectros no se ha podido realizar el ajuste de picos.

Los espectros de XPS correspondientes a una muestra expuesta a 300 ppm de ácido acético y una humedad relativa del 80% durante 21 días se muestran en la Figura 59. En la misma se presentan los espectros correspondientes al carbono (a), oxígeno (b), cobre (c) y Auger LMM del cobre (d). En el espectro del carbono se pueden observar un pico principal a 284,6 eV, un pequeño hombro a 286,1 eV, y un pico importante a 288,4 eV. El espectro del oxígeno (Figura 59b) está constituido casi totalmente por un pico situado a 531,4 eV, con dos pequeños hombros a 529,2 eV y 533,0 eV. El pico del cobre (Figura 59c) resulta más complejo que los anteriores. Además de los dos satélites característicos del Cu(II), se pueden distinguir tres componentes: la más importante está situada a 934,2 eV, pero además aparece un pico ancho a 933,7 eV y otro estrecho a 932,5 eV. Finalmente, la Figura 59d muestra el espectro del Auger LMM del cobre con un pico ancho definido aproximadamente a 337,5 eV.

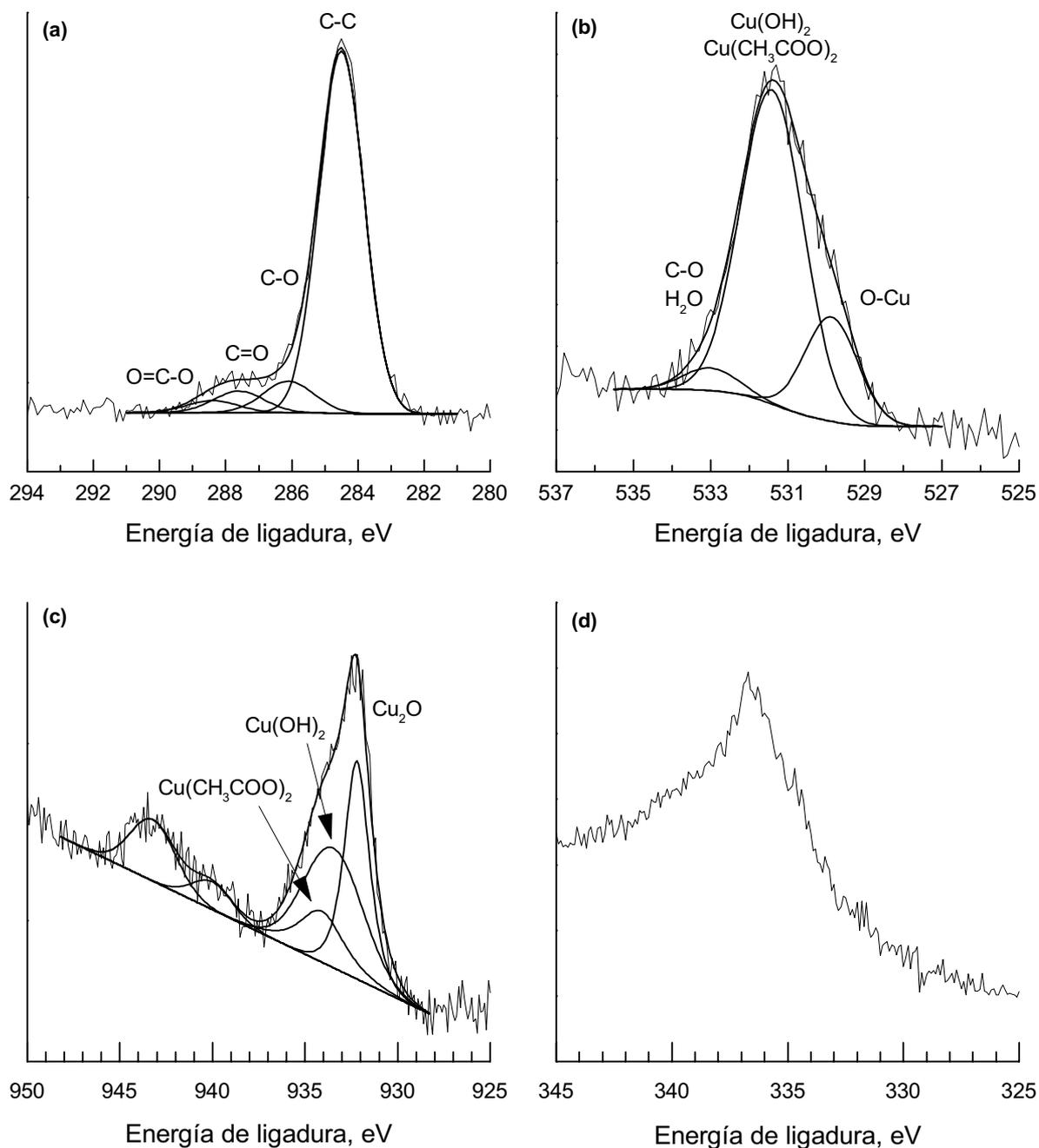


Figura 57. Espectros de XPS de una muestra de cobre expuesta a 10 ppm de vapores de ácido acético y 80% HR durante 21 días. Líneas del carbono $1s$ (a), oxígeno $1s$ (b), cobre $2p_{3/2}$ (c) y Auger LMM del cobre (d).

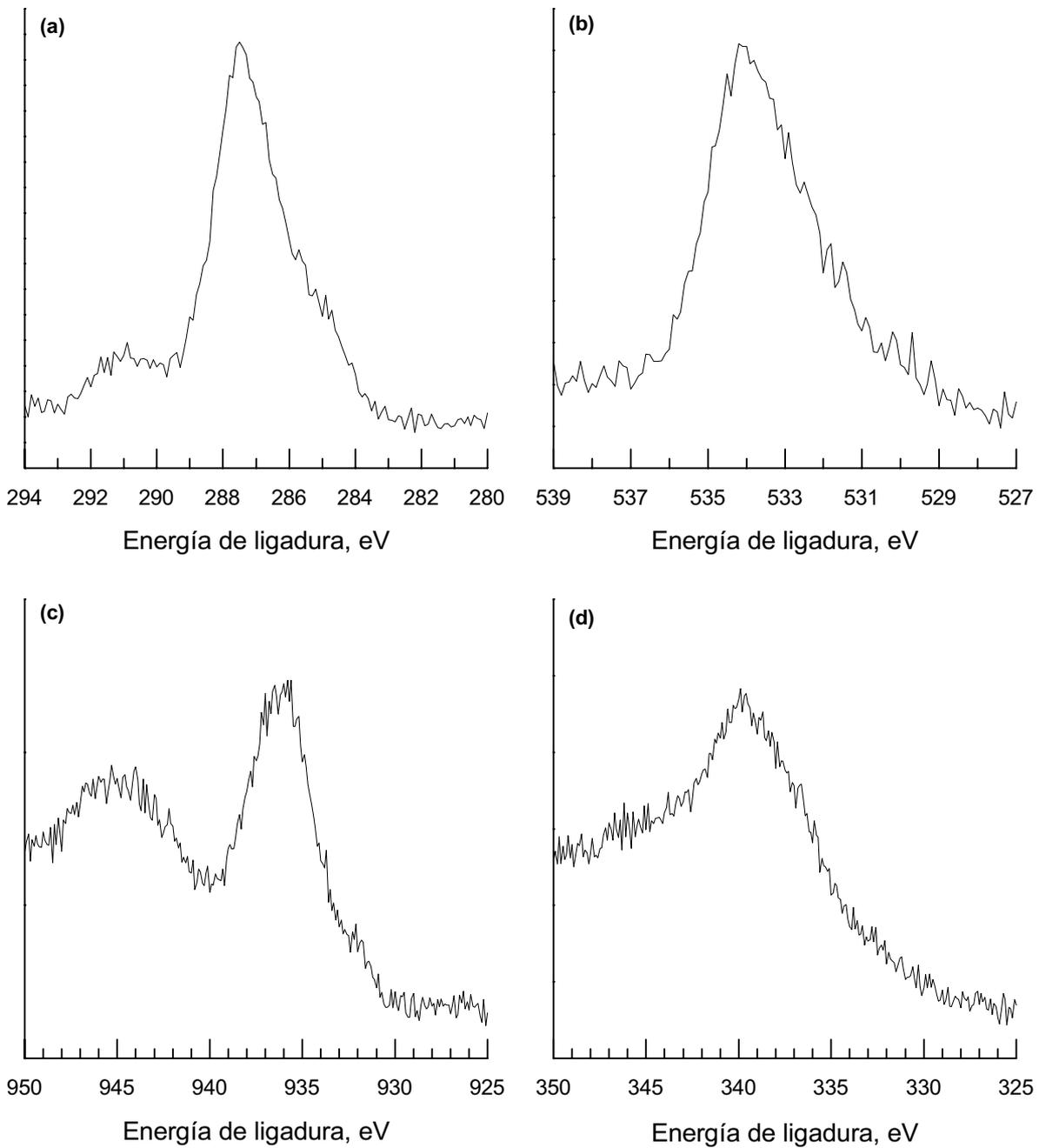


Figura 58. Espectros de XPS de una muestra de cobre expuesta a 100 ppm de vapores de ácido acético y 80% HR durante 21 días. Líneas del carbono 1s (a), oxígeno 1s (b), cobre 2p_{3/2} (c) y Auger LMM del cobre (d).

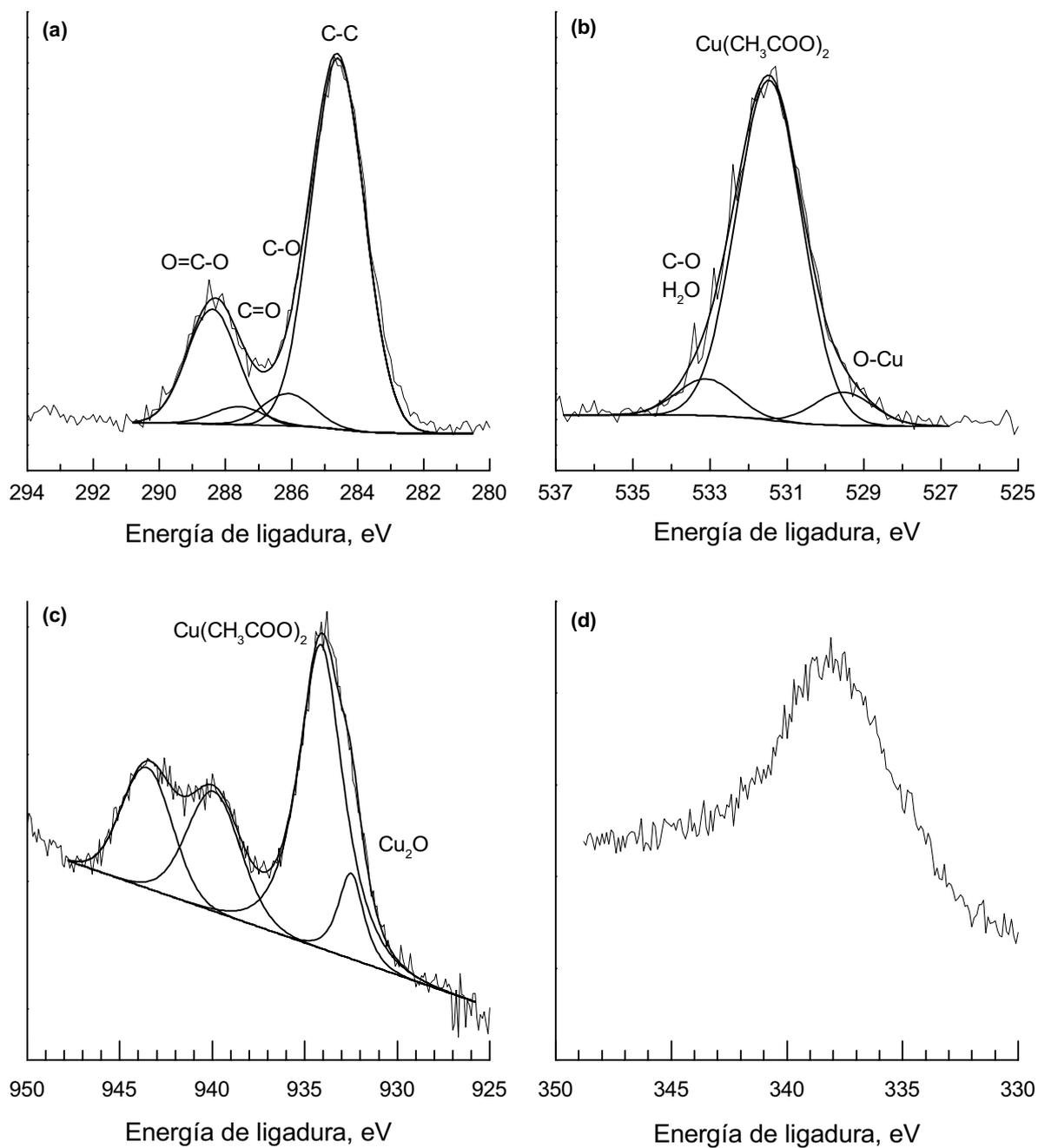


Figura 59. Espectros de XPS de una muestra de cobre expuesta a 300 ppm de vapores de ácido acético y 80% HR durante 21 días. Líneas del carbono $1s$ (a), oxígeno $1s$ (b), cobre $2p_{3/2}$ (c) y Auger LMM del cobre (d).

4.3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis por energías dispersivas de rayos X (EDAX)

La Figura 60 presenta dos micrografías obtenidas por MEB de una muestra de cobre expuesta a 10 ppm de ácido acético y a HR del 40% durante 21 días. En la Figura 60a se puede observar como la superficie de la muestra aparece prácticamente limpia, con sólo unas pequeñas manchas oscuras. En la Figura 60b se muestra una ampliación de una de estas manchas.

La Figura 61 presenta el espectro obtenido por EDAX de la muestra anterior (Figura 60). En él sólo se observan los picos correspondientes al cobre. Los espectros obtenidos del resto de las muestras, tanto las expuestas a ácido acético como fórmico, son similares a este y por ello se decidió no incluirlas en la presente Memoria.

En la Figura 62 se muestra el aspecto por MEB de una muestra de cobre expuesta a 100 ppm de ácido acético y HR del 40% durante 21 días. En la Figura 62a se puede observar como se ha empezado a desarrollar la corrosión en zonas localizadas. La Figura 62b muestra la ampliación de una zona de los productos de corrosión.

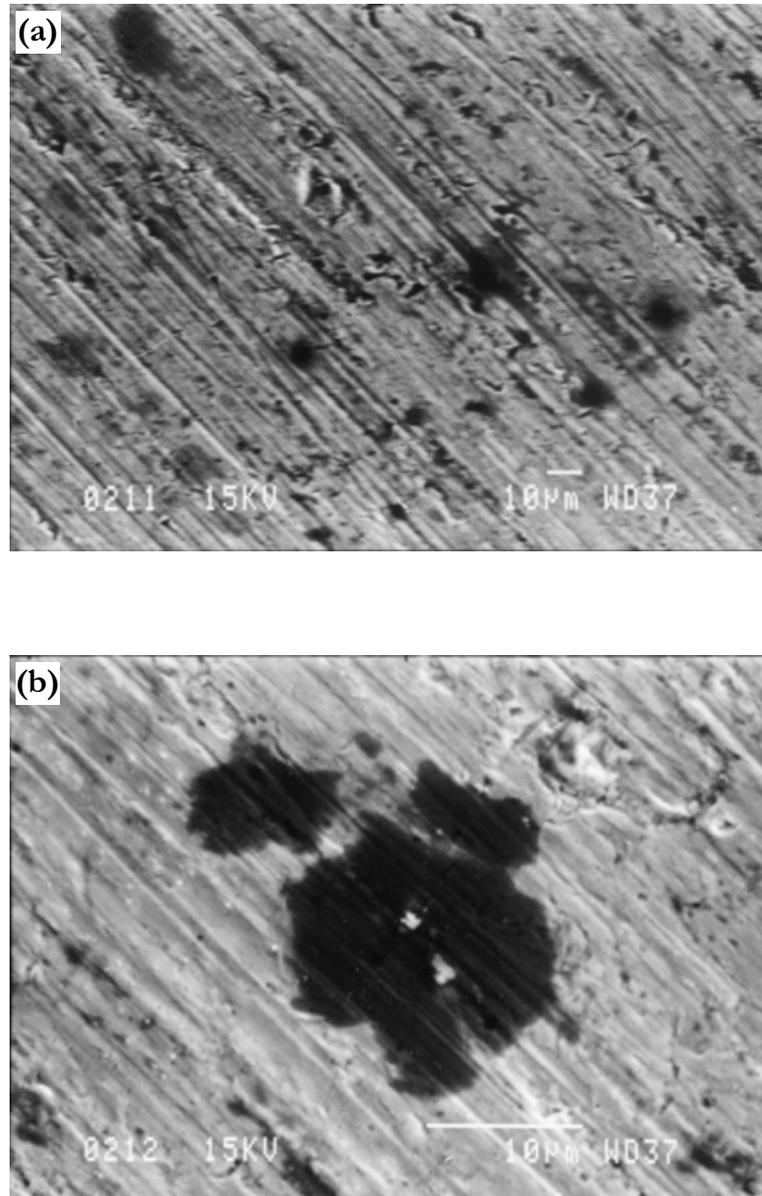


Figura 60. Micrografías de MEB de una muestra de cobre expuesta a 10 ppm de ácido acético y 40% HR durante 21 días. Aspecto general (a) y detalle de una de las manchas oscuras (b).

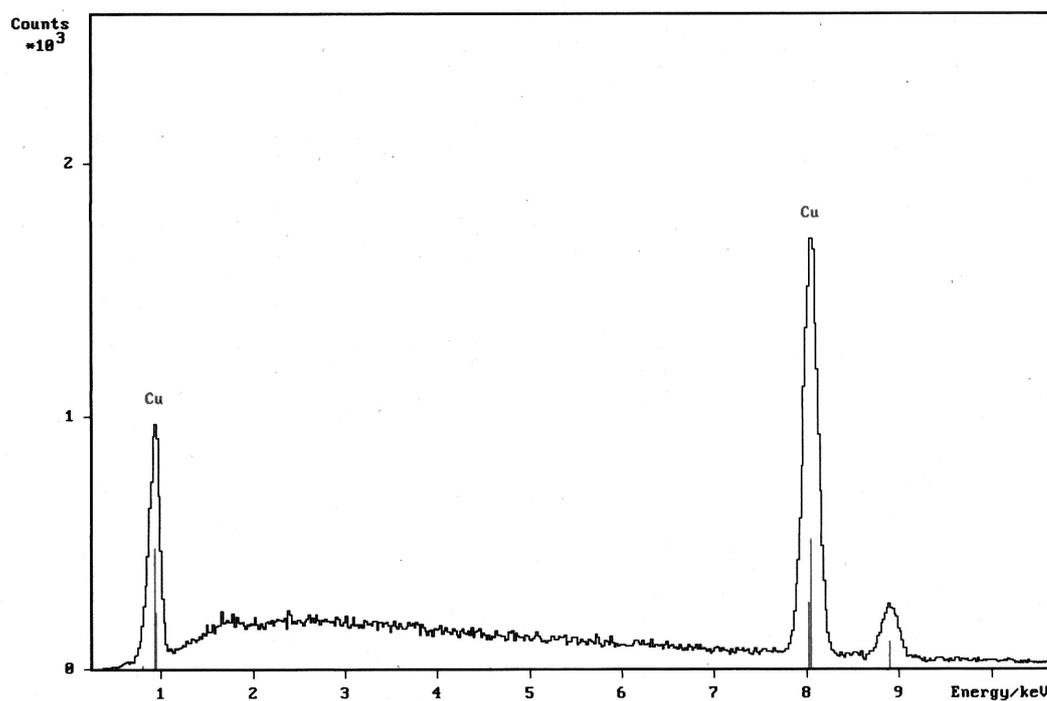


Figura 61. Espectro de EDAX de una muestra expuesta a 10 ppm de ácido acético y 40% HR durante 21 días.

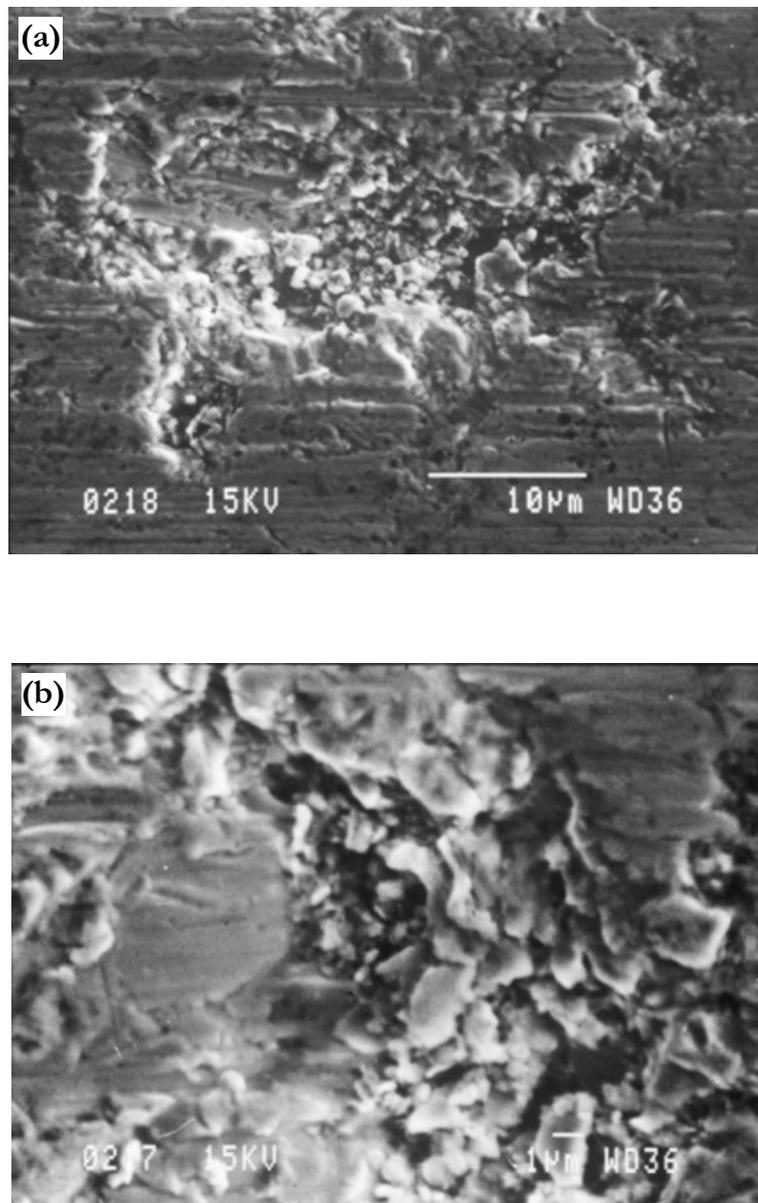


Figura 62. Micrografías de MEB de una muestra de cobre expuesta a 100 ppm de ácido acético y 40% HR durante 21 días. Aspecto general (a) y detalle de una de las zonas con corrosión (b).

La Figura 63 muestra una micrografía de MEB de una muestra de cobre expuesta a 300 ppm de ácido acético y HR del 40% durante 21 días. Sobre la superficie rayada por el pulido del cobre aparecen productos de corrosión de color blanco, en forma de granos aislados y sin una estructura cristalina bien definida.

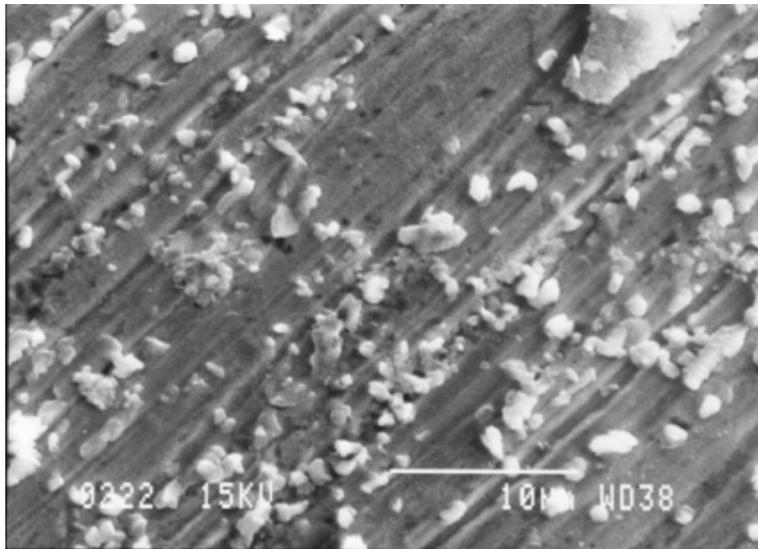


Figura 63. Micrografía de MEB de una muestra de cobre expuesta a 300 ppm de ácido acético y 40% HR durante 21 días.

En la Figura 64 se muestran las micrografías obtenidas por MEB de una muestra de cobre expuesta a 10 ppm de ácido acético y HR del 80% durante 21 días. En la Figura 64a se observa como la mayoría de la superficie está limpia, pero en zonas localizadas la corrosión ha comenzado a desarrollarse. La Figura 64b muestra una ampliación de los productos de corrosión.

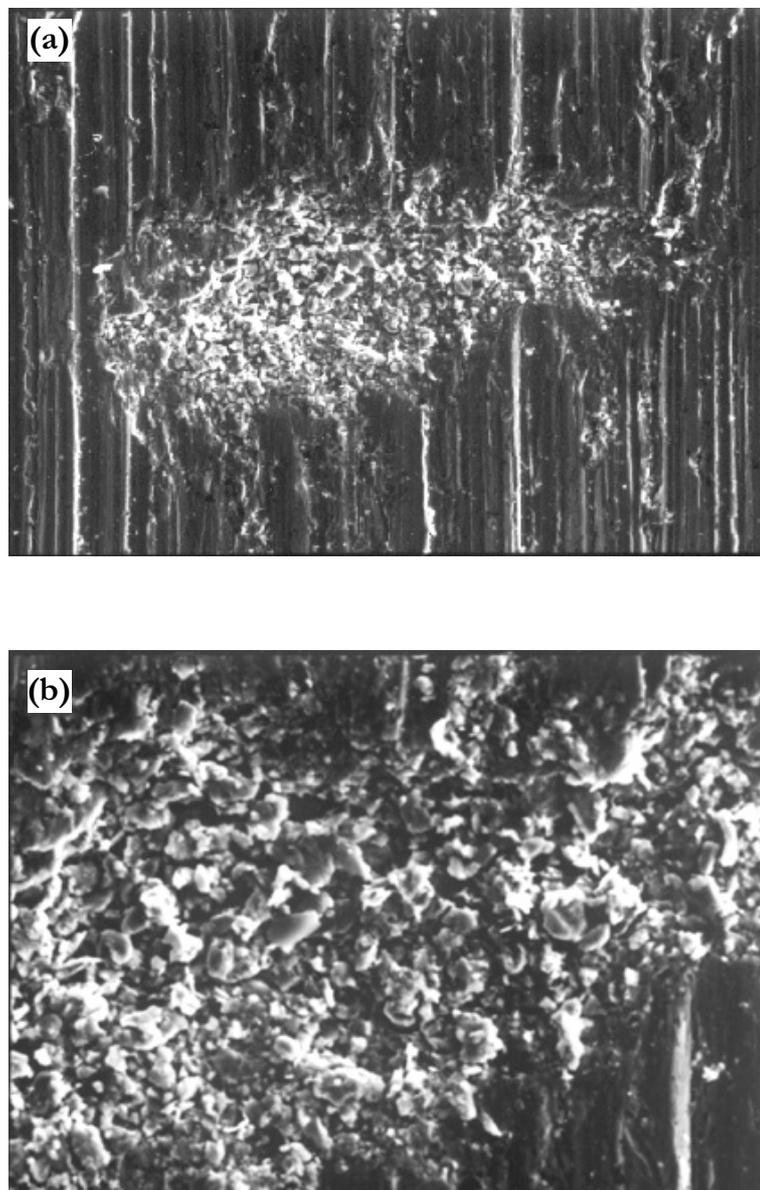


Figura 64. Micrografías de MEB de una muestra de cobre expuesta a 10 ppm de ácido acético y 80% HR durante 21 días. Aspecto general (a) y detalle de una de las zonas con corrosión (b).

La Figura 65 muestra las micrografías de MEB de una muestra de cobre expuesta a 100 ppm de ácido acético y HR del 80% durante 21 días. En la Figura 65a se pueden observar tres zonas: el fondo de la superficie del cobre (a), unos grandes cristales de formas aplanadas, posiblemente de hidróxido cúprico (b), y otros cristales de tamaño mucho menor formando agregados irregulares (c). La Figura 65b muestra una ampliación de uno de estos agregados. Se pueden observar pequeños cristales de cuprita (de formas aproximadamente cúbicas) cubiertos de otros blancos de forma más irregular y pequeños.

La Figura 66 muestra el aspecto morfológico observado por MEB de una muestra de cobre expuesta a 300 ppm de ácido acético y una humedad relativa del 80% durante 21 días. La Figura 66a muestra el aspecto general de la superficie, que aparece completamente cubierta de productos de corrosión. La Figura 66b muestra una ampliación de estos productos de corrosión.

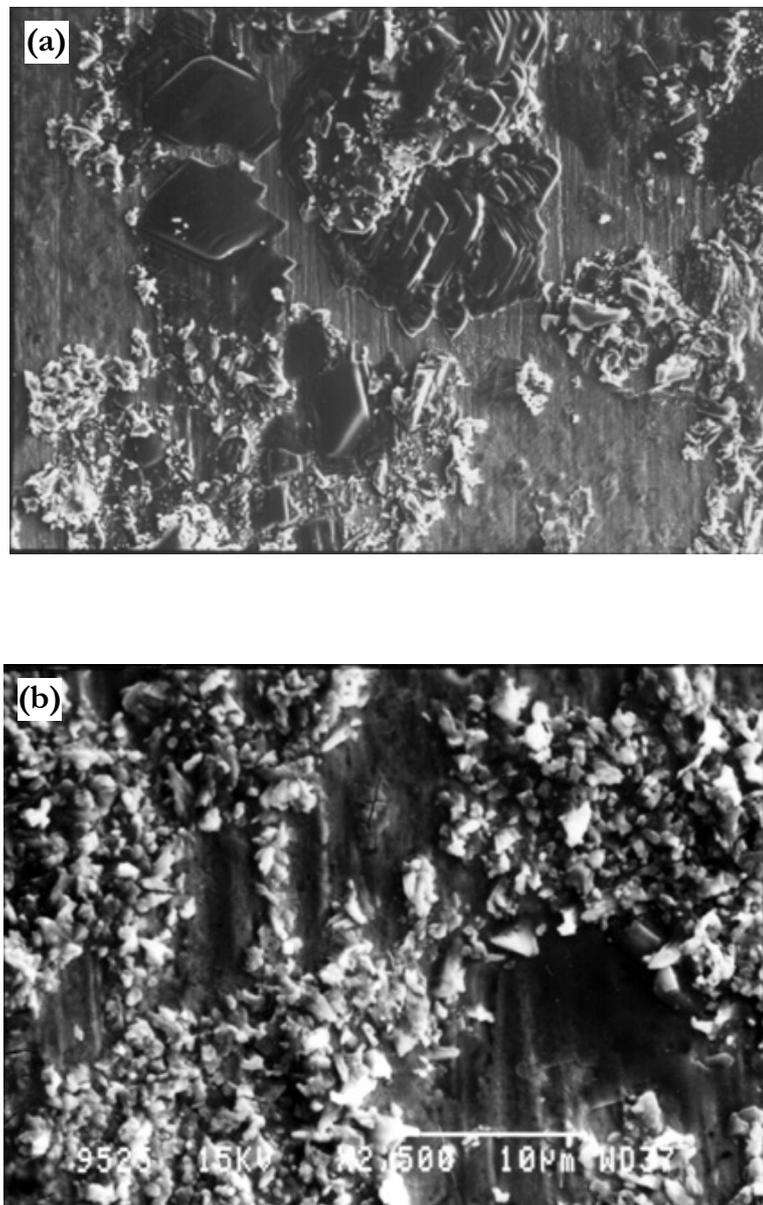


Figura 65. Micrografías de MEB de una muestra de cobre expuesta a 100 ppm de ácido acético y 80% HR durante 21 días. Aspecto general (a) y detalle de un aglomerado irregular de cristales(b).

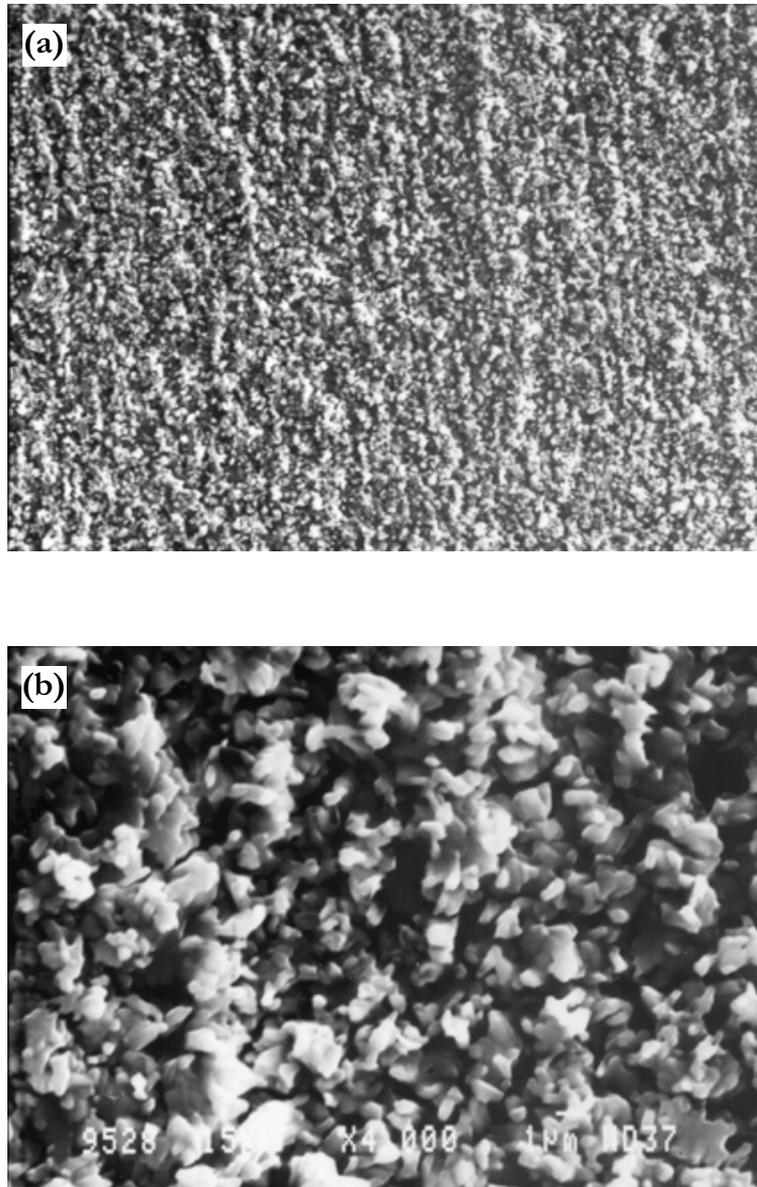


Figura 66. Micrografías de MEB de una muestra de cobre expuesta a 300 ppm de ácido acético y 80% HR durante 21 días. Aspecto general (a) y ampliación de los productos de corrosión que cubren la superficie (b).

4.3.3 Cobre expuesto a vapores de ácido fórmico y humedades relativas del 40% y 80%

4.3.3.1 Aspecto visual de las muestras

En la Figura 67 se muestra el aspecto visual de unas muestras de cobre expuestas a 10, 100 y 300 ppm de vapores de ácido fórmico y a HR del 40% durante 21 días. La muestra expuesta a 10 ppm se ha oscurecido de una forma apreciable. Si se observa más de cerca se pueden ver puntitos de color blanquecino. La muestra expuesta a 100 ppm presenta un color marrón rojizo intenso, pero más uniforme. Finalmente, la muestra expuesta a 300 ppm presenta una capa marrón oscuro mate, con zonas grisáceas.

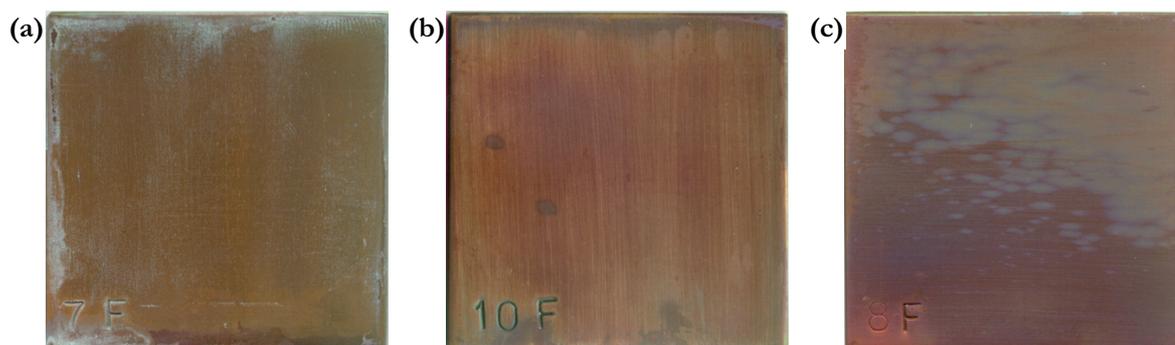


Figura 67. Aspecto visual de las muestras expuestas al 10 ppm (a), 100 ppm (b) y 300ppm (c) de vapores de ácido fórmico y 40% HR durante 21 días.

La Figura 68 muestra el aspecto visual de unas muestras de cobre expuestas a 10, 100 y 300 ppm de vapores de ácido fórmico y a HR del 80% durante 21 días. En todas ellas el oscurecimiento es importante. En la muestra expuesta a la mayor contaminación hay pequeños puntos de color blanco azulado o verdoso.

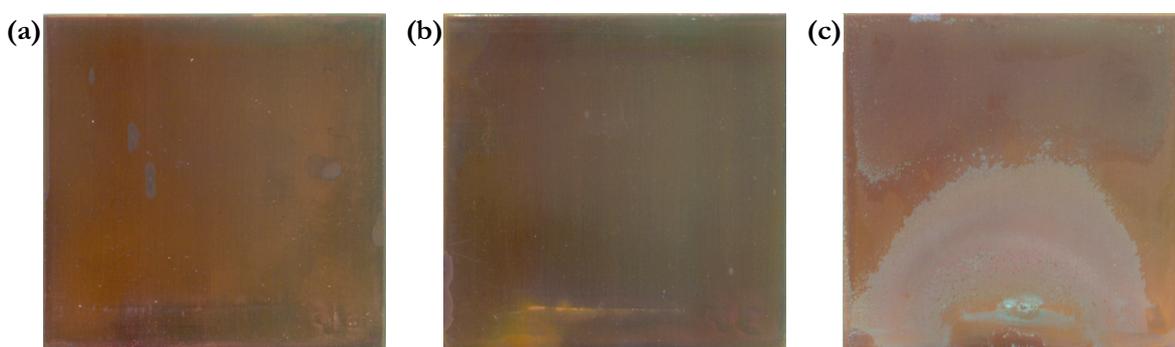


Figura 68. Aspecto visual de las muestras expuestas al 10 ppm (a), 100 ppm (b) y 300ppm (c) de vapores de ácido fórmico y 40% HR durante 21 días.

4.3.3.2 Velocidad de corrosión determinada mediante ensayos gravimétricos

En la Figura 69 se muestran los resultados de la velocidad de corrosión obtenidos gravimétricamente, expresada en mdd ($\text{mg}/\text{dm}^2 \text{ día}$), para el cobre expuesto a la acción de vapores de ácido fórmico durante 21 días, a humedades relativas del 40 y 80%. La velocidad de corrosión oscila entre 0,13 y 0,55 mdd para las muestras expuestas a HR del 40% y entre 0,44 y 3,09 mdd para las muestras expuestas a HR del 80%.

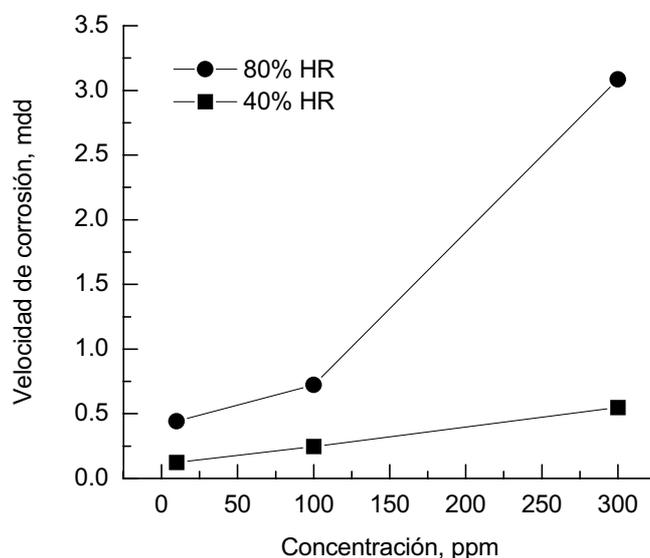


Figura 69. Velocidad de corrosión, determinada gravimétricamente, de las muestras de cobre expuestas a 10, 100 y 300 ppm de vapores de ácido fórmico y 40% y 80% HR durante 21 días.

4.3.3.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En las Figuras 70, 71 y 72 se muestran los espectros de XPS obtenidos de unas muestras de cobre expuestas a una HR del 40% y a 10, 100 y 300 ppm de vapores de ácido fórmico, respectivamente, durante 21 días. En ellas se presentan los espectros de alta resolución del carbono (a), oxígeno (b), cobre (c) y Auger LMM del cobre (d). En todas ellas se aprecian fenómenos importantes de carga diferencial, por lo que no ha sido posible realizar un ajuste de los picos.

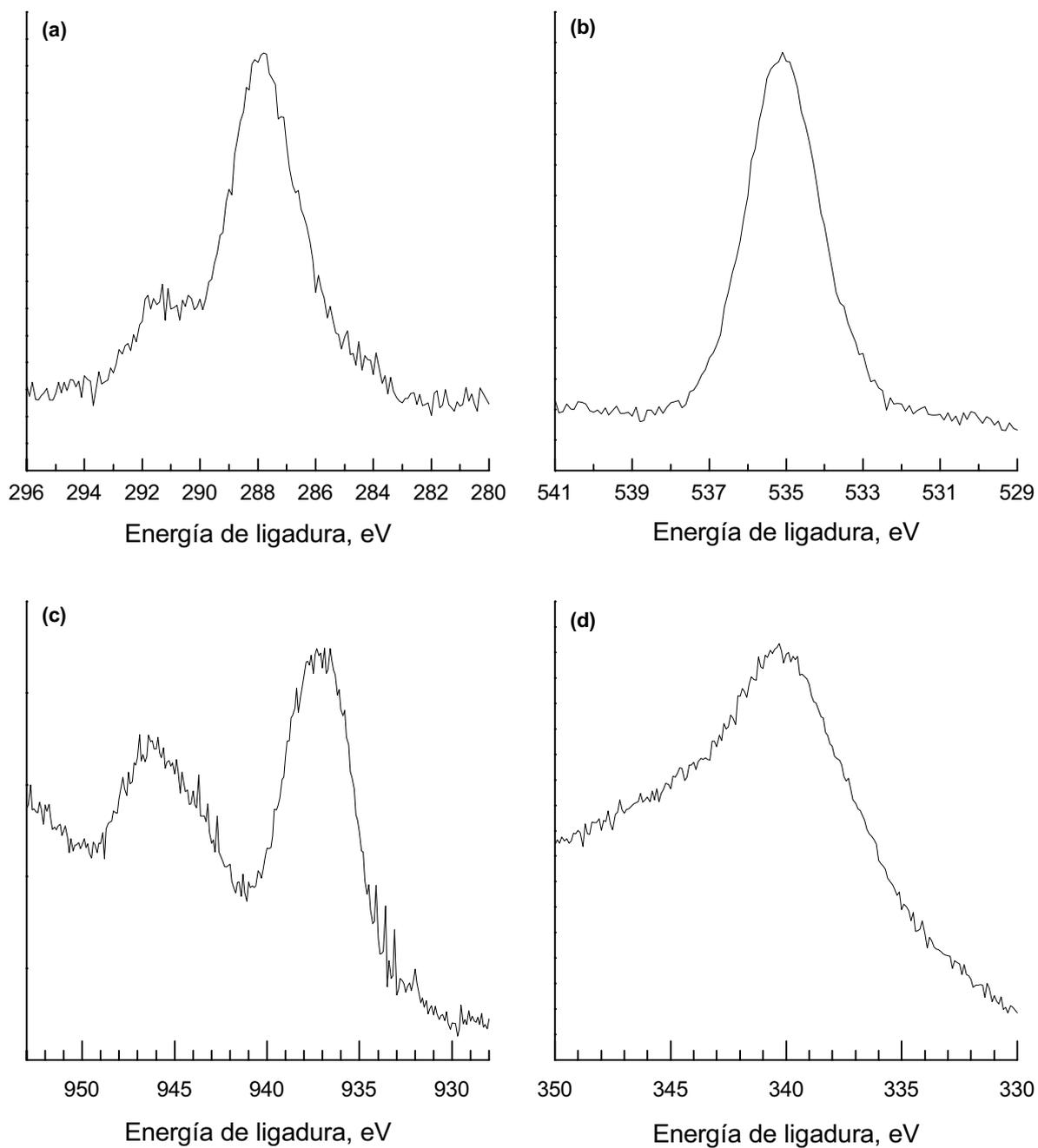


Figura 70. Espectros de XPS de una muestra de cobre expuesta a 10 ppm de vapores de ácido fórmico y 40% HR durante 21 días. Líneas del carbono 1s (a), oxígeno 1s (b), cobre 2p_{3/2} (c) y Auger LMM del cobre (d).

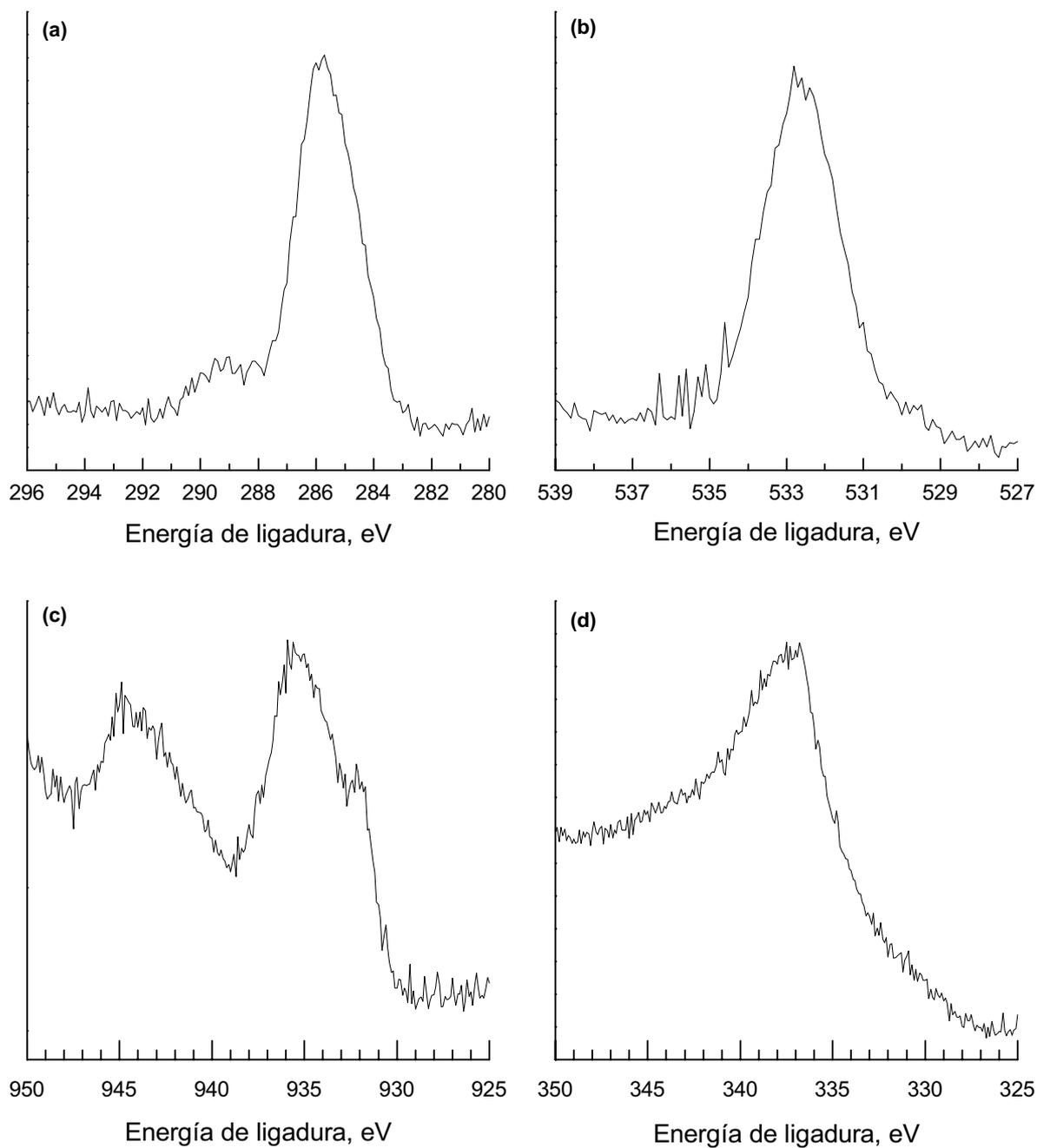


Figura 71. Espectros de XPS de una muestra de cobre expuesta a 100 ppm de vapores de ácido fórmico y 40% HR durante 21 días. Líneas del carbono 1s (a), oxígeno 1s (b), cobre 2p_{3/2} (c) y Auger LMM del cobre (d).

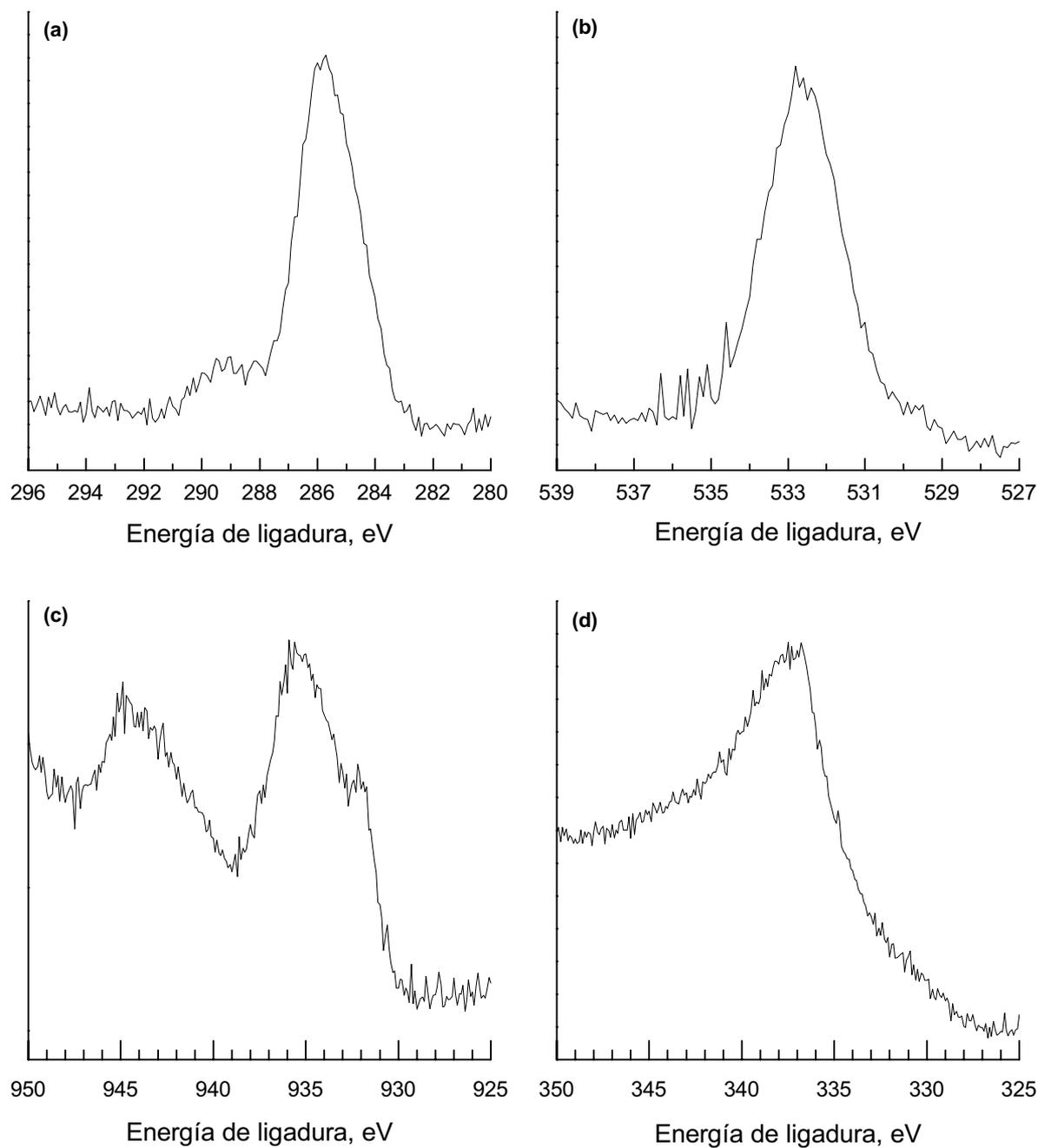


Figura 72. Espectros de XPS de una muestra de cobre expuesta a 300 ppm de vapores de ácido fórmico y 40% HR durante 21 días. Líneas del carbono 1s (a), oxígeno 1s (b), cobre 2p_{3/2} (c) y Auger LMM del cobre (d).

En la Figura 73 se muestran los espectros de XPS obtenidos de unas muestras de cobre expuestas a una HR del 80% y a 10 ppm de vapores de ácido fórmico durante 21 días. En ella se presentan los espectros de alta resolución del carbono (a), oxígeno (b), cobre (c) y Auger LMM del cobre (d). En el espectro del carbono se pueden observar las cuatro componentes habituales, a 284,6; 286,1; 287,6 y 288,3 eV. El espectro del oxígeno está constituido por una componente principal a 531,6 eV y otras dos menores a 529,9 y 533 eV. En el cobre, además de los dos satélites situados entre aproximadamente 940 y 945 eV, se pueden distinguir tres componentes: dos anchas a 934,3 y 934,0 eV y una estrecha a 933,4 eV. Finalmente, en el Auger sólo se observa un pico a aproximadamente 337 eV.

La Figura 74 muestra los espectros de XPS de alta resolución del carbono (a), oxígeno (b), cobre (c) y Auger LMM del cobre (d), obtenidos del análisis de una muestra expuesta a 100 ppm de ácido fórmico y 80% de HR durante 21 días. En el espectro del carbono se observa un gran pico a 284,6 eV, otro menor a 288,3 eV, y dos muy pequeños a 286,1 y 287,6 eV. El espectro del oxígeno está constituido por un gran pico a 531,6 eV, otro menor a 529,8 eV y una pequeña contribución a 533 eV. En el espectro del cobre se pueden observar tres componentes, aparte de los satélites situados en el lado de energías de ligadura más altas: dos anchas a 934,2 y 933,8 eV, y una más estrecha a 932,3 eV. Por último, el espectro del Auger LMM del cobre muestra un pico ancho con el máximo a aproximadamente 337 eV.

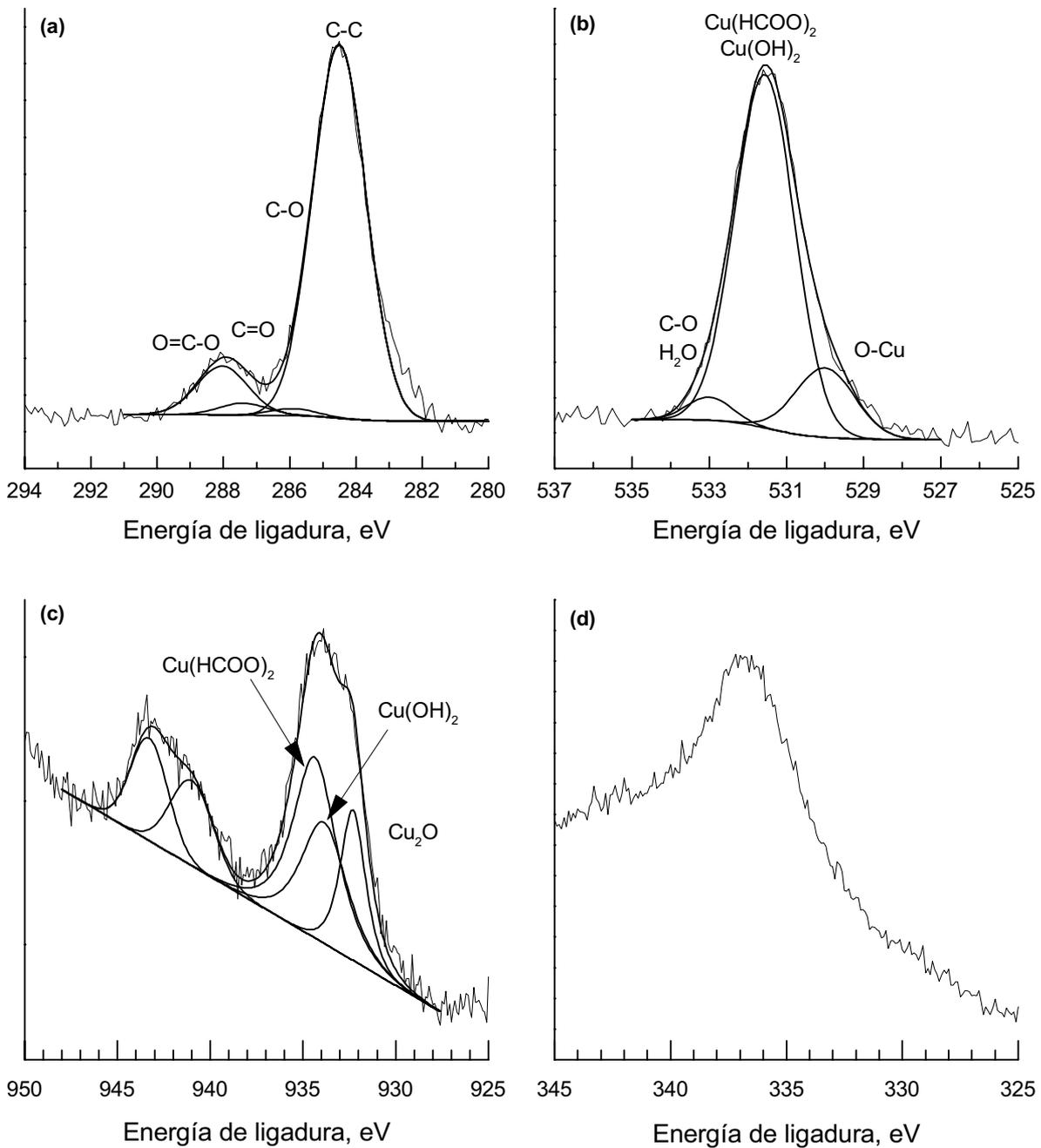


Figura 73. Espectros de XPS de una muestra de cobre expuesta a 10 ppm de vapores de ácido fórmico y 80% HR durante 21 días. Líneas del carbono 1s (a), oxígeno 1s (b), cobre 2p_{3/2} (c) y Auger LMM del cobre (d).

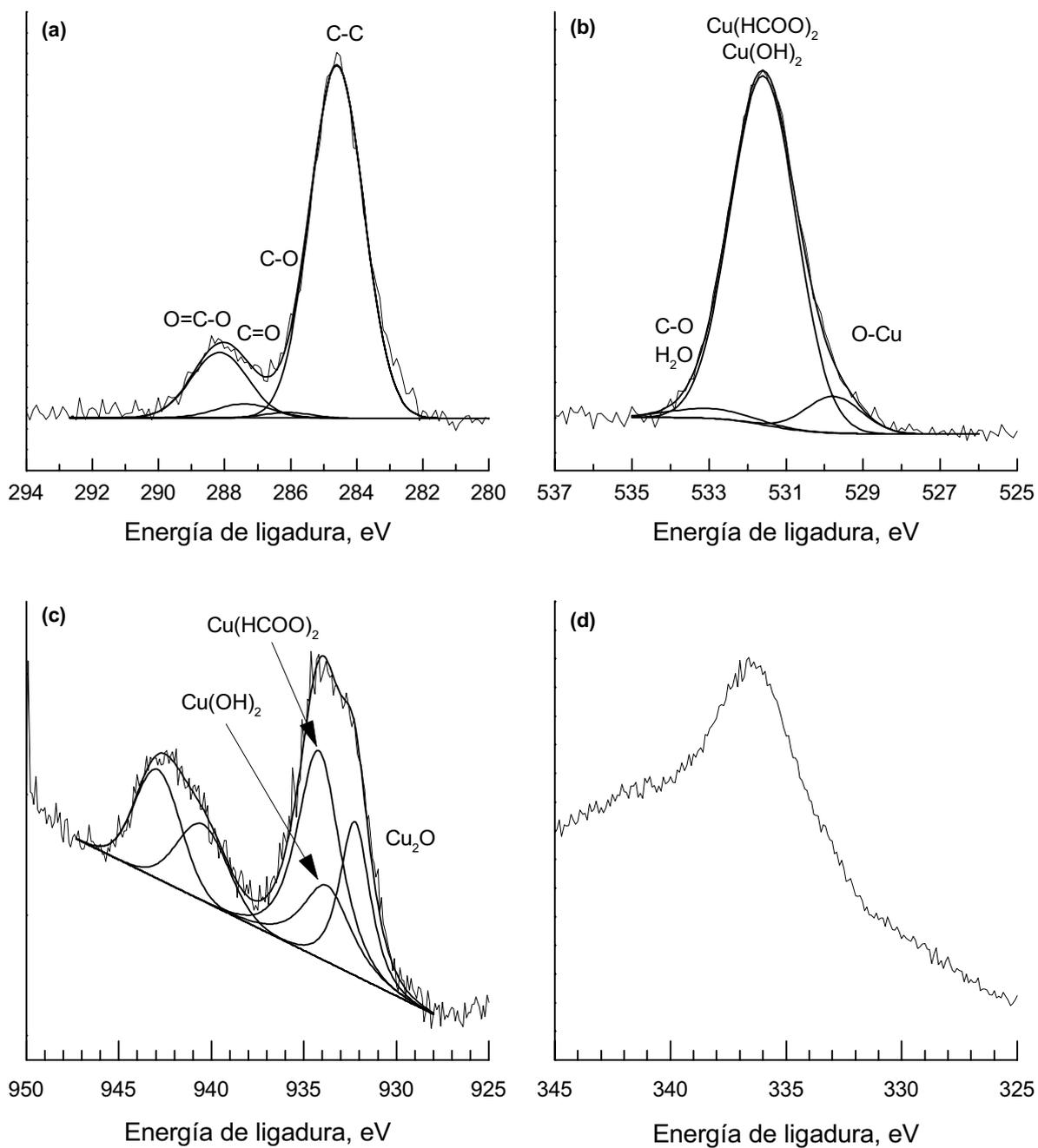


Figura 74. Espectros de XPS de una muestra de cobre expuesta a 100 ppm de vapores de ácido fórmico y 80% HR durante 21 días. Líneas del carbono 1s (a), oxígeno 1s (b), cobre 2p_{3/2} (c) y Auger LMM del cobre (d).

Los espectros de XPS correspondientes a una muestra expuesta a 300 ppm de ácido fórmico y 80% de HR durante 21 días se muestran en la Figura 75. En el espectro del carbono (Figura 75a) se observan dos grandes picos, a 284,6 y 288,4 eV, otro más pequeño a 286,1 eV y uno apenas apreciable a 287,6 eV. El pico del cobre (Figura 75b) es muy similar al de la muestra anterior, con los tres picos situados a 531,6; 529,8 y 533 eV. En el pico del cobre (Figura 75c) el pico más intenso es el que aparece situado a 932,3 eV, seguido del situado a 934,2 eV. El tercer pico, situado a 933,7 eV, ha disminuido bastante con respecto a la muestra anterior. En el espectro del Auger LMM de cobre (Figura 75d) se observa un pico algo más ancho que en los casos anteriores, aunque a la misma energía, aproximadamente 337 eV.

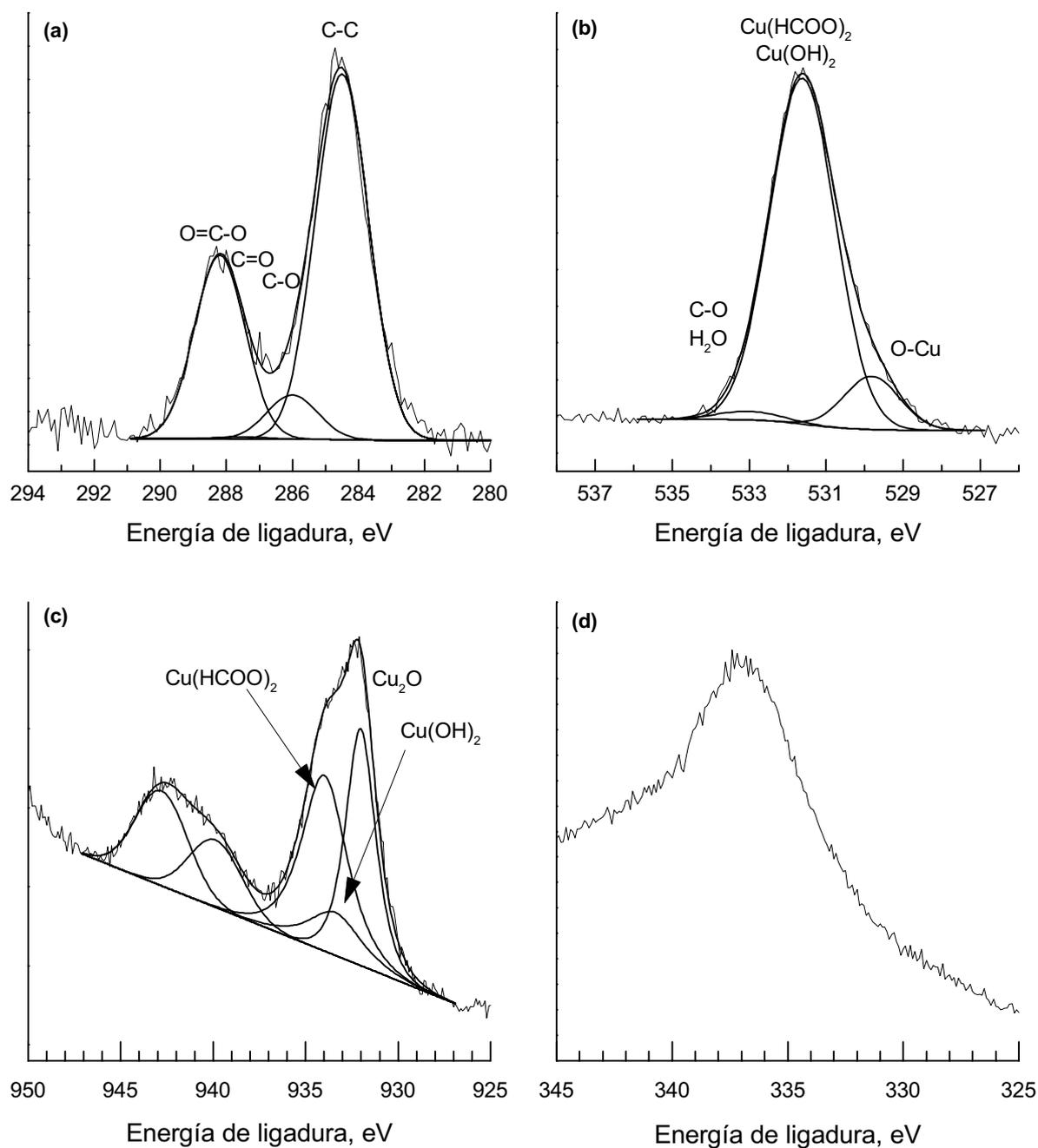


Figura 75. Espectros de XPS de una muestra de cobre expuesta a 300 ppm de vapores de ácido fórmico y 80% HR durante 21 días. Líneas del carbono 1s (a), oxígeno 1s (b), cobre 2p_{3/2} (c) y Auger LMM del cobre (d).

4.3.3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La Figura 76 muestra las micrografías obtenidas mediante MEB de una muestra de cobre expuesta a 10 ppm de ácido fórmico y HR del 40% durante 21 días. En la Figura 76a se muestra un aspecto general de la superficie. Esta presenta un aspecto irregular, con productos de corrosión que se desarrollan localmente en forma de “ampollas”, dentro de las cuales se forman los productos de corrosión. En la micrografía se pueden observar varias de estas ampollas, alguna de las cuales aparece rota por el desarrollo de los productos de corrosión. En la Figura 76b se muestra una ampliación de los productos de corrosión dentro de una de estas ampollas rotas.

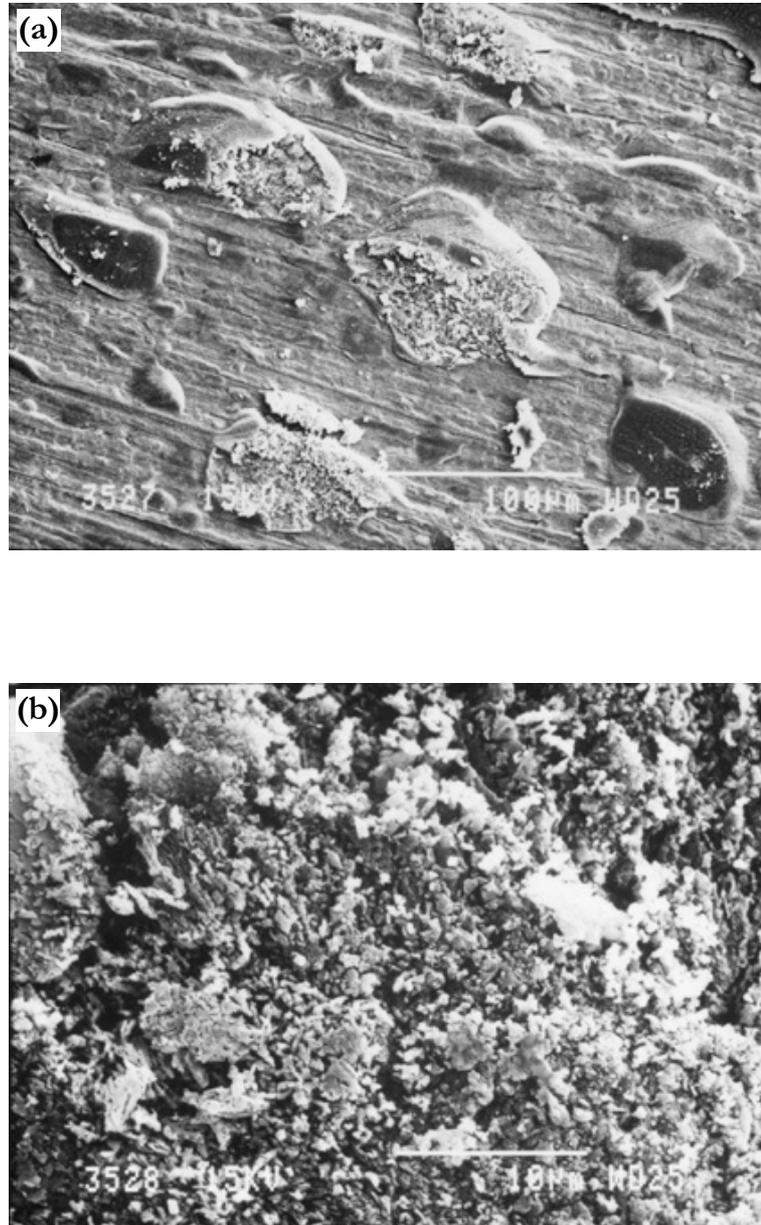


Figura 76. Micrografías de MEB de una muestra de cobre expuesta a 10 ppm de ácido fórmico y 40% HR durante 21 días. Aspecto general (a) y detalle de los productos de corrosión dentro de una de las ampollas rotas (b).

En la Figura 77 se muestra el aspecto morfológico observado por MEB de una muestra de cobre expuesta a 100 ppm de ácido fórmico y HR del 40% durante 21 días. Se puede observar como los productos de corrosión cubren toda la superficie de la muestra, con cristales mejor formados.

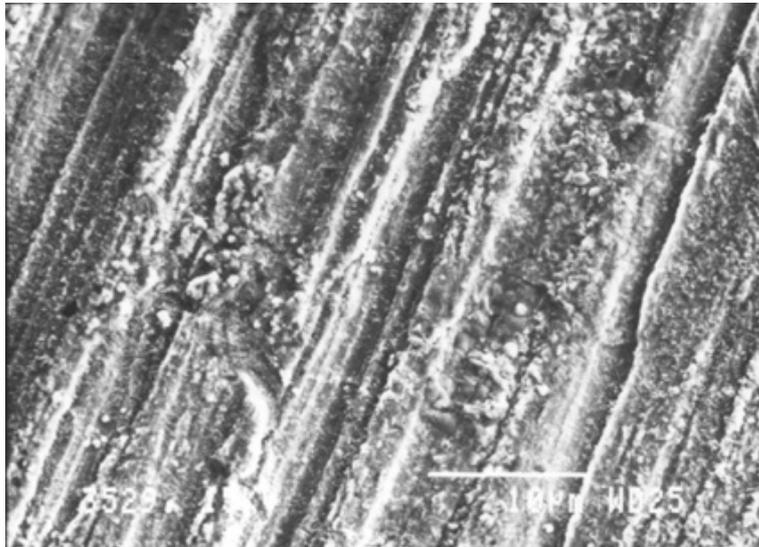


Figura 77. Micrografía de MEB de una muestra de cobre expuesta a 100 ppm de ácido fórmico y 40% HR durante 21 días.

La Figura 78 muestra una micrografía obtenida con MEB de una muestra de cobre expuesta a 300 ppm de ácido fórmico y HR del 40% durante 21 días. En la misma se puede observar la superficie “granulada” del fondo similar a la muestra anterior y encima otros productos de corrosión de color más claro.

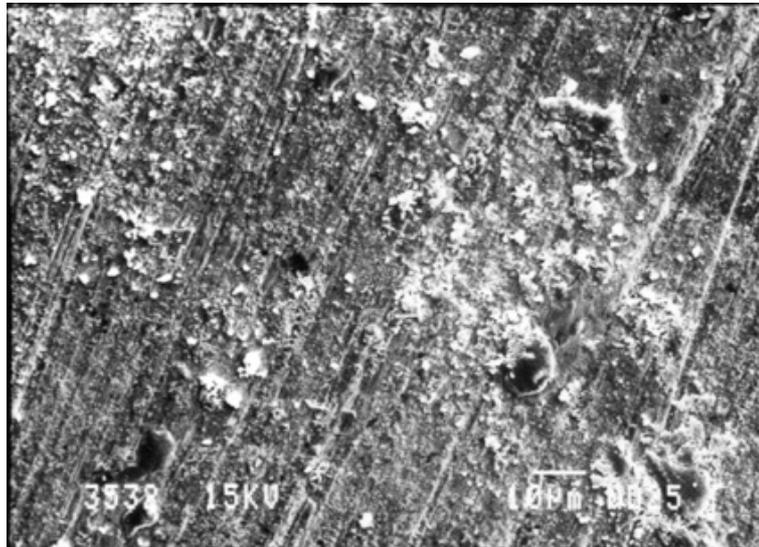


Figura 78. Micrografía de MEB de una muestra de cobre expuesta a 300 ppm de ácido fórmico y 40% HR durante 21 días.

En la Figura 79 se muestra una imagen de MEB de una muestra de cobre expuesta a 10 ppm de ácido fórmico y HR del 80% durante 21 días. En este caso, la superficie parece uniformemente cubierta de productos de corrosión sin formas cristalinas bien definidas, con un aspecto globuloso.

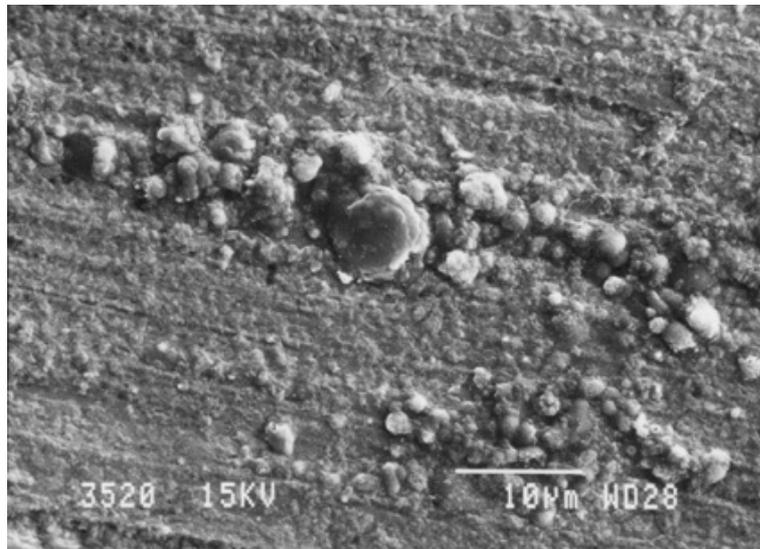


Figura 79. Micrografía de MEB de una muestra de cobre expuesta a 10 ppm de ácido fórmico y 80% HR durante 21 días.

La Figura 80 muestra una micrografía de MEB de una muestra de cobre expuesta a 100 ppm de ácido fórmico y a HR del 80% durante 21 días. El aspecto es bastante similar a la muestra anterior, si bien la capa de productos de corrosión parece estar más desarrollada.

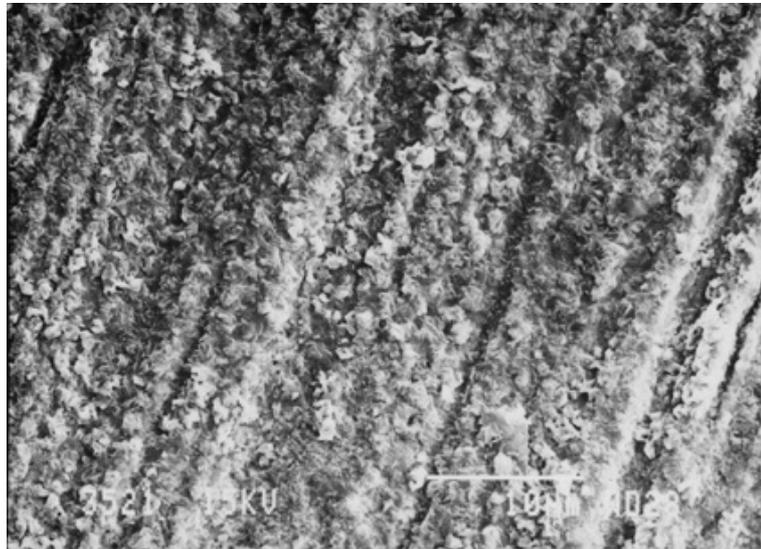


Figura 80. Micrografía de MEB de una muestra de cobre expuesta a 100 ppm de ácido fórmico y 80% HR durante 21 días.

La Figura 81 muestra el aspecto morfológico observado por MEB de una muestra de cobre expuesta a 300 ppm de ácido fórmico y una humedad relativa del 80% durante 21 días. En este caso el desarrollo de los productos de corrosión es diferente de las concentraciones más bajas, siendo más parecido a la muestra expuesta a 300 ppm de fórmico y a una humedad relativa del 40%. Se pueden observar tres zonas en la micrografía: en la parte superior, el fondo, similar al de concentraciones inferiores, cubierto de manera bastante uniforme por productos de corrosión aunque mejor cristalizados (en la Figura 81b se muestra un detalle de los mismos); en la parte inferior izquierda, una capa de productos de corrosión más oscuros y compactos, creciendo sobre el fondo anterior; y en la zona inferior derecha, un aglomerado de cristales en forma de placas que parecen desarrollarse encima de la capa oscura y compacta. En la Figura 81c se muestra una ampliación de

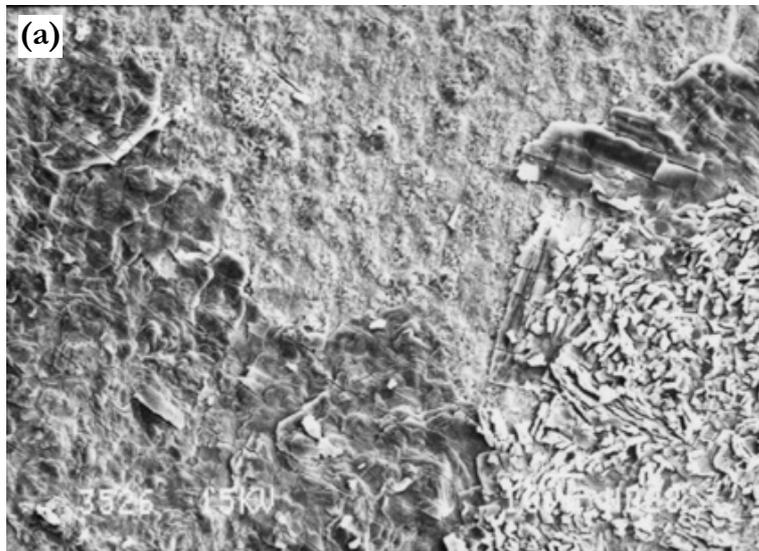


Figura 81a. Micrografía de MEB de una muestra de cobre expuesta a 300 ppm de ácido fórmico y 80% HR durante 21 días. Aspecto general.

los mismos, pudiéndose observar que se trata de cristales bien formados, de forma prismática aplanada y de aproximadamente 3 μm .



Figuras 81b y 81c. Micrografías de MEB de una muestra de cobre expuesta a 300 ppm de ácido fórmico y 80% HR durante 21 días. Detalles de los productos de corrosión.

5. Discusión

5 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

5.1 COBRE EXPUESTO A HUMEDAD RELATIVA DEL 100%

5.1.1 Cobre expuesto a atmósferas sin contaminar

Para servir como control, se expusieron muestras de cobre a una atmósfera sin contaminar y con el 100% de humedad relativa en las mismas condiciones experimentales que las expuestas a los vapores de ácidos orgánicos. Los resultados obtenidos se discuten a continuación.

5.1.1.1 Aspecto visual de las muestras

Comparando las dos imágenes de la Figura 6, correspondientes al cobre recién pulido (a) y tras 21 días de exposición al 100% de humedad relativa en una atmósfera sin contaminar (b), se puede comprobar como apenas hay diferencias. Aunque en las fotografías no resulta demasiado evidente, en la observación directa se puede comprobar que tras los 21 días de exposición el cobre ha adquirido un tono ligeramente más anaranjado, menos rosa que la muestra recién pulida. Este cambio de color se debe a la formación de una capa de cuprita, que no altera apenas el aspecto visual, y el brillo metálico se mantiene. Esta muestra ha servido de referencia para la comparación de las muestras posteriores.

5.1.1.2 Ensayos gravimétricos

Por medio de ensayos gravimétricos, en las muestras de cobre expuestas durante 21 días al 100% HR en una atmósfera sin contaminar se obtuvo una media de pérdida de peso de 7×10^{-4} g, lo que supone una velocidad de corrosión de 0,12 mdd (mg/dm^2 día). Esta pérdida de peso puede ser atribuida a la capa de cuprita que se forma inmediatamente sobre el cobre expuesto a la atmósfera¹⁹, y correspondería a un espesor de esta capa de aproximadamente 43 nm.

5.1.1.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La Figura 7 muestra una micrografía obtenida mediante MEB de una muestra de cobre recién pulida. Esta muestra se utilizó como referencia, y en ella se puede observar claramente la superficie rayada procedente del lijado de la muestra.

Cuando el cobre se expone a una atmósfera ausente de contaminación con una humedad relativa del 100% durante 21 días, el proceso de corrosión comienza a desarrollarse, como se puede observar en la Figura 8. La corrosión comienza en las rayaduras más profundas, en las cuales las gotas de agua pueden quedar retenidas más fácilmente. Excepto en estos puntos muy aislados, el resto de la superficie se mantiene limpia, observándose claramente las rayas del pulido similares a las de la Figura 7.

5.1.1.4 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 9 se presenta el difractograma obtenido por DRX en una muestra de cobre expuesta durante 21 días a una humedad relativa del 100% sin contaminar. El difractograma correspondiente a esta muestra sólo muestra los picos

d_{111} ($2\theta = 43,32^\circ$) y d_{200} ($2\theta = 50,47^\circ$) correspondientes al cobre metálico. Se puede afirmar por lo tanto que el cobre metálico de la base es el único compuesto cristalino presente.

A la vista de los resultados anteriores se puede afirmar que la exposición al 100% de humedad relativa en una atmósfera sin contaminar no es suficiente para producir en 21 días una corrosión significativa.

5.1.2 Cobre expuesto a vapores de ácido acético

5.1.2.1 Aspecto visual de las muestras

El aspecto visual que presentaban las muestras de cobre expuestas a la acción de los vapores de ácido acético cambia a medida que aumenta el nivel de contaminación. La Figura 10 muestra el aspecto de las muestras de cobre expuestas a 10, 100 y 300 ppm de vapores de ácido acético durante 21 días.

Tras la exposición a una atmósfera contaminada con 10 ppm de vapores de ácido acético, la superficie del cobre presentaba un aspecto marrón mate, indicando que la pátina había comenzado su formación. En las muestras de cobre expuestas a 50 ppm de vapores de ácido acético (no mostrada en la figura), se formaba una capa de color marrón grisáceo. Sobre esta capa uniforme y que cubría toda la superficie, se podían observar un gran número de pequeños puntos, de un tamaño no uniforme. Algunos de ellos eran de color verde oscuro, y los otros de un color gris pardo oscuro. Sobre la superficie de las muestras de cobre expuestas a 100 ppm de vapores de ácido acético se observaba la formación de productos de corrosión sólidos de colores verde claro y verde oscuro sobre la capa marrón grisácea indicada anteriormente. En las muestras de cobre expuestas a 200 ppm de vapores de ácido acético (no mostrada en la figura) se podía observar gran cantidad de productos de corrosión de color verde oscuro. La cantidad de productos de corrosión formados era mayor que en las muestras anteriores (100 ppm). Finalmente, las muestras de cobre expuestas a la mayor concentración de vapores de ácido acético estudiada, 300 ppm, presentaban toda la superficie cubierta de una capa de color verde esmeralda oscuro y de aspecto aterciopelado, cubriendo completamente las capas inferiores. La presencia de esta capa de aspecto aterciopelado se puede asociar a un estado

avanzado de formación y desarrollo de la pátina¹⁹. En todas las condiciones ensayadas, durante la primera semana de experimentación aparecían cristales de color azulado, rodeados de zonas exentas de corrosión que actuarían como zonas catódicas³². Visualmente, las muestras estaban cubiertas de una capa de productos de corrosión poco adherente y porosa.

Desde el punto de vista de la conservación, hay que señalar que el cambio de color y apariencia que se produce es muy importante y, aparte del peligro para su permanencia, un objeto de valor histórico-artístico de cobre expuesto a estas condiciones sufriría una alteración estética dramática, que alteraría totalmente su lectura.

5.1.2.2 Velocidad de corrosión determinada mediante ensayos gravimétricos

La Figura 11 muestra la velocidad de corrosión del cobre determinada gravimétricamente, expresada en mdd, después de 21 días de ensayo. La velocidad de corrosión llega hasta el valor de 23 mdd. Incluso a la contaminación más baja, 10 ppm, la velocidad de corrosión (0,8 mdd) es mucho mayor que la obtenida en una muestra expuesta a la atmósfera sin contaminar. Se puede observar como la velocidad de corrosión aumenta a medida que lo hace la concentración del vapor de ácido acético. No obstante, parece existir un umbral de contaminación, aproximadamente, alrededor de 200 ppm, por encima del cual la velocidad de corrosión del cobre se estabiliza. Esta estabilización se puede relacionar con la formación de algún producto de corrosión que protege al cobre, posiblemente un compuesto de acetato de cobre (como se verá más adelante en los resultados de MEB).

5.1.2.3 Ensayos electroquímicos

Las curvas de reducción catódica correspondientes a las muestras de cobre expuestas a 10, 100 y 300 ppm de vapores de ácido acético para varios tiempos de exposición se muestran en las Figuras 12, 13 y 14, respectivamente.

En la Figura 12 se pueden observar tres picos en la curva correspondiente a un día de ensayo. El primer pico situado a $-0,6 V_{ESC}$ se puede atribuir a la reducción de un óxido cuproso amorfo (cuprita, Cu_2O)^{107, 116-118}. Esta capa de cuprita se forma inmediatamente sobre la superficie del cobre por la exposición de cobre pulido al aire. Se puede observar un segundo pico situado a $-0,71 V_{ESC}$ correspondiente a la reducción de una capa de cuprita cristalina, formada sobre la capa inicial de cuprita amorfa¹¹⁷⁻¹²¹. La presencia de esta capa de cuprita cristalina sobre la de cuprita amorfa y su diferencia en las curvas de reducción galvanostática ha sido previamente descrita en la literatura^{117, 118}. Los resultados de MEB y DRX corroboran, como se verá mas adelante, la presencia de estos dos tipos de cuprita. Finalmente, se puede observar un tercer pico situado, aproximadamente, a $-0,9 V_{ESC}$ que, de acuerdo a los resultados obtenidos por otras técnicas, puede ser atribuido al acetato de cobre.

Una información similar a la descrita se obtiene de las curvas correspondientes a 4, 14 y 21 días de ensayo (ver Figura 12). El área bajo el pico definido a $-0,6 V_{ESC}$, correspondiente al óxido cuproso amorfo, decrece a medida que aumenta el tiempo de experimentación. Este resultado se podría interpretar como que el espesor de la capa de cuprita amorfa disminuye a lo largo de los 21 días de ensayo. Sin embargo, esta evolución del pico se puede también al margen de error del ensayo electroquímico. Se puede comprobar como a medida que aumenta el tiempo de ensayo, el pico correspondiente al acetato de cobre se define mejor y aumenta su área.

Las Figuras 13 y 14 muestran, en general, una información similar a la Figura 12. El pico del acetato de cobre enmascara los otros picos al aumentar la concentración de los vapores de ácido acético. Se puede observar un hombro a aproximadamente $-0,95 V_{ESC}$ en las curvas correspondientes a cuatro días en la Figura 14 y en las de 1, 4 y 14 días de la Figura 13. Este pico se podría atribuir a un compuesto intermedio, probablemente al hidroxiacetato de cobre identificado mediante DRX y MEB (ver más adelante, apartados 4.1.2.4 y 4.1.2.7).

En la Figura 12 los picos situados a $-0,7 V_{ESC}$ y $-0,9 V_{ESC}$ crecen a una velocidad similar hasta los 14 días de ensayo, pero el pico definido a $-0,9 V_{ESC}$ y obtenido después de 21 días presenta una velocidad de crecimiento mayor. En la Figura 13, y para cuatro días de ensayo, parece que la fase correspondiente a la cuprita cristalina ha crecido, pero la correspondiente al acetato de cobre permanece inalterada. Después de 14 días de ensayo se ha producido un importante crecimiento tanto en la cuprita cristalina como en el acetato de cobre. En la curva correspondiente al día 21, sólo aparece un pico ancho asociado al acetato (Figura 13). En la Figura 14 y para cuatro días de ensayo tiene lugar un importante crecimiento de la fase de acetato de cobre. Todos estos resultados (Figuras 12-14) parecen mostrar un diferente mecanismo en la formación de la pátina según aumenta la concentración del vapor de ácido acético.

En general, las Figuras 12-14 muestran un desplazamiento del potencial al que se definen los picos hacia valores más catódicos según aumentan la concentración de ácido acético y el tiempo de ensayo. Este comportamiento se puede asociar con el engrosamiento de la capa de productos de corrosión. Así mismo, se puede observar que el área bajo el pico del acetato de cobre aumenta sin que disminuya el área del pico de la cuprita. Esto queda más claro en los resultados de las curvas de reducción galvanostática.

En las curvas de reducción galvanostática (Figura 15) se pueden observar dos regiones diferenciadas en las curvas de un día (regiones I-II y II-III) y cuatro días (regiones A-B y B-C), y tres regiones en la curva de 14 días (regiones 1-2, 2-3 y 3-4). El potencial al que se definen estas regiones es característico de la especie reducida y la amplitud del rellano definido entre un proceso de reducción y otro permite cuantificar la cantidad de productos de corrosión reducida. La primera región (zonas I-II, A-B y 1-2) puede ser atribuida a la reducción de la capa de cuprita amorfa, la segunda (zonas II-III, B-C y 2-3) a la reducción de la cuprita cristalina y la tercera (zona 3-4) a la reducción del acetato de cobre. El grosor de la capa de productos de corrosión se determinó utilizando la ley de *Fadary*¹²². El espesor se calculó suponiendo una densidad media en las regiones 1-2, A-B y I-II (cuprita amorfa) y en las regiones 2-3, B-C y II-III (cuprita cristalina) igual a la de la cuprita (6,0 g/cm³), y en la región 3-4 igual a la del acetato de cobre (1,88 g/cm³). No se tuvo en cuenta el factor rugosidad superficial de las muestras y se supuso que las capas de pátina eran uniformes. Los espesores calculados se indican en la Tabla IV.

Tabla IV. Espesores calculados a partir de las curvas de reducción galvanostática.

Tiempo (días)	Región	Compuesto	Espesor (nm)
1	I-II	Cuprita amorfa	4,0
1	II-III	Cuprita	11,1
4	A-B	Cuprita amorfa	5,9
4	B-C	Cuprita	22,6
14	1-2	Cuprita amorfa	8,7
14	2-3	Cuprita	48,8
14	3-4	Acetato de cobre	225,4

Estos espesores obtenidos confirman que la capa de cuprita no sólo no disminuye sino que incluso aumenta con el tiempo de exposición, con lo que se puede afirmar que la formación del acetato no se realiza a expensas de la capa de cuprita. El acetato de cobre se formaría, probablemente, por reacción de los vapores de ácido acético con el cobre del sustrato a través de los defectos y poros existentes en la capa de cuprita.

5.1.2.4 Difracción de rayos X (DRX)

Basándose en las intensidades de los picos de difracción, y sólo teniendo en cuenta la influencia del factor de dispersión del cobre, se calcularon los porcentajes relativos correspondientes a las distintas fases cristalinas presentes en la pátina. Los resultados se muestran en la Tabla V. Para determinar estas proporciones no se tuvieron en cuenta otros factores como polarización, temperatura, tamaño de partícula ni orientaciones preferentes.

Tabla V. Porcentaje relativo de las fases formadas sobre el cobre tras 21 días de exposición a vapores de ácido acético.

Vapores de acético (ppm)	Cuprita (%)	Hidroxiacetato de cobre (%)	Acetato de cobre (%)
300	5	-	95
200	6	5	89
100	6	69	25
50	46	45	9

Las fases cristalinas observadas los difractogramas correspondientes a las muestras de cobre expuestas a 300 ppm de ácido acético (Figura 16) corresponden a acetato de cobre dihidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [JCPDS 27-145] como componente mayoritario (95%), ver Tabla V, y a cuprita (Cu_2O) [JCPDS 5-667] en menor proporción (5%). La presencia mayoritaria del acetato de cobre explicaría el enmascaramiento de los picos de reducción catódica señalado anteriormente (Figuras 13 y 14).

Los difractogramas correspondientes a los niveles de contaminación intermedios, 50 y 100 ppm de vapores de ácido acético, muestran la presencia de una tercera fase, que puede ser atribuida a un hidroxiacetato de cobre. Como se puede observar en la Figura 16, esta fase (picos marcados con *b*) comienza a formarse a 50 ppm, es el componente principal de la muestra expuesta a 200 ppm no aparece en la muestra expuesta a 300 ppm. Además del pico del hidroxiacetato de cobre, todos los difractogramas muestran la presencia de cuprita (picos marcados con *c*) y de acetato de cobre dihidratado (picos marcados con *a*).

La presencia de acetato básico de cobre ha sido observada por algunos autores en pátinas formadas sobre cobre en exposiciones a atmósferas exteriores y de laboratorio²⁴. Desgraciadamente, este compuesto no ha sido caracterizado previamente en la literatura. Los difractogramas de DRX correspondientes a las muestras de cobre expuestas a 50 y 100 ppm de vapores de ácido acético presentan ciertas analogías con los patrones de difracción del hidroxiacetato de cobalto dihidratado ($\text{Co}_4(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)¹²³. Suponiendo que los hidroxiacetatos de cobalto y de cobre sean isoestructurales, la nueva fase cristalina podría formularse como ($\text{Cu}_4(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Los resultados de DRX muestran que la formación de este hidroxiacetato de cobre dihidratado no se produce a expensas de la capa de cuprita.

Estudios de la pátina realizados a distintas profundidades utilizando la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) demuestran la existencia de una estructura estratificada desde la interfase interna metal-pátina hasta la interfase externa pátina-atmósfera exterior: $\text{Cu}_2\text{O-CuO-Cu(OH)}_2$ o $\text{CuO}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^{27, 120, 124}. La presencia de hidróxidos u óxidos hidratados en la superficie del cobre desde el inicio de la exposición proporcionaría la base para la formación posterior del hidroxiacetato de cobre dihidratado, de acuerdo con la reacción siguiente



Este hidroxiacetato de cobre reaccionaría para formar acetato de cobre dihidratado en condiciones atmosféricas de alta concentración de vapores de ácido acético según la reacción siguiente



quedando como constituyentes finales de la pátina la cuprita y el acetato de cobre dihidratado. De este modo, la presencia de hidroxiacetato de cobre entre los componentes de la pátina indicaría que el proceso de patinado no ha concluido.

5.1.2.5 Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Los resultados de FTIR obtenidos de las muestras expuestas a 10, 50 y 200 ppm de ácido acético se muestran en la Figura 17. En el espectro FTIR de la muestra expuesta a 10 ppm se observan dos bandas situadas a 1570 y 1415 cm^{-1} . Estas bandas corresponden, respectivamente, a los modos vibracionales de tensión asimétrico (ν_{as}) y simétrico (ν_{s}) del grupo carboxilato (COO^-). La separación entre las dos bandas es de $\Delta=155 \text{ cm}^{-1}$, indicando la presencia de grupos acetato libres y, en consecuencia, se podrían atribuir al ácido acético adsorbido sobre la superficie de la cuprita amorfa. Se observa una banda ancha situada a 3409 cm^{-1} , correspondiente al

modo vibracional de la molécula de agua. El resto del espectro consiste en bandas débiles de poca importancia práctica. Estos resultados podrían indicar que en una atmósfera con poca concentración de vapor de ácido acético la formación de la primera capa de pátina sobre el cobre (cuprita) es debida a la reacción de las moléculas de agua con el cobre.

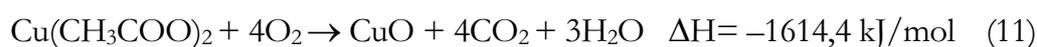
En el espectro FTIR del cobre expuesto a 50 ppm de vapor de ácido acético (Figura 17), se observa un cambio en la vibración de tensión del agua hacia mayores números de onda 3466 cm^{-1} . La banda asimétrica (ν_{as}) del grupo COO^- se desdobra a 1618 y 1570 cm^{-1} , y la banda asimétrica (ν_s) se define a 1420 y 1415 cm^{-1} . Estos resultados muestran la presencia de grupos acetato coordinados con el cobre, probablemente a través de un enlace monodentado, debido a la elevada separación entre las bandas asimétrica y simétrica (200 cm^{-1}).

El espectro FTIR de la muestra de cobre expuesta a 100 ppm de vapor de ácido acético (no mostrada en la Figura 17) es similar a la de 50 ppm, con la banda asimétrica (ν_{as}) (COO^-) situada a 1609 cm^{-1} (muy intensa) y un hombro situado a 1564 cm^{-1} , y la banda simétrica (ν_s) (COO^-) situada a 1427 cm^{-1} (intensa) y un hombro situado a 1398 cm^{-1} . La separación entre los dos modos vibracionales decrece, lo cual se puede interpretar como debido a la formación de un compuesto tipo acetato con estructura en forma de puente entre dos átomos de cobre, como sucede en la estructura de acetato de cobre dihidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que presenta una estructura dímera en la que dos átomos de cobre se unen por cuatro puentes de acetato¹²⁵. Esta situación es más evidente en el espectro FTIR de las muestras de cobre expuestas a 200 ppm de vapores de ácido acético, donde la ν_{as} (COO^-) aparece situada a 1605 cm^{-1} y 1560 cm^{-1} , la ν_s (COO^-) se presenta desdoblada y desplazada hacia mayores números de onda, a 1448 cm y 1422 cm^{-1} . El espectro FTIR de las muestras de cobre expuestas a 300 ppm de vapores de ácido acético es

similar a este último (200 ppm); en ambos casos la banda del agua se observó que tenía una estructura fina con máximos situados a 2489, 3392 y 3284 cm^{-1} .

5.1.2.6 Análisis termogravimétrico (TG) y termodiferencial (DTA)

La Figura 18a muestra las curvas del análisis termogravimétrico (TG) y termodiferencial (DTA) correspondientes a muestras de cobre expuestas a 100 ppm de vapores de ácido acético. Se puede observar una primera pérdida de peso (1,63%) entre 75 y 123°C en la curva TG, asignada a la deshidratación del acetato de cobre dihidratado. Inmediatamente después, se produce una segunda pérdida de peso (3,26%) hasta los 178°C, que se puede atribuir a la deshidroxilación del hidroxiacetato de cobre dihidratado, confirmando los resultados anteriores obtenidos con la técnica de DRX. Estas dos pérdidas de peso corresponderían a los picos endotérmicos de la curva DTA situados a 100 y 129°C (ver recuadro pequeño en la Figura 18a). Una tercera pérdida de peso (21,63%) se produce entre 193 y 266°C, atribuible a la oxidación del acetato de cobre para dar tenorita (CuO), de acuerdo con la reacción siguiente



Inmediatamente después, tiene lugar un incremento de peso (4,86%) hasta los 500°C, debido a un proceso de oxidación de la cuprita dando tenorita



que se identificó mediante DRX, como producto final de la reacción. Estos últimos procesos se encuentran parcialmente solapados, como se muestra en el proceso exotérmico observado en la curva DTA entre 220 y 270°C. La variación de entalpía (ΔH) a las diferentes temperaturas se calculó utilizando el programa *Outokumpu HSC Chemistry* 97036-ORC-T¹²⁶.

Las Figuras 18b y 18c muestran las curvas TG y DTA para las muestras de cobre expuestas a 200 y 300 ppm de vapores de ácido acético, respectivamente. El comportamiento térmico similar de ambas muestras indicado en la forma de las curvas y en la variación de peso corrobora los resultados de DRX. Ambas muestras están formadas por una mezcla de cuprita y acetato de cobre, si bien una pequeña cantidad de hidroxiacetato de cobre está presente en la muestra correspondiente a 200 ppm. Una primera pérdida de peso (8,5%) tiene lugar entre 85-167°C, que se puede atribuir a la deshidratación del acetato de cobre, correspondiendo al primer pico endotérmico en la curva DTA. Posteriormente, se produce una pérdida de peso (46,5%) que se puede atribuir a la oxidación del acetato de cobre, Ecuación (11), seguida de un incremento de peso (3,5%) correspondiente a la oxidación de la cuprita, Ecuación (12). En ambas muestras el producto final del proceso de descomposición es de nuevo tenorita, identificada por DRX. En las muestras de cobre expuestas a 300 ppm de vapores de ácido acético ambos procesos, Ecuaciones (11) y (12), están más diferenciados que en las muestras de cobre expuestas a 200 ppm, como se puede comprobar, por ejemplo, en los picos definidos a 304 y 310°C del proceso exotérmico en la Figura 18c.

5.1.2.7 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La Figura 19 muestra la imagen obtenida por MEB de una muestra de cobre expuesta a 10 ppm de vapores de ácido acético durante 21 días. Se puede observar una capa de productos de corrosión, de un tamaño de grano no homogéneo de hasta 1 μm , orientada siguiendo las rayas del pulido. Por los resultados obtenidos con las técnicas electroquímicas, esta capa se puede identificar como óxido cuproso. Esta primera capa de cuprita no está ordenada cristalográficamente, apareciendo, por lo tanto, amorfa en la difracción de rayos X.

Las manchas de la superficie de la muestra expuesta a 50 ppm de vapores de ácido acético (Figura 20a) pueden ser atribuidas a gotas condensadas sobre la superficie del cobre. Se pueden observar dos tipos de gotas sobre la superficie del cobre: gotas de color claro (marcadas con 1) y gotas de color oscuro (marcadas con 2). Ambos tipos de gotas son heterogéneos en tamaño (entre 0,1 y 0,5 mm de diámetro). Algunas de estas gotas comenzaron a escurrir sobre la superficie vertical de las muestras de cobre, dando lugar a formas ovaladas. En la ampliación de una de las gotas claras (Figura 20b) se pueden observar cristales bien formados de cuprita de un tamaño de hasta 4 μm . En esta figura también se puede apreciar el borde de la gota, y el contraste con la capa inferior de cuprita amorfa de un tamaño de grano mucho menor. La Figura 20c muestra una ampliación de una de las gotas de color oscuro de la Figura 20a, en la que se puede observar el crecimiento dendrítico de los cristales, identificados previamente por DRX como hidroxiacetato de cobre. Teniendo en cuenta los productos de reacción que se forman bajo las gotas, se puede afirmar que las gotas de colores claro y oscuro corresponden a gotas de agua y de ácido acético, respectivamente¹²⁷. Las micrografías corroboran que la formación del hidroxiacetato de cobre no se hace a expensas de la capa de cuprita, sino sobre esta, como se había propuesto anteriormente al discutir los resultados de DRX. Las cristalizaciones arborescentes se formarían a partir del de ácido acético que penetraría hasta el cobre del substrato a través de los poros existentes en la capa de cuprita. El crecimiento de los cristales de hidroxiacetato de cobre se produce desde el borde de la gota, donde la concentración local de ácido acético es mayor, hacia el interior de la gota.

En la micrografía de la muestra de cobre expuesta a 100 ppm de ácido acético (Figura 21) se pueden observar tres tipos de morfologías cristalinas, que corresponderían al hidroxiacetato de cobre (marcado con 1), acetato de cobre (marcado con 2) y cuprita (marcado con 3) que, además, presentan un desarrollo desigual. Se pueden observar maclas de cuprita de un tamaño de hasta 100 μm en la parte superior de la micrografía. En la micrografía de los cristales atribuidos al

hidroxiacetato de cobre dihidratado (Figura 21b), se pueden observar los cristales bien formados, en forma de prisma rectangular, con aristas y caras bien definidas y de un tamaño de hasta 10 μm , creciendo sobre la capa inferior de óxido cuproso (visible en la zona inferior derecha de la imagen). Se puede observar también la presencia de otra fase cristalina, consistente en pequeños cristales irregulares con forma de láminas, que crece sobre los cristales de hidroxiacetato de cobre y de forma perpendicular a estos. Estos cristales se pueden atribuir al acetato de cobre dihidratado. La Figura 21c es una ampliación de una zona con un aglomerado de cristales de acetato de cobre que han crecido sobre los cristales prismáticos de hidroxiacetato de cobre después de 21 días de ensayo.

Al aumentar la concentración de vapores de ácido acético (Figura 22) los cristales predominantes son los cristales laminares de acetato de cobre, creciendo sobre la cuprita del fondo. En este caso no aparecen ya los cristales prismáticos de hidroxiacetato de cobre, concordando con los resultados de DRX que mostraban que la máxima cantidad de hidroxiacetato aparecía en la muestra expuesta a 100 ppm, mientras que a 200 ppm la pátina esta formada prácticamente por acetato de cobre. Cuando la concentración aumenta hasta 300 ppm de vapores de ácido (Figura 23), la capa de acetato de cobre cubre toda la superficie de la muestra, y no sólo zonas puntuales como en la muestra anterior (200 ppm). En algunas zonas se pueden observar grandes cristales de cuprita (marcados con 1), apareciendo entre los cristales de acetato de cobre, que muestran una pauta de desarrollo irregular debido a la alta concentración de vapores de ácido acético.

En resumen, se puede afirmar que los vapores de ácido acético producen al 100% de humedad relativa una alta velocidad de corrosión en el cobre, que lleva aparejada una grave alteración de la apariencia del mismo. Sobre la superficie del cobre se forma una pátina mate, de color marrón a concentraciones bajas o tiempos de exposición cortos, y de color verde esmeralda para tiempos o concentraciones

mayores. Esta pátina está constituida por una capa de cuprita, sobre la que se desarrolla una capa de acetato de cobre. Este acetato de cobre se forma por reacción del ácido acético con el cobre de la base a través de los poros y defectos de la capa de cuprita. Como producto de reacción intermedio se forma un hidroxiacetato de cobre, que es el compuesto predominante tras 21 días de exposición en la concentración intermedia (100 ppm). A menores concentraciones la pátina está constituida fundamentalmente por cuprita, mientras que a concentraciones mayores el compuesto predominante es el acetato de cobre.

5.1.3 Cobre expuesto a vapores de ácido fórmico

5.1.3.1 Aspecto visual de las muestras

Como en el caso del ácido acético, el aspecto visual de las muestras de cobre cambia a medida que aumenta la contaminación por ácido fórmico. La Figura 24 muestra el aspecto de las muestras de cobre expuestas a 10, 100 y 300 ppm vapores de ácido fórmico durante 21 días.

Tras la exposición a 10 ppm de ácido fórmico el cobre presenta un aspecto mate de color anaranjado oscuro. Las muestras de cobre expuestas a 50 ppm de ácido fórmico (no mostrada en la figura) presentan ya un cambio de color importante. Se aprecia un color marrón grisáceo, con reflejos azulados. Las muestras de cobre expuestas a 100 ppm de ácido fórmico presentaban una capa oscura, de color marrón grisáceo, sobre la cual se podían observar pequeños puntos de color oscuro. Al observar los productos de corrosión con lupa binocular aparecían de color marrón oscuro, rodeados por un borde interno de color rojo oscuro y un borde exterior de color verde azulado. En el caso de la muestra expuesta a 200 ppm de ácido fórmico (no mostrada en la figura) el aspecto era similar a la de 100 ppm, si bien la capa de productos de corrosión era mayor, y se apreciaban dos tipos de puntos: unos de color azul verdoso y de, aproximadamente, 1,5 mm de diámetro, mientras que los otros eran de color verde oscuro y de un tamaño menor. Finalmente, en la muestra expuesta a 300 ppm de vapores de ácido fórmico, una capa uniforme de color marrón oscuro cubría totalmente las muestras. Sobre esta capa se apreciaba una gran cantidad de cristales de color azul verdoso claro.

Como en el caso del ácido acético, la alteración visual que se produce alteraría significativamente la lectura de un objeto de valor histórico-artístico de

cobre expuesto a estas condiciones. En el caso de la concentración más baja, la alteración de color no es demasiado importante, pero la superficie tiene un aspecto mate. A la concentración más alta, sin embargo, la pátina formada resulta menos homogénea que en el caso del acético, apareciendo cristales de distintos tonos de azul y distintos tamaños. En el caso de un objeto con pequeños detalles superficiales, como grabados, inscripciones, etc., estos podrían quedar distorsionados por esta irregularidad de la pátina.

5.1.3.2 Velocidad de corrosión determinada mediante ensayos gravimétricos

En la Figura 25 se muestra los resultados de la velocidad de corrosión, expresada en mdd, obtenidos gravimétricamente, para el cobre expuesto a la acción de vapores de ácido fórmico durante 21 días. Como se puede observar, la velocidad de corrosión alcanza un valor máximo de 13 mdd. La velocidad de corrosión parece aumentar siguiendo una ley parabólica dependiente de la concentración de los vapores de ácido fórmico. Este comportamiento es típico de los materiales en los cuales los productos de corrosión desempeñan un papel importante en la protección del material¹²⁸.

Comparando con los resultados obtenidos anteriormente, se puede comprobar que los vapores de ácido fórmico producen menor velocidad de corrosión que los vapores de ácido acético. Por ejemplo, 300 ppm de ácido fórmico causan una velocidad de corrosión en el cobre de 13 mdd, mientras que esa misma contaminación de ácido acético produce 23 mdd. En el caso de las concentraciones de 50 y 100 ppm, las diferencias son aun mayores, siendo la velocidad de corrosión en el caso del acético aproximadamente el triple que en el caso del fórmico.

Resulta complicado explicar la menor velocidad de corrosión originada por el ácido fórmico que por el ácido acético, sobre la base de sus constantes de disociación en solución acuosa: $1,77 \times 10^{-4}$ a 20°C para el ácido fórmico, y $1,76 \times 10^{-5}$ a 25°C para el ácido acético¹²⁹. La razón para esta diferencia podría estar en la distinta naturaleza de los productos de corrosión formados. En presencia de vapores de ácido fórmico, la capa de productos de corrosión que se forma es muy compacta y adherente, como se observa en las micrografías de MEB (Figuras 32–36). Esta capa de productos de corrosión dificultaría la reacción de los vapores de ácido fórmico con el metal base. Sin embargo, en presencia de vapores de ácido acético la capa de productos de corrosión es poco adherente y de naturaleza porosa³⁰, que no impiden la reacción de los vapores de ácido acético con el cobre. Estos resultados concuerdan con la literatura para el caso de la corrosión en fase vapor del acero^{81, 128}.

La corrosión del cobre consiste en productos de corrosión voluminosos. Durante la primera semana de experimentación, estos productos voluminosos, que pueden ocasionar zonas anódicas en la superficie del cobre, estaban rodeados de zonas exentas de productos de corrosión, que actuarían como zonas catódicas para la reducción del oxígeno. Después de la primera semana de exposición toda la superficie del cobre estaba cubierta de productos de corrosión.

5.1.3.3 Ensayos electroquímicos

Las Figuras 26, 27 y 28 muestran las curvas de reducción catódica de las muestras de cobre expuestas a 10, 100 y 300 ppm de vapores de ácido fórmico respectivamente, y 100% HR, para varios tiempos de exposición.

En la Figura 26 se pueden observar cuatro picos en la curva de un día de exposición. Un primer pico, situado a $-0,6 V_{ESC}$, se puede atribuir a la reducción de

una capa de óxido cuproso amorfo, cuprita (Cu_2O)^{117, 118, 121}. Un segundo pico, situado a aproximadamente $-0,69 V_{\text{ESC}}$, se puede atribuir a la reducción del hidróxido cúprico monohidratado ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)^{117, 118}. El tercer pico, situado a $-0,83 V_{\text{ESC}}$ se puede atribuir a la reducción del formiato de cobre amorfo que aparece en los resultados de FTIR (ver Figura 31 y discusión más adelante). El área bajo el pico definido a $-0,6 V_{\text{ESC}}$, correspondiente al óxido cuproso amorfo (Figura 26) no aumenta con el tiempo de exposición. Se puede afirmar, por lo tanto, que el espesor de la capa de óxido cuproso amorfo no aumenta a lo largo de los 21 días de exposición. Tras cuatro días de exposición, los picos atribuidos al hidróxido y al formiato crecen, manteniéndose estables los otros. En las curvas de 14 y 21 días los resultados son similares. El pico del formiato amorfo aumenta y se define mejor según pasan los días, mientras que el pico correspondiente al hidróxido alcanza su máximo a los cuatro días de exposición, disminuyendo posteriormente.

En las curvas de reducción correspondientes a las muestras expuestas a 100 ppm de ácido fórmico (Figura 27) se puede observar que el comportamiento en los primeros días es similar a las muestras expuestas a 10 ppm de ácido fórmico. Sin embargo, tras 14 días de exposición el principal pico se define a $-1,0 V_{\text{ESC}}$, que correspondería según los resultados de DRX al formiato de cobre cristalino que se está empezando a formar a este nivel de contaminación. El pequeño hombro que aparece a $-0,85 V_{\text{ESC}}$ correspondería al formiato amorfo. A los 21 días de ensayo, el pico es similar al anterior y sólo se observa que la capa de formiato ha crecido ligeramente.

En la Figura 28, correspondiente a 300 ppm, desde el principio sólo se define un pico ancho a potenciales alrededor de $1,0 V_{\text{ESC}}$, que puede ser asignado sin duda al formiato de cobre. Se puede comprobar como desde el primer día al decimocuarto el pico apenas crece, y menos aún desde éste al vigesimoprimeros. Parece, por lo tanto, que a estas concentraciones altas el formiato de cobre forma desde el primer día una capa protectora que impide el posterior desarrollo de la corrosión. Estos resultados

concuerdan con la estabilización de la velocidad de corrosión observada anteriormente por técnicas gravimétricas

En la Figura 29 se muestra una curva galvanostática de reducción de una muestra de cobre expuesta a 10 ppm de ácido fórmico para distintos tiempos de exposición. En la curva correspondiente a un día, se pueden observar tres regiones: a $-0,62 V_{ESC}$, $-0,77 V_{ESC}$ y $-0,87 V_{ESC}$, que corresponderían según los resultados anteriores a cuprita amorfa, hidróxido cuprico y formiato de cobre. Sin embargo, en las curvas de 4, 7 y 21 días sólo se observa un amplio rellano, situado entre $-0,82 V_{ESC}$ y $-0,88 V_{ESC}$, correspondiente al formiato, tras el cual aparece desprendimiento de burbujas de hidrógeno en la superficie de la muestra y el potencial se estabiliza, indicando que todos los productos de corrosión de la superficie del cobre han sido reducidos y que la superficie está limpia. En este ensayo no aparecen a partir del 4 día el hidróxido ni la cuprita que si que mostraban las curvas potenciodinámicas. El espesor de la capa de corrosión se obtuvo usando la ley de *Faraday*¹²². Para calcular el espesor se supuso que la densidad media de la capa de productos de corrosión en la región de $-0,62 V_{ESC}$ era la de la cuprita ($6,0 \text{ g/cm}^3$), en la región de $-0,77 V_{ESC}$ era la del hidróxido de cobre ($3,37 \text{ g/cm}^3$) y en la región entre $-0,82 V_{ESC}$ y $-0,88 V_{ESC}$ era la del formiato de cobre ($1,81 \text{ g/cm}^3$). Sin tener en cuenta la rugosidad superficial de la muestra, y suponiendo que las capas de pátina son uniformes, los espesores calculados son los que se muestran en la Tabla VI.

Tabla VI. Espesor de las capas de productos de corrosión de una muestra de cobre en presencia de 10 ppm vapor de ácido fórmico. Tiempo de ensayo 1, 4, 7 y 21 días.

Tiempo (días)	Compuesto	Tiempo de reducción (s)	Espesor (nm)
1	Cuprita amorfa	9	2,78
1	Hidróxido cúprico	15	5,62
1	Formiato de cobre	45	72,66
4	Formiato de cobre	132	213,13
7	Formiato de cobre	155	250,26
21	Formiato de cobre	164	264,79

5.1.3.4 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 30 se muestran los resultados de DRX obtenidos a ángulos 2θ entre 10 y 60 grados de todas las muestras. En el caso de la muestra expuesta a 10 ppm de ácido fórmico el difractograma muestra, además de los picos del cobre, otros picos d_{001} ($2\theta = 13,25^\circ$) y d_{002} ($2\theta = 26,72^\circ$) que corresponden al hidróxido de cobre monohidratado ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [JCPDS 42-746] (picos marcados con *b*). Los difractogramas correspondientes a 50 y 100 ppm de ácido fórmico presentan la presencia del hidróxido de cobre monohidratado ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y los picos correspondientes a la cuprita (Cu_2O) [JCPDS 5-667] (picos marcados con *o*). Se puede observar la presencia de una tercera fase, poco cristalizada, que se está empezando a formar a estos niveles de contaminación. Esta fase podría consistir en un hidroxiformiato de cobre formado como un producto de reacción intermedio (ver Ecuación (17) más adelante).

Los picos correspondientes a la cuprita disminuyen a medida que aumenta la contaminación desde 100 ppm hasta 300 ppm. Una evolución similar se puede observar en el hidróxido de cobre, en el cual los picos de difracción apenas pueden ser observados en el difractograma correspondiente a 300 ppm. Los picos no asignados en los difractogramas de las muestras expuestas a 200 ppm y 300 ppm se pueden atribuir a un formiato de cobre. Se puede suponer que el formiato de cobre es una sal tetrahidratada ya que presenta un pico muy intenso para un ángulo $2\theta = 13,08^\circ$, pero la complejidad del difractograma podría indicar la presencia de una mezcla de sales con diferente hidratación. El formiato de cobre parece formarse a partir del hidróxido de cobre, ya que si bien en la muestra de 200 ppm de ácido fórmico ambas fases coexisten, al aumentar la concentración de ácido fórmico hasta 300 ppm los picos correspondientes al hidróxido desaparecen. Estos resultados se pueden explicar por una reacción de disolución-precipitación.

Cuando el cobre se expone a una HR del 100% el vapor de agua adsorbido provoca el comienzo de un proceso de corrosión localizado en defectos de la superficie, y esta reacción puede ser catalizada por el ácido fórmico. La primera reacción que ocurriría sería



y como primer producto de corrosión sólido se forma el hidróxido de cobre monohidratado, $(\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$; por lo tanto, el ion cuproso se oxidaría



La reacción catódica



produce iones hidroxilo, que pueden migrar hacia las zonas anódicas para formar hidróxido de cobre. La formación del hidróxido de cobre puede tener lugar después o durante el proceso de secado de las gotas.

La presencia de hidróxido en la superficie del cobre inicialmente expuesta sirve de base para la formación del formiato de cobre. La formación del mismo podría ser del modo siguiente

(1) En zonas locales de la superficie, el ácido fórmico reaccionaría con el hidróxido presente



A concentraciones de ácido fórmico bajas, se podrían formar hidroxiformatos, como productos de reacción intermedios, de acuerdo a la reacción siguiente

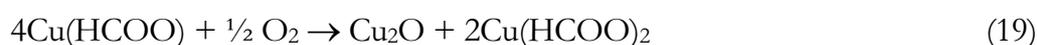


La formación del formiato de cobre a partir del hidróxido resulta consistente con los resultados obtenidos electroquímicamente (Figura 26), en los cuales se observa que el aumento del pico del formiato lleva aparejada la disminución del pico del hidróxido.

(2) El formiato de cobre se forma sobre la superficie del cobre a partir de los iones cuprosos. Según *Notoya*³⁸, se formaría un complejo entre el ácido fórmico y los iones cuproso de la Ecuación (13)



Posteriormente, el formiato cuproso se oxidaría a formiato cúprico



Según esta reacción última, se formarían tanto la cuprita como el formiato. La cuprita puede formarse, también, según la reacción siguiente



Los iones hidroxilo provendrían de la reacción catódica, Ecuación (15).

5.1.3.5 Espectroscopía infrarroja (FTIR)

La Figura 31 muestra los espectros de FTIR de todas las muestras. Las bandas se asignaron basándose en datos bibliográficos¹³⁰. Se pueden observar claras diferencias entre los espectros. En la muestra expuesta a 10 ppm de ácido fórmico, el espectro muestra una banda ancha a 3458 cm^{-1} , correspondiente al modo vibracional de tensión de la molécula de agua. El hombro observado a 3572 cm^{-1} y la banda ancha a 1073 cm^{-1} se pueden atribuir a los modos de tensión y de deformación del grupo hidroxilo, respectivamente. La presencia de bandas correspondientes al grupo carboxilato, a 1595 , 1378 y 1377 cm^{-1} podría indicar la formación de un formiato de cobre amorfo, ya que no aparece en los resultados de DRX, pero sí en las curvas de reducción (Figuras 26 y 27).

Cuando la concentración del vapor de ácido fórmico aumenta de 50 ppm hasta 200 ppm el espectro muestra mejor definición de los modos de tensión del grupo hidroxilo. Tanto en el espectro de 50 ppm como en el de 100 ppm se puede observar una banda a 627 cm^{-1} , atribuible a la cuprita. La intensidad de esta banda disminuye a medida que aumenta la cantidad de vapor de ácido fórmico. Estos resultados concuerdan con los obtenidos utilizando la técnica de DRX. No se observan las bandas correspondientes al hidróxido de cobre y a la cuprita en los espectros FTIR correspondientes a la muestra expuesta a 300 ppm de ácido fórmico. Por lo tanto, todo el espectro puede ser atribuido al formiato de cobre.

5.1.3.6 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La Figura 32 muestra una micrografía obtenida con la técnica de MEB de la muestra expuesta a la acción de 10 ppm de vapores de ácido fórmico durante 21 días. Se puede observar como la corrosión se ha extendido por toda la superficie de la muestra, tapando las rayas del pulido. Esta capa de productos de corrosión tiene un aspecto amorfo, y posiblemente corresponde al formiato amorfo mostrado previamente por otras técnicas. La capa de productos de corrosión no es uniforme, y los productos de corrosión han comenzado a crecer en zonas localizadas de la superficie. En estas áreas se ha comenzado a formar el hidróxido de cobre cristalino. Estos resultados concuerdan con los previamente obtenidos por otras técnicas. Comparando esta micrografía con la de 10 ppm de ácido acético (Figura 19), se puede comprobar como en el caso del ácido fórmico la capa de productos de corrosión es mucho más compacta y menos porosa que aquella, con lo que la reacción de los vapores ácidos con el cobre se vería dificultada.

Cuando la contaminación es de 50 ppm (Figura 33) toda la superficie del cobre está cubierta por los productos de corrosión bien cristalizados, observándose cristales de hasta aproximadamente 5 μm . El espesor de esta capa varía de unas zonas a otras. Igualmente, se puede observar como los productos de corrosión han precipitado en forma de anillo, a partir de una gota depositada. De acuerdo con los resultados de DRX estos cristales serían de cuprita o hidróxido cúprico, que son los principales componentes de la pátina formada a este nivel de contaminación.

La Figura 34 muestra dos imágenes de MEB de la muestra de cobre expuesta a la acción de 100 ppm de ácido fórmico. Se puede observar como a este nivel de contaminación la capa de productos de corrosión es muy porosa y no puede proteger la superficie del cobre. El gran cristal que aparece en la Figura 34b puede ser atribuido al hidróxido cúprico.

En la Figura 35 se muestran tres micrografías de MEB de una muestra de cobre expuesta a 200 ppm de ácido fórmico durante 21 días. Se puede observar un gran desarrollo cristalino, con cristales casi perfectos de hidróxido de cobre (cristales en forma de placas amontonadas) y de cuprita (cristales de formas cúbicas). El formiato de cobre, que correspondería a las formas onduladas de la Figuras 35a y 33b, parece formarse a partir de depósitos posteriores. Esta morfología resulta consistente con el mecanismo de disolución-precipitación propuesto en la presente Memoria para la formación del formiato de cobre. La superficie ondulada y suave indicaría un proceso rápido de secado.

La Figura 36 muestra una imagen de MEB de la muestra expuesta a 300 ppm de vapores de ácido fórmico durante 21 días. Como se puede observar, la superficie aparece cubierta por una capa de aspecto suave y en forma de burbujas, que según los otros resultados obtenidos puede ser asignada al formiato de cobre. Si se compara esta micrografía con la del cobre expuesto a la misma concentración de ácido acético (Figura 23), se puede comprobar que en este caso los productos de corrosión son mucho más compactos y menos porosos. La existencia de esta pátina compacta y adherente sería la responsable de la menor velocidad de corrosión encontrada en el cobre expuesto a vapores de ácido fórmico que en el cobre expuesto a vapores de ácido acético.

En resumen, se puede afirmar que los vapores de ácido fórmico producen al 100% de humedad relativa una alta velocidad de corrosión, pero menor que el ácido acético en las mismas concentraciones. La pátina que se forma es de color marrón, más oscuro según aumenta la concentración de ácido fórmico. A la concentración más alta, aparecen numerosos cristales de color azul verdoso claro sobre el fondo de color marrón oscuro. En las concentraciones más bajas, la pátina está constituida por cuprita e hidróxido cúprico. Al aumentar el nivel de contaminación, se empieza a formar formiato de cobre, al reaccionar el ácido acético

con el hidróxido de cobre. El formiato de cobre forma una capa uniforme y compacta que relentiza la velocidad de corrosión.

5.2 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS) CON MUESTRAS PATRONES

El cobre ha sido ampliamente estudiado por medio de la técnica de XPS. Existen abundantes trabajos en los que se ha estudiado y se han establecido espectros patrones para distintos compuestos de cobre. Sin embargo, en el caso del acetato de cobre apenas existen referencias y resultan bastante contradictorias: *Brand y Freiser*¹³¹ sitúan el pico del acetato de cobre en 931,6 eV; *Yoshida y col.*¹³², sin embargo, dan una energía para el acetato de 934,8 eV, es decir, 3,2 eV más alto que los anteriores autores. En un término medio se sitúan *Frost y col.*¹³³, que sitúan el pico del acetato 2 eV por encima del de la cuprita, lo que en nuestro caso correspondería aproximadamente a 934,4 eV. En el caso del formiato de cobre desgraciadamente no se ha encontrado ninguna referencia en la literatura.

Dada la inexistencia de referencias bien establecidas para estos compuestos, lo primero que se realizó fue un estudio de los productos puros, para intentar establecer los parámetros que permitieran un posterior ajuste de los espectros obtenidos en el cobre expuesto a los vapores de los ácidos acético y fórmico. Una vez analizados los espectros obtenidos del acetato y el formiato de cobre se comprobó que los picos característicos de estos compuestos salían a energías y anchuras muy similares a las citadas en la literatura para el hidróxido cúprico. Por ello, para establecer de la forma más precisa posible los parámetros a utilizar en el ajuste del hidróxido en las condiciones experimentales de la presente investigación (para intentar diferenciar entre hidróxido y acetato o formiato) se analizó también un patrón de hidróxido de cobre en polvo. A continuación se discuten los resultados obtenidos.

5.2.1 Acetato de cobre

En la Figura 37 se muestran los espectros de alta resolución del patrón de acetato de cobre. En el espectro del carbono los picos situados a 284,6 y 288,4 eV pueden ser atribuidos al carbono en los enlaces C–C y O=C–O, respectivamente, presentes en la molécula del acetato de cobre. La posición del pico del carbono correspondiente al enlace éster concuerda con la encontrada por *Hammond y col.* para el acetato de plata y el acetato de sodio¹³⁴. Si bien, según la estequiometría del acetato de cobre, la proporción entre ambos habría de ser 1:1, el pico correspondiente al enlace C–C es mucho mayor debido a la contribución de la contaminación. El pico situado a 286,1 eV corresponde al carbono unido mediante un enlace simple al oxígeno. En la molécula del acetato no aparece este enlace sino formando parte del grupo éster, que da el pico situado a 288,4 eV, por lo que su origen puede ser atribuido a la descomposición del acetato por la radiación de los rayos X¹³³ o a contaminación. La degradación de algunos compuestos de cobre por la radiación de los rayos X y por el bombardeo con iones argón es un fenómeno conocido: el hidróxido cúprico ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) se descompone rápidamente por la exposición al vacío y por la radiación de rayos X, dando óxido cuproso (Cu_2O), como se muestra más abajo; los sulfitos, de igual modo, se descomponen bajo la acción de los iones argón dando lugar a una mezcla de sulfuros y sulfatos²⁸.

En el pico del oxígeno (Figura 37b) la principal componente está situada a aproximadamente 531,5 eV. Este pico se puede atribuir a los dos átomos de oxígeno del grupo éster del acetato. En el espectro no hay diferencias apreciables entre ambos átomos de oxígeno¹³⁴. Los otros dos picos que aparecen pueden ser atribuidos, de nuevo, a la degradación del acetato o bien a impurezas. El pico situado a 529,8 eV corresponde al oxígeno en forma de óxidos metálicos, y el pico situado a aproximadamente 533 eV corresponde al oxígeno unido por enlace simple

a un carbono, cuya presencia ya se ha observado en el pico del carbono, o bien a agua adsorbida.

En el pico del cobre (Figura 37c) el pico principal aparece a una energía de 934,2 eV, y se puede atribuir al acetato de cobre. Asimismo, aparecen dos satélites pronunciados, típicos del cobre en estado de oxidación Cu(II), a 943,4 y 939,6 eV. A energías de ligadura más bajas aparece un pequeño pico, a aproximadamente 933,4 eV, que puede ser atribuido al óxido cúprico, y que se correspondería con la componente observada en el oxígeno a 529,8 eV.

El espectro del Auger LMM del cobre presenta un máximo a una energía de ligadura de 337,9 eV. Esta energía resulta ligeramente más alta que la atribuida en la literatura al óxido cuproso, a aproximadamente 337 eV. La presencia de cierta contribución del óxido cuproso puede ser la causante de la gran anchura de este pico.

Para corroborar estas asignaciones de los picos se estudiaron las proporciones atómicas. Éstas se obtuvieron a partir del área de cada pico, aplicando los factores de sensibilidad obtenidos de la literatura¹¹⁵. Las posiciones de los picos y los porcentajes atómicos obtenidos se detallan en la Tabla VII.

Tabla VII. Posición y asignación de los picos y porcentaje atómico.

Elemento	Pico	Posición, eV	Porcentaje atómico, %
Carbono	C–C	284,6	38,9
	C–O	286,1	7,1
	O=C–O	288,4	12,5
Oxígeno	O–Cu	529,8	3,2
	O=C–O	531,5	26,5
	O–C	533	4,7
Cobre	Acetato	934,2	6,3
	Cu ₂ O	932,5	0,8
Cobre LMM	Acetato	337,9	-

Considerando las áreas de los picos asignados al acetato en los espectros del carbono, oxígeno y cobre, se puede observar que la relación C:O:Cu que se obtiene es 1,98:4,20:1, respectivamente, resultados que concuerdan de manera excelente con la relación teórica del acetato de cobre, 2:4:1.

Con el fin de estudiar el posible efecto del bombardeo con iones argón sobre el acetato de cobre, se realizó un bombardeo de la muestra durante 5 minutos. Los espectros del carbono, oxígeno, cobre y Auger LMM del cobre obtenidos tras este bombardeo se muestran en la Figura 38. Como se puede observar, en general, se aprecia un cambio importante en la forma de los picos.

En el pico del carbono (Figura 38a) la principal diferencia que se observa es una importante disminución del pico C–C. Esto es debido a que tras el bombardeo con iones argón desaparece parte de la contaminación superficial de hidrocarburos, y la proporción entre el pico C–C y el pico O=C–O se aproxima a la teórica 1:1 que correspondería al acetato de cobre.

En el pico del oxígeno (Figuras 38b y 38c) se aprecia, fundamentalmente, un aumento notable del pico situado a energías más bajas, correspondiente a los óxidos metálicos. Este pico tendría su origen en la reducción del acetato de cobre para dar óxido de cobre. Este efecto resulta aún más evidente en el pico del cobre. En él se puede observar como el pico mayoritario no es ya el correspondiente al acetato, sino un pico estrecho que aparece a una energía de aproximadamente 932,4 eV, y que puede ser atribuido al óxido cuproso (Cu_2O) o al cobre metálico (Cu^0).

Para distinguir entre el óxido cuproso y el cobre metálico es necesario recurrir al pico Auger LMM del cobre (Figura 38d). En el pico Cu LMM, el cobre metálico se presenta como un pico estrecho, con una estructura fina bien definida a energías de ligadura bajas y con un máximo a aproximadamente 335 eV; mientras que el óxido cuproso presenta un pico más ancho y peor definido, con un máximo a aproximadamente 337 eV¹³⁵. En el presente caso, se puede observar como aparece en el espectro el pico estrecho a 335 eV, lo que indica que tras el bombardeo con iones argón una parte del acetato se ha reducido hasta dar cobre metálico. El pico del óxido cuproso no puede distinguirse claramente en este espectro, pues queda enmascarado entre los otros. Sin embargo, la presencia del óxido cuproso queda confirmada por la presencia del oxígeno en forma de óxido metálico.

Estos resultados indican, por lo tanto, que el acetato de cobre no es estable y que se degrada por el bombardeo con iones argón; es decir, que la información que se pueda obtener tras el bombardeo no es fiable desde el punto de vista del estado químico de los elementos que aparecen.

5.2.2 Formiato de cobre

Los resultados obtenidos en el análisis por XPS del formiato de cobre se muestran en la Figura 39. En ella se presentan los espectros de alta resolución del carbono (a), oxígeno (b), cobre (c) y Auger LMM del cobre (d). En el espectro del carbono la característica más destacable es, de nuevo, el pronunciado pico situado a 288,3 eV, atribuible al enlace éster del formiato. Este pico se dibuja a energías muy similares a las encontradas en el acetato (0,1 eV menos), por lo que en este pico no se puede distinguir entre ambos. El resto de los picos situados a 284,6, 286,1 y 287,6 eV (atribuibles a los enlaces C–C, C–O y C=O, respectivamente) tienen su origen en la capa de contaminación. Comparando este espectro con el del acetato (Figura 37a) se puede comprobar que la única diferencia notable es la diferencia de proporciones entre los picos atribuibles a enlaces éster y los atribuibles a enlaces C–C, ya que mientras en el acetato estos últimos aparecen formando parte de la molécula, en el formiato aparecen sólo causados por la contaminación.

Las componentes que aparecen en el espectro del oxígeno (Figura 39b) son muy similares a las obtenidas en el caso del acetato. De nuevo, el pico principal atribuible a los dos oxígenos del enlace éster aparece a aproximadamente 531,5 eV, y aparecen los otros picos menores correspondientes al oxígeno en forma de óxidos metálicos (529,7 eV) y a agua u oxígeno unido por enlace simple con el carbono.

Por último, los espectros del cobre y el Auger LMM del cobre (Figuras 39c y 39d) resultan igualmente similares a los obtenidos en el acetato (Figuras 37c y 37d). La energía a la que se sitúa el pico correspondiente al éster es la misma en ambos casos (934,2 eV), al igual que los satélites y el pico Auger. La única diferencia que se aprecia es la presencia de una mayor cantidad de cuprita en el caso del formiato, que también tiene su correspondencia en el pico del oxígeno.

En la Tabla VIII se muestran las posiciones y los porcentajes atómicos de los picos obtenidos en los espectros de la Figura 39. La proporción entre los picos asignados al formiato en los espectros del carbono, oxígeno y cobre es 2,00:5,42:1. Comparándola con la relación teórica (2:4:1) se puede observar que existe una cantidad excesiva de oxígeno. Teniendo en cuenta que la posición asignada al formiato en el espectro del oxígeno es igual a la que tendrían los hidróxidos, es posible que este exceso sea debido a la presencia de grupos hidróxido, quizás como producto de la degradación del formiato por la exposición a los rayos X.

Tabla VIII. Posición y asignación de los picos y porcentaje atómico.

Elemento	Pico	Posición, eV	Porcentaje atómico, %
Carbono	C-C	284,6	27,3
	C-O	286,1	1,5
	C=O	287,6	1,4
	O=C-O	288,3	14,5
Oxígeno	O-Cu	529,7	4,9
	O=C-O	531,6	39,4
	O-C	533	2,1
Cobre	Formiato	934,2	7,3
	Cu ₂ O	932,5	1,7
Cobre LMM	Formiato	337,9	-

Al igual que se hizo con el acetato de cobre, para estudiar el efecto del bombardeo con iones argón se realizó un bombardeo de la muestra durante 5 minutos. Los espectros de XPS obtenidos para el carbono (a), oxígeno (b), cobre (d) y Auger LMM del cobre (d) se muestran en la Figura 40. La asignación de los picos es la misma que en los espectros sin bombardear. En el espectro del carbono todos los picos han disminuido de intensidad, pero especialmente los atribuidos a la

contaminación. En el oxígeno la principal diferencia es el aumento notable del pico correspondiente a los óxidos metálicos, acompañado de la disminución del pico asignado al formiato. La mayor diferencia está en el espectro del cobre, donde aparece un pico estrecho situado a 932,4 eV, que puede ser asignado a la cuprita o al cobre metálico. Mientras, el pico asignado al acetato ha disminuido mucho, al igual que los satélites correspondientes. En el pico Auger se define, además del pico ancho a aproximadamente 337 eV (que en este caso es atribuible principalmente a la cuprita), un pico más estrecho a aproximadamente 335 eV, que es característico del cobre metálico. Según estos resultados se puede concluir que el formiato no es estable al bombardeo con iones argón, y se reduce dando cuprita y cobre metálico. Aunque en el caso de acetato se ha observado un comportamiento similar, para el mismo tiempo de bombardeo el formiato parece ser más inestable, no quedando apenas formiato tras 5 minutos de bombardeo.

5.2.3 Hidróxido de cobre

Los espectros ajustados obtenidos del análisis del patrón de hidróxido de cobre se muestran en la Figura 41 (para la muestra original) y en la Figura 42 (para la muestra sometida a 5 minutos de bombardeo con iones argón). Los espectros correspondientes al C 1s en ambos casos sólo muestran la presencia de carbono en forma de contaminación, por lo que no se presentan en las figuras, aunque se han utilizado como referencia para corregir los desplazamientos debidos a la carga eléctrica de la muestra provocada por los rayos X.

En la Figura 41 se muestra el espectro del oxígeno del patrón de hidróxido de cobre. El pico principal que se define a 531,3 eV puede ser atribuido al oxígeno en forma de hidróxido. A energías más altas (533 eV) aparece un pequeño hombro correspondiente al agua u oxígeno en forma de C–O, atribuibles a contaminación de

la superficie. En el lado de energías de ligadura más bajas aparece un pequeño pico que correspondería al oxígeno en forma de óxidos metálicos. Este pico tiene su correspondencia en el pico estrecho que aparece en el espectro del cobre (Figura 41b), a 932,5 eV, que no indica la presencia de óxido cuproso. El origen de este óxido cuproso está en la reducción del hidróxido por la acción del vacío y de los rayos X. Esta inestabilidad del hidróxido de cobre es un fenómeno conocido. *Skinner y col.*¹³⁶ proponen que la descomposición del hidróxido se produce en dos pasos, primero la deshidratación del hidróxido cúprico para dar óxido cúprico, causada por el vacío y el calentamiento provocado por los rayos X, según la reacción



seguido de una fotorreducción del óxido cúprico para dar óxido cuproso



Estos autores observaron en sus espectros la presencia del CuO intermedio. En nuestro caso, sin embargo, los espectros no muestran la presencia de este CuO intermedio. Nuestros resultados coinciden con los de *Druska y Streblow*¹¹⁴ y *McIntyre y Cook*¹³⁷ que, analizando patrones de Cu(OH)₂ en polvo, no han encontrado este pico intermedio, apareciendo el óxido cúprico directamente como único producto de degradación del hidróxido.

El pico atribuido al hidróxido cúprico en el espectro del cobre (Figura 41b) aparece a una energía de ligadura de 934,1 eV. Esta posición resulta un poco más baja que la asignada a este compuesto en otros trabajos^{107, 136}, que la sitúan alrededor de 934,5 eV, aunque es aún un poco mayor que la encontrada por *McIntyre y col.*, que sitúan el hidróxido a $933,9 \pm 0,2$ eV¹³⁷. Esta energía resulta muy similar a la obtenida en los patrones correspondientes para el acetato y el formiato de cobre (ambos a 934,2 eV), por lo que la posición de este pico no se puede utilizar para diferenciar éstos compuestos del hidróxido. Sin embargo, sí que se observa una

diferencia apreciable en los satélites situados a energías de ligadura más altas. Por un lado, en el hidróxido el pico situado a energías más bajas es de un tamaño menor que el otro^{114, 135, 137}, al contrario que en el acetato o el formiato en los que ambos picos tienen un tamaño similar (ver más arriba). Por otro lado, la separación entre ambos picos es mayor en los ésteres (3,6-3,8 eV) que en el hidróxido (2,9 eV). Igualmente, el espectro del Auger LMM del cobre (Figura 41c) presenta un pico a 336,9 eV. Esta energía es muy similar a la del óxido cuproso, pero es aproximadamente 1 eV menor que la obtenida previamente para el acetato y el formiato. Aunque no permiten un análisis cuantitativo, estas características (posición y forma de los satélites, y espectro Cu LMM) pueden servir para distinguir entre el acetato o el formiato de cobre y el hidróxido de cobre.

En la Tabla IX se muestran las posiciones y los porcentajes atómicos de los picos obtenidos en los espectros de la Figura 41. Como se puede observar, la cantidad de oxígeno es mucho mayor que la que correspondería según la estequiometría de los compuestos. Esto puede ser debido a oxígeno adsorbido sobre la superficie del hidróxido o bien a compuestos oxigenados presentes como contaminación.

Tabla IX. Posición y asignación de los picos y porcentaje atómico.

Elemento	Pico	Posición, eV	Porcentaje atómico, %
	O-Cu	529,8	9,8
Oxígeno	-OH	531,3	63,3
	O-C/H ₂ O	533	5,2
Cobre	Hidróxido	934,1	18,8
	Cu ₂ O	932,5	3,0
Cobre LMM	Hidróxido	337	-

Los resultados obtenidos tras 5 minutos de bombardeo con iones argón (Figura 42) muestran como, al igual que ocurría con el acetato y el formiato, el hidróxido tampoco es estable y se descompone. En todos los espectros se observa como los picos correspondientes al hidróxido (934,1 eV en el Cu 2p_{3/2} y 531,3 eV en el O 1s) han disminuido de intensidad y, por el contrario, han aumentado las correspondientes a la cuprita (932,3 eV en el Cu 2p_{3/2} y 529,7 eV en el O 1s).

5.3 COBRE EXPUESTO A HUMEDADES RELATIVAS INFERIORES AL 100%

Los resultados obtenidos hasta ahora nos han permitido establecer los mecanismos de degradación y de formación de la pátina en el cobre expuesto al 100% HR y vapores de ácidos acético y fórmico. Sin embargo, desde el punto de vista de la conservación de obras de arte resulta especialmente interesante conocer el comportamiento a humedades relativas menores que son las que habitualmente se encuentran en museos, vitrinas o almacenes. El control de la humedad relativa es reconocido como uno de los factores fundamentales en la conservación preventiva^{25, 138}. Los valores de humedad relativa tradicionalmente aceptados como adecuados para lograr una buena conservación de obras de arte en general se sitúan en el entorno del 50-60%¹³⁹. En el caso de objetos metálicos, la humedad relativa habitualmente recomendada como ideal se sitúa en el 30%, con la intención de detener los procesos de corrosión²⁵. Desgraciadamente, esta humedad no se puede mantener siempre: en muchos casos, los objetos metálicos se encuentran junto a otros de naturaleza orgánica que resultaría irreversiblemente dañados a estas humedades tan bajas; en otros casos, simplemente no se dispone de los medios técnicos adecuados para lograr mantener estos niveles de humedad. Por otro lado, la validez de estos estándares ha sido criticada últimamente¹⁴⁰.

Tradicionalmente se ha considerado el 60% de HR como “humedad relativa crítica” para el cobre, por debajo de la cual no hay corrosión o es insignificante a efectos prácticos. Sin embargo, también se ha argumentado que no es adecuado hablar del 60% como “humedad relativa crítica”, existiendo corrosión incluso a humedades del 35%¹⁴¹⁻¹⁴³. Otros trabajos, incluso, muestran que en determinadas condiciones de contaminación la corrosión puede ser menor a una humedad relativa alta que a una más baja ^{28, 29}.

Las humedades relativas elegidas en la presente Memoria, del 40 y 80%, se han tomado como extremos, por encima y por debajo, de la humedad considerada estándar en conservación preventiva. Igualmente, sirven para establecer la validez del 60% de HR como humedad relativa crítica.

Aunque estos valores pueden parecer demasiado alejados de la realidad de un museo, hay que tener en cuenta que, a no ser con sistemas de aire acondicionado complejos y costosos, sólo al alcance de grandes instituciones, la humedad relativa en el interior de un museo puede alcanzar estos valores. En zonas húmedas, como cerca del mar, la humedad relativa puede sobrepasar el 80% si no existe un sistema adecuado para el control de la misma. El uso de solamente calefacción o de sistemas de “aire acondicionado” que sólo controlan la temperatura resultan incluso peores que no utilizar nada, pues provocan oscilaciones muy grandes y rápidas en los valores de la humedad relativa al calentar o enfriar el aire sin variar el contenido de humedad absoluta del mismo^{138, 144}.

5.3.1 Cobre expuesto a atmósferas sin contaminar y humedades relativas del 40%, 60% y 80%

5.3.1.1 Aspecto visual de las muestras

Comparando el aspecto visual de las muestras expuestas a las tres humedades relativas distintas (40%, 60% y 80%), mostradas en la Figura 43, se puede observar como no hay diferencias apreciables entre ellas. Todas mantienen el brillo metálico y el color rosa anaranjado. En ninguna de ellas se aprecian productos de corrosión voluminosos o de color distinto. Si comparamos estas imágenes con la de la muestra de cobre expuesta al 100% de humedad relativa en una atmósfera sin contaminar (Figura 6b), podemos ver como el aspecto es similar.

Por lo tanto, visualmente no se aprecian diferencias en el intervalo de humedades relativas estudiadas, produciéndose sólo un ligero empañamiento en todas ellas, desde el 40% al 100% de humedad relativa.

5.3.1.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En la Figura 44 se presentan los espectros de XPS obtenidos del análisis de una muestra de cobre expuesta durante 21 días a una humedad relativa del 40% en una atmósfera sin contaminación. En el espectro del oxígeno se define claramente un pico a 531,4 eV, que según se ha visto en los patrones anteriores correspondería al oxígeno en forma de hidróxido, otro pico importante a 529,9 eV, que correspondería a los óxidos de cobre, y un tercer pico menor a 933 eV que correspondería al agua adsorbida. En el pico del Cu 2p_{3/2} se comprueba como aparecen los picos correspondientes al hidróxido (pico a 934,2 eV, junto con los

satélites propios del cobre en estado de oxidación 2+), y al óxido cuproso (pico a 932,3 eV). Este último pico incluye las contribuciones del óxido cuproso y del cobre metálico. Para distinguir entre ambos, es necesario recurrir al pico Auger LMM del cobre (Figura 44c). En éste espectro se puede observar como aparecen definidos dos picos: el primero, a 336,7 eV incluiría las contribuciones del óxido cuproso y del hidróxido cúprico; el segundo, a 335 eV y con un pequeño hombro a energías de ligadura más bajas, es característico del cobre metálico. En resumen, se puede afirmar que la pátina formada sobre el cobre está compuesta de óxido cuproso e hidróxido cúprico, quedando en algunas zonas cobre metálico sin corroer. Posiblemente, debido a la rugosidad de la muestra, la pátina se ha formado en las zonas más profundas, donde el agua se puede condensar fácilmente, mientras que las zonas más elevadas permanecen sin corroer.

Para analizar en profundidad la pátina formada se realizó un decapado por iones argón durante distintos tiempos. En la Figura 45 se muestran, a modo de ejemplo, los espectros obtenidos tras 7 minutos de decapado de la muestra expuesta al 40% de HR. Se puede comprobar como tras el decapado han disminuido drásticamente los picos correspondientes al hidróxido, estando el espectro del cobre formado casi exclusivamente por un pico estrecho a 932,3 eV. En el Auger LMM (Figura 45c) se observa claramente la estructura típica del cobre metálico. Aunque se ha comprobado antes que el bombardeo por iones argón produce una descomposición de hidróxido cúprico, el tiempo de bombardeo no es suficiente para llegar a producir cobre metálico sólo por este efecto (ver patrones). Por ello se puede afirmar que, aunque no en su totalidad, la aparición del cobre metálico se debe al decapado producido.

Cuando se aumenta la humedad relativa hasta el 60% (Figura 46), los espectros obtenidos son bastante similares a la muestra expuesta al 40% de HR. En el pico del oxígeno se pueden distinguir las mismas componentes que en el caso

anterior; sin embargo, se observa que el pico atribuido a los óxidos de cobre (529,9 eV) es menor que en la muestra previa. Esta disminución del óxido cuproso se puede observar también en el espectro del cobre (pico a 932,3 eV), junto con el aumento proporcional del pico correspondiente al hidróxido cúprico (pico a 934,1). En el Auger LMM se puede comprobar que sigue apareciendo cobre metálico. Tras 7 minutos de bombardeo con argón (Figura 47) se observan los mismos efectos que en la muestra expuesta al 40% de HR. La principal diferencia está, como en el caso de las muestras sin bombardear, en que la cantidad de óxidos de cobre es menor en la muestra expuesta al 60% de HR, siendo mayor la cantidad de hidróxidos.

En la Figura 48, correspondiente a los espectros de la muestra expuesta a 80% de HR, se observan diferencias más claras con respecto a los anteriores. En el espectro del oxígeno siguen apareciendo las tres componentes habituales, a 531,4 eV la del hidróxido, a 533 eV la del agua y a 530 eV la de los óxidos. Esta última es de un tamaño menor que en la muestra expuesta al 60% de HR y mucho menor que en la muestra expuesta al 40% de HR. En el pico del Cu 2p_{3/2} se observan las diferencias más significativas. Ahora, el pico correspondiente al hidróxido cúprico (situado a 934,2) es el pico principal, y el pico de la cuprita (situado a 932,3 eV) es mucho menor que en los casos anteriores. En el espectro del Auger LMM del cobre no aparece la componente a 335 eV que se veía en las muestras anteriores, por lo que se puede afirmar que toda la superficie del cobre está cubierta por la pátina formada por hidróxido de cobre y cuprita.

Los espectros obtenidos de las muestras bombardeadas 7 minutos con iones argón (Figura 49) son muy similares a los casos anteriores (Figuras 45 y 47). Tras el decaído, el espectro Auger LMM del cobre muestra que la superficie de la muestra está constituida fundamentalmente por cobre metálico (pico a 335 eV), con pequeñas cantidades de hidróxido y de cuprita.

Con el fin de comparar la composición de la pátina a las distintas humedades relativas, se han estudiado cuantitativamente las componentes de los espectros de XPS. Estas proporciones se obtuvieron a partir de las áreas de los distintos picos en los espectros de XPS del oxígeno y del cobre, utilizando los correspondientes factores de sensibilidad¹¹⁵. En la Figura 50 se muestra la evolución de los distintos componentes de la pátina con el tiempo de decaído con argón, para las muestras expuestas al 40% (a), 60% (b) y 80% de HR (c). Entre las muestras sin bombardear la principal diferencia es la distinta proporción de hidróxido y cuprita que aparece en la superficie de la pátina. En la muestra expuesta a la humedad relativa más alta, 80%, el principal componente de la pátina es el hidróxido (84% de hidróxido frente al 16% de cuprita); en la muestra expuesta al 60% de HR, la proporción entre ambos componentes es 1:1 (50% de hidróxido frente al 50% de cuprita); y finalmente, en la muestra expuesta al 40% de HR, la cuprita es el componente mayoritario (34% de hidróxido frente al 66% de cuprita).

Tras los primeros 30 segundos de bombardeo, se observa en todos los casos un descenso brusco en la cantidad de hidróxido, y un aumento en la cantidad de cuprita. Este fenómeno puede estar relacionado con la eliminación de la capa externa del hidróxido, pero también con la reducción del mismo por efecto de los iones argón, como se ha demostrado anteriormente. En todos los casos, tras este incremento inicial se produce un descenso en la cantidad de cuprita, con un aumento proporcional de la cantidad de cobre metálico. Como se puede observar en la Figura 50, este incremento brusco de la cantidad de cobre metálico (que se puede interpretar como la eliminación de la pátina existente sobre el cobre) se produce ya a los 30 segundos en el caso de la muestra expuesta al 80% de HR, tarda más en la muestra expuesta al 60% de HR (dos minutos), y en la muestra expuesta al 40% de HR es mucho más lento, no alcanzando cantidades importantes hasta los 7 minutos de bombardeo.

En ningún caso tras el bombardeo se logra eliminar por completo la cuprita ni el hidróxido cúprico. Las cantidades de éstos compuestos se estabilizan alrededor del 10-20%, y el cobre metálico se estabiliza alrededor del 70-80%. Esto puede ser atribuido a la rugosidad superficial de la muestra, que provocaría que la eliminación de la pátina se produzca antes en las zonas más elevadas (“crestas”), más expuestas al bombardeo, quedando en los “valles” productos de corrosión que no se ven afectados por los iones argón.

Si se supone que la pátina se ha eliminado cuando los compuestos alcanzan estos valores estables (el espectro del Auger Cu LMM presenta la forma característica del cobre metálico), se puede calcular aproximadamente el espesor de la pátina. En el caso de la muestra expuesta al 40% de HR, los 17 minutos necesarios para la eliminación de la pátina supondrían un espesor de 130-170 Å¹⁰⁵⁻¹⁰⁸. En el caso de las muestras expuestas a humedades relativas más altas (60% y 80%) el espesor obtenido es menor, aproximadamente 50-70 Å. Esto indicaría que a esta humedad relativa del 40% la corrosión que se produce sobre el cobre es mayor que al 80% de HR. Este comportamiento puede ser atribuido a la diferente composición superficial de la pátina formada: a mayor humedad relativa mayor es la proporción de hidróxido cúprico. Como es sabido, la cuprita es porosa y permite la difusión de los iones de cobre desde la superficie metálica hasta el exterior^{31, 145}. Sin embargo, el hidróxido cúprico que se forma en la superficie proporciona una estructura más compacta y adherente que dificulta la salida de los iones de cobre¹⁹. Por lo tanto, la mayor presencia de hidróxido en la muestra expuesta al 80% de HR sería la causa del menor espesor de la pátina formada.

Por medio de ensayos gravimétricos, *Mariaca*²⁹ obtuvo en atmósferas no contaminadas una velocidad de corrosión mayor en el cobre expuesto al 50% de HR que al 70% de HR. Las humedades aquí estudiadas son ligeramente menores, pero concuerdan con estos resultados en que no existe una relación directa entre la

humedad relativa y la velocidad de corrosión, produciéndose una corrosión importante a humedades relativas bajas (40-50%). La relación directa obtenida por *Rice y col.*¹⁴³, entre la velocidad de corrosión del cobre y la humedad relativa, de la forma $V_{\text{corr}}=0,042^{4,6} \text{ HR}$ (donde V_{corr} es la velocidad de corrosión) puede ser atribuida a las altas concentraciones de contaminantes estudiadas por estos autores.

En resumen, se puede afirmar que en ausencia de contaminantes se forma sobre el cobre una capa de unos pocos nanómetros, de estructura estratificada: cuprita en el interior e hidróxido de cobre en el exterior. A mayor humedad relativa, mayor es la cantidad de hidróxido formada. Este hidróxido parece tener un carácter protector, impidiendo el desarrollo de la corrosión, con lo que la capa de productos de corrosión es menor a las humedades relativas más altas.

5.3.2 Cobre expuesto a vapores de ácido acético y humedades relativas del 40% y 80%

5.3.2.1 Aspecto visual de las muestras

El aspecto visual de las muestras de cobre expuestas a contaminación con ácido acético y a HR del 40% (Figura 51) varía de forma importante con respecto al cobre expuesto a atmósferas sin contaminar (Figura 43). A la menor humedad relativa el aspecto es un poco más oscuro que en el cobre sin exponer. Al aumentar la contaminación, las probetas adquieren un color más oscuro y mate. Sin embargo, en ninguna de ellas se aprecia la formación de una pátina verde, excepto en los bordes de la muestra expuesta al mayor nivel de contaminación. Esto puede ser atribuido a que en los bordes de la muestra se produce más fácilmente la condensación de humedad y ácido acético. Se puede observar una veladura de color verdoso sobre el fondo de color marrón en las muestras expuestas a 100 y 300 ppm de ácido acético, que resulta más o menos visible según la posición con que se mire la muestra. Esta veladura verdosa puede ser atribuida al comienzo de la formación de una capa uniforme de acetato de cobre de color verde sobre el fondo de cuprita de color marrón. La presencia del acetato de cobre en estas muestras queda corroborada por los resultados de XPS, como se muestra más adelante.

En las muestras de cobre expuestas a HR del 80% (Figura 52) las diferencias entre las distintas concentraciones de contaminantes son más importantes. La muestra expuesta a 10 ppm de ácido acético presenta un oscurecimiento sólo un poco mayor que la expuesta a atmósferas sin contaminar (Figura 43). El color de esta muestra es bastante similar al de la muestra expuesta a la misma concentración de vapores de ácido acético y 40% HR (Figura 51).

El oscurecimiento de la muestra expuesta a 100 ppm, por el contrario, es bastante notable: el cobre ha perdido el brillo metálico y ha adquirido un color marrón característico de la cuprita. El tono verdoso, que también se apreciaba en las muestras expuestas a las mayores concentraciones de contaminantes y a HR del 40%, resulta más evidente y menos uniforme en esta muestra. Por último, la muestra expuesta a 300 ppm de ácido acético y a HR del 80% presenta un aspecto verde aterciopelado muy similar al que presentaba la muestra expuesta a la misma concentración y a HR del 100%. La presencia de esta capa de aspecto aterciopelado se puede asociar a un estado avanzado de formación y desarrollo de la pátina¹⁹, si bien los resultados gravimétricos indican que el grosor de esta pátina es menor que en la muestra expuesta a HR del 100%. En algunas zonas aún se puede ver algo del fondo de color marrón. Sin embargo, dado el corto tiempo de exposición, sólo 21 días, muy probablemente esta pátina evolucionaría con el tiempo hasta hacerse muy similar a la obtenida a la humedad de saturación.

Desde el punto de vista de la conservación, hay que señalar que en las muestras expuestas a 10 ppm en ambas humedades relativas la alteración visual que se produce es mínima, consistiendo simplemente en un oscurecimiento del color natural del cobre, sin pérdida del brillo metálico. Este cambio es ligero y no se puede considerar que altere la lectura de un objeto de manera significativa, por lo que resultaría aceptable desde un punto de vista estético. Al aumentar el nivel de contaminación, sin embargo, la alteración visual producida es importante, y las diferencias se hacen más notables entre ambas humedades relativas, siendo claramente más desfavorable para el aspecto visual el 80% HR.

5.3.2.2 Velocidad de corrosión determinada mediante ensayos gravimétricos

Los resultados gravimétricos de las muestras expuestas a vapores de ácido acético y humedades relativas del 40 y 80%, mostrados en la Figura 53, indican que a mayores concentraciones de ácido la velocidad de corrosión es mayor, llegando hasta 0,17 mdd para la muestra expuesta a HR del 40% y hasta 6,53 mdd para la muestra expuesta a HR del 80%.

Al contrario de lo que ocurría en las muestras expuestas a HR del 100%, no se observa ningún umbral de concentración por encima del cual la velocidad de corrosión se estabilice. En aquel caso esta estabilización se atribuía a la formación de una pátina compacta y adherente que impedía el posterior desarrollo de la corrosión. Sin embargo, a estas humedades relativas más bajas y a las concentraciones estudiadas no ha dado tiempo para que se forme esta capa protectora, como corroboran las observaciones de MEB. Estos resultados son similares a los obtenidos por *Tétreault* en el caso de corrosión del plomo¹⁴⁶. Al contrario de lo que ocurre con el contaminante dióxido de azufre (SO₂)^{28, 29} no se produce un pasivado del cobre a altas concentraciones del contaminante, sino que la corrosión resulta mucho mayor. Solamente tras la formación de una capa gruesa de pátina verde la velocidad de corrosión parece estabilizarse.

A la concentración más baja, sin embargo, la velocidad de corrosión que se obtiene es baja, de 0,9 y 0,11 mdd para el 40 y el 80% HR, respectivamente. Esta velocidad de corrosión es incluso ligeramente inferior a la velocidad de corrosión obtenida al 100% HR en una atmósfera sin contaminar (0,12 mdd).

5.3.2.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Con los espectros patrones realizados de XPS, se ha podido comprobar que la presencia de acetato de cobre queda reflejada en los espectros de XPS por la aparición de un pico claramente definido en el espectro del carbono, a aproximadamente 288,4 eV. En el espectro del cobre, sin embargo, el pico correspondiente al acetato puede resultar difícil de distinguir por la proximidad del hidróxido, que aparece a energías sólo un poco más bajas. Por ello, en todos los ajustes de picos realizados se ha partido de la intensidad del pico del acetato en el espectro del carbono, que resulta fácil de ajustar y cuantificar. Utilizando los factores de sensibilidad¹¹⁵ y ajustando la estequiometría del compuesto se ha calculado la intensidad del pico correspondiente en el espectro del cobre. A continuación se han ajustado los picos correspondientes a los óxidos de cobre, tanto en el pico del oxígeno como en el del cobre. Por los picos Auger LMM del cobre se puede establecer que en todos los casos el cobre oxidado está en forma de óxido cuproso (Auger LMM situado a aproximadamente 337 eV) y no de óxido cúprico (Auger LMM situado a aproximadamente 335 eV). Por lo tanto, la componente restante del pico del cobre, situada entre el acetato o formiato y el óxido cuproso puede ser atribuida al hidróxido cúprico. La contribución del hidróxido en el pico del oxígeno queda superpuesta a la del acetato o el formiato (situado a 531,5 eV), de tal forma que la intensidad total de este pico es la suma de las contribuciones de ambos compuestos. En todos los casos se ha comprobado que las intensidades corregidas de los picos asignados a los mismos compuestos en los distintos espectros cumplan las proporciones estequiométricas.

En los espectros correspondientes a la muestra expuesta a 10 ppm de ácido acético y HR del 40 % (Figura 54) se puede comprobar como apenas se distingue el pico del acetato en el espectro del carbono, por lo que prácticamente todo el carbono presente puede ser atribuido a la contaminación. En el espectro del oxígeno

la componente principal, situada a aproximadamente 531,5 eV puede ser atribuida casi exclusivamente al hidróxido de cobre. Esta asignación queda corroborada por la situación del Auger LMM del cobre a 337 eV, por la posición del pico principal en el espectro del cobre, situado a aproximadamente 933,9 eV, y por la forma y separación de los satélites^{135, 137}. Además del hidróxido de cobre, en esta muestra aparece óxido cuproso, observable por los picos a energías más bajas en los espectros del cobre y el oxígeno, y una cantidad importante de agua, como muestra el pico situado a 533 eV en el espectro del oxígeno.

En los espectros correspondientes a la muestra de cobre expuesta a 100 ppm de ácido acético y HR del 40% (Figura 55) la situación ha cambiado respecto a la Figura 54. En el espectro del carbono se observa que ha crecido el pico situado a 288,4 eV, que corresponde al acetato de cobre, siendo el resto atribuible a contaminación. En el espectro del cobre, el pico mayoritario se sitúa a energías más altas que en la muestra anterior y puede ser asignado casi en su totalidad al acetato de cobre, al igual que el pico situado a 531,5 eV en el pico del oxígeno. No se puede descartar la presencia de algo de hidróxido de cobre, por la forma de los satélites, aunque quedaría enmascarado por el acetato. Como en el caso anterior (Figura 54), también, aparece cuprita y agua, aunque ahora en una cantidad menor.

En el caso de la muestra expuesta a 300 ppm de ácido acético y HR del 40% (Figura 56), los espectros resultan muy similares a la muestra anterior (Figura 55), aunque la forma de los satélites del cobre parece indicar una mayor presencia de acetato de cobre sin apenas contribución del hidróxido. Estos resultados resultan coherentes con el mecanismo propuesto anteriormente, Ecuaciones (9) y (10), según el cual el acetato de cobre se forma a partir del hidróxido presente en la superficie.

Cuando aumenta la humedad a la que se exponen las muestras desde el 40 al 80% el comportamiento resulta algo distinto. En la muestra expuesta a 10 ppm de

ácido acético y HR del 80% (Figura 57) los espectros de XPS muestran que no hay apenas acetato de cobre (el pico del carbono situado a 288,4 eV es muy pequeño). Este pequeño pico del espectro del carbono tiene su correspondencia en el pico atribuible al acetato que aparece en el espectro del cobre (Figura 57c), a 934,3 eV. La principal componente de este espectro es, sin embargo, el pico situado a 933,9 eV y que es atribuible al hidróxido cúprico. Por lo tanto, el hidróxido y la cuprita (pico situado a 932,4 eV en el espectro del cobre) son los principales componentes de la superficie del cobre en estas condiciones de ensayo.

La interpretación de los espectros correspondientes a la muestra expuesta a 100 ppm de ácido acético y HR del 80% resulta más complicada que en presencia de 10 ppm, debido a que se produce un desdoblamiento de los picos por un fenómeno de carga diferencial. En la Figura 82 se muestra un esquema del proceso que da lugar a este fenómeno, junto con dos espectros hipotéticos. El origen de los desplazamientos por carga diferencial está en que en un material no conductor (en nuestro caso los productos de corrosión voluminosos, en verde en la figura) no existen suficientes electrones en la banda de conducción para compensar los huecos dejados por los electrones extraídos por los rayos X. Esto provoca una carga eléctrica positiva del material. Esta carga provoca un retraso en la salida de electrones, y que en el espectro queda reflejada en forma de un desplazamiento hacia energías de ligadura más altas que las que corresponderían en ausencia de carga¹⁴⁷ (en rojo en la figura). Cuando sobre la superficie de un conductor existe una fase no conductora discontinua, como ocurre en el presente caso, en que se forman productos de corrosión no conductores sobre la capa de cobre/cuprita conductora (ver micrografía de MEB, Figura 65), se produce un desdoblamiento de los picos: el espectro de XPS está compuesto por picos desplazados (picos en azul en el esquema) originados por los electrones procedentes de la capa no conductora y picos no desplazados (picos en rojo en el esquema) originados por los electrones procedentes de la capa conductora.

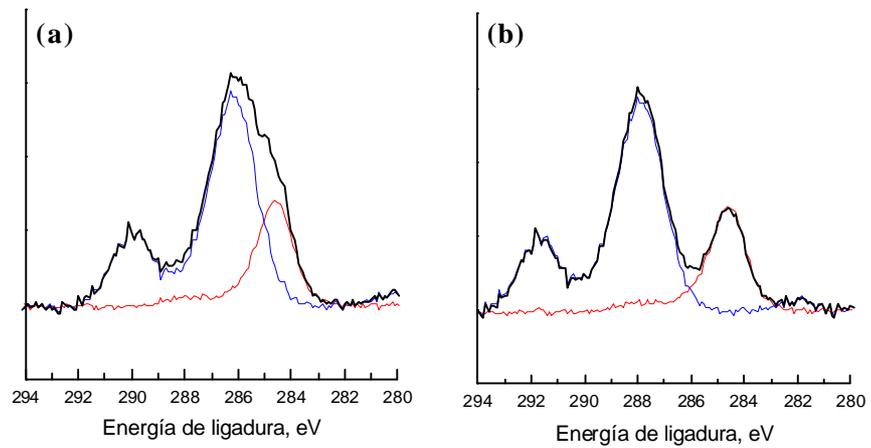
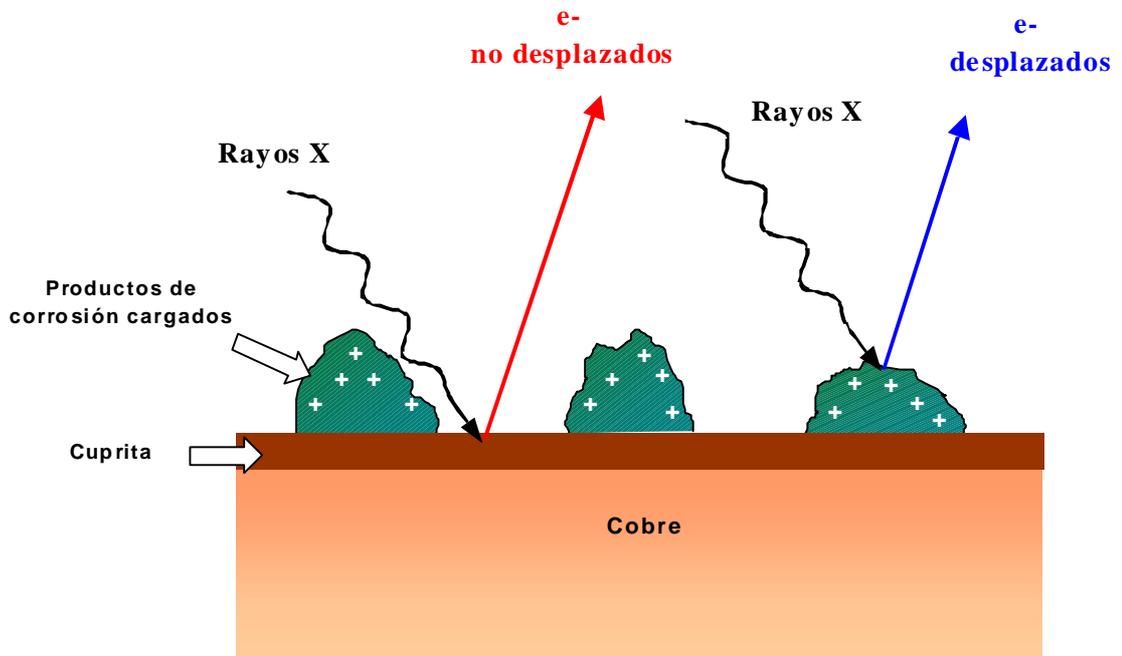


Figura 82. Esquema del fenómeno de carga diferencial en los espectros de XPS, y espectros hipotéticos resultantes: carga pequeña (a) y carga grande(b).

Cuando la carga de los productos de corrosión no es muy grande, se produce un solapamiento entre los picos que da como resultado un espectro con picos anchos y mal definidos (espectro a, Figura 82). Cuando la carga es mayor, también lo es la separación de los picos, con lo que en el espectro aparecen picos desdoblados (espectro b, Figura 82). En cualquier caso, cada uno de estos “subespectros” está formado por varias componentes correspondientes a las distintas especies químicas presentes en la muestra. Por ello, dada la gran cantidad de componentes solapadas que aparecerían no se ha podido realizar el ajuste de los espectros experimentales en los casos en que han aparecido fenómenos de carga diferencial. Sin embargo, analizando las posiciones de los picos mejor definidos sí que se pueden sacar algunas conclusiones.

Comenzando por el pico del carbono (Figura 58a), se puede observar un pico principal situado a aproximadamente 287,5 eV, y otro menor a 291,4 eV. Estos picos pueden ser asignados a la contaminación y al pico del acetato de la fase aislante, que estaría desplazada unos 2,7 eV. En la zona de energías de ligadura menores del pico principal aparece un hombro a 284,8 eV, que correspondería a la señal del C–C de la fase no cargada. Esta fase no cargada puede presentar otras componentes a energías de ligadura mayores, que quedarían enmascaradas por el pico C–C de la fase cargada, pero que en ningún caso llegarían a las energías a las que se sitúa el pico del acetato de la fase cargada. Por lo tanto, a partir de la intensidad de este pico se puede obtener la cantidad de acetato de cobre existente. La situación en el pico del oxígeno es similar (Figura 58b), con un pico principal a 534,3 eV que correspondería a la señal desplazada de los oxígenos del acetato de cobre. A energías de ligadura menores el pico presenta un ensanchamiento, sin una estructura clara, que estaría formado tanto por los posibles óxidos de la fase cargada como por los óxidos, hidróxidos y agua de la fase no cargada. En el cobre, de nuevo, el pico principal está situado a las energías correspondientes al acetato de cobre o al hidróxido cúprico (posiblemente una mezcla de ambos) desplazados los

2,7 eV correspondientes por la carga diferencial de la capa de productos de corrosión. A aproximadamente 932,5 eV aparece un pico pequeño pero estrecho y bien definido que correspondería a la cuprita de la base no cargada. Resumiendo, se puede decir que la superficie de la muestra expuesta a 100 ppm de ácido acético y HR del 80% está formada por una capa de acetato de cobre (quizás mezclada con hidróxido cúprico) que cubre sólo parcialmente el sustrato de cuprita.

En la muestra expuesta a 300 ppm de ácido acético y HR del 80% (Figura 59) no aparecen fenómenos de carga diferencial. Aquí la superficie está compuesta casi totalmente por una capa de acetato de cobre, cuyo pico se define claramente en el espectro del carbono (288,4 eV), en el del oxígeno (531,4 eV) y en el del cobre (934,2 eV). Los dos picos menores que aparecen a energías más bajas en los picos del cobre y del oxígeno pueden ser atribuidos a cuprita.

Los resultados obtenidos muestran como a medida que cambia el nivel de contaminación cambia la composición de la pátina que se forma sobre el cobre. A la contaminación más baja los principales componentes de la pátina son la cuprita y el hidróxido, como ocurría en el cobre expuesto a la atmósfera sin contaminar, pero con una pequeña cantidad de acetato de cobre. A medida que aumenta la contaminación, el acetato de cobre se empieza a desarrollar de manera no uniforme por la superficie, y a la máxima concentración de contaminante (300 ppm) los cristales de acetato de cobre cubren toda la superficie. En este caso la pátina está constituida únicamente por acetato y cuprita.

En todos los casos, los resultados de XPS muestran que la pátina está formada por cuprita, hidróxido de cobre y acetato de cobre. En las Figuras 83 y 84 se muestran las proporciones de estos componentes de la pátina en función de la concentración de vapores de ácido acético, para las muestras expuestas al 40 y al 80% de HR, respectivamente. En el caso de la muestra expuesta a 100 ppm de

acético y 80% de HR no se ha podido realizar el ajuste por los fenómenos de carga diferencial. Se puede observar, en general, una tendencia inversa en el acetato y en el hidróxido según aumenta la concentración de ácido acético: a mayor concentración, menor cantidad de hidróxido y mayor cantidad de acetato. Estos resultados refuerzan la hipótesis de que el acetato de cobre se forma a partir del hidróxido.

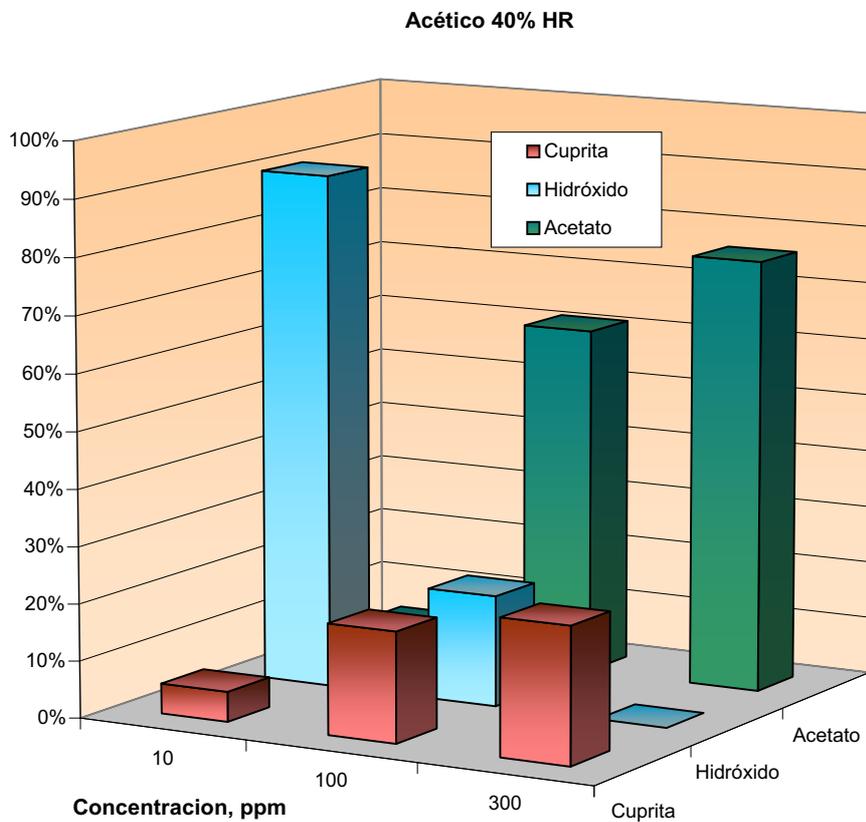


Figura 83. Evolución de los componentes de la pátina con la concentración de vapores de ácido acético en las muestras expuestas al 80% HR.

Con la cuprita no resulta tan clara la tendencia. En el caso de las muestras expuestas al 40% de HR, la cantidad de cuprita aumenta con la concentración de ácido. En el caso de las muestras expuestas al 80% de HR la tendencia es inversa, siendo menor la cantidad de cuprita en la muestra expuesta a 300 ppm de ácido acético. En este último caso, sin embargo, este fenómeno puede ser atribuido a la gran cobertura de la superficie por el acetato de cobre (ver Figuras 52 y 66), lo que provocaría que por su carácter superficial la técnica de XPS no detectara la cuprita.

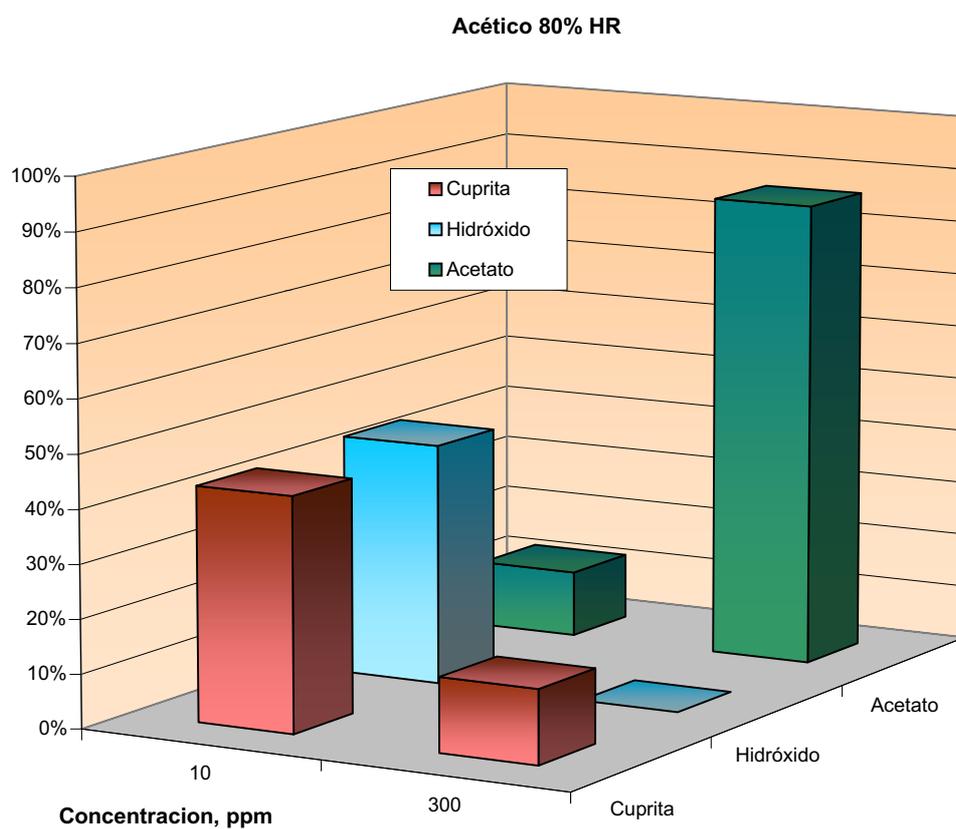


Figura 84. Evolución de los componentes de la pátina con la concentración de vapores de ácido acético en las muestras expuestas al 80% HR.

5.3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y energías dispersivas de rayos X (EDAX)

En general, en todas las muestras estudiadas se pueden observar fenómenos de corrosión al observarlas a través del microscopio electrónico, aunque la forma de ataque y la morfología de los productos de corrosión varía según la contaminación y la humedad relativa. Al contrario de lo que ocurría a HR del 100%, aquí no se observa en ningún caso la formación de gotas de agua o ácido acético condensadas sobre la superficie de la muestra, por lo que la reacción tiene lugar de forma más uniforme a lo largo y ancho de toda la superficie del cobre. La reacción del ácido acético con el cobre tendría lugar, por lo tanto, al disolverse los vapores de ácido en la capa de agua adsorbida sobre la superficie.

En las micrografías correspondientes al cobre expuesto a 10 ppm de ácido acético y HR del 40% (Figura 60) se puede observar como la superficie del cobre está prácticamente exenta de productos de corrosión, con sólo unas pequeñas zonas más oscuras en cuyo centro aparecen algunos productos de corrosión de color claro. La ausencia casi total de productos de corrosión resulta consistente con el aspecto visual (Figura 51) y con los resultados gravimétricos (Figura 53), que mostraron que a esta concentración de vapores de ácido acético apenas existe corrosión. El espectro de EDAX obtenido de la muestra anterior (Figura 61) muestra únicamente los picos correspondientes al cobre. El resto de los espectros que se obtuvieron de otras muestras son similares, mostrando sólo la presencia de cobre, por lo que no se incluyen en la presente Memoria. En ningún caso han aparecido (al igual que en los espectros de XPS) elementos procedentes de las sales utilizadas en la generación de las humedades relativas.

En la micrografía correspondiente a la muestra expuesta a 100 ppm de ácido acético y HR del 40% (Figura 62) se comprueba como, si bien la superficie de

la muestra sigue permaneciendo mayoritariamente limpia, observándose las rayas del pulido, en algunas zonas se ha desarrollado corrosión localizada. En la observación a mayores aumentos de los productos de corrosión se ve la formación de cristales que, de acuerdo con los resultados de XPS, podrían corresponder a acetato de cobre.

Al aumentar la contaminación hasta los 300 ppm (Figura 63) se puede observar como la cantidad de productos de corrosión ha aumentado respecto a las muestras anteriores. De acuerdo con los resultados de XPS los granos blancos que aparecen en la superficie del cobre serían de acetato de cobre, aunque no presentan una forma cristalina definida. Este acetato de cobre sería el responsable de la veladura verdosa que se aprecia en la observación visual (Figura 51). El fondo de la muestra tiene un aspecto más rugoso, debido probablemente a la capa de cuprita formada, aunque no se observan cristales bien formados de cuprita.

Las muestras de cobre expuestas a 10 ppm de ácido acético y a HR del 80% (Figura 64) presentan un aspecto bastante limpio, en el que se puede observar la superficie rayada del cobre, con productos de corrosión sólo en pequeñas zonas localizadas. El aspecto que presentan es bastante similar al de las muestras expuestas a HR del 100% en una atmósfera sin contaminar (Figura 6). Igualmente, los resultados de XPS y gravimétricos apenas revelan corrosión y el aspecto visual apenas cambia tras la exposición.

Sin embargo, cuando se aumenta la concentración hasta 100 ppm de ácido acético el aspecto de la muestra cambia radicalmente. En las micrografías correspondientes a esta concentración (Figura 65) se observa una superficie irregular con zonas en las que se observa el fondo de la muestra, con las rayas del pulido. Encima aparecen unos grandes cristales en forma de placas de hidróxido cúprico, de color más oscuro. Encima de ellos aparecen otros cristales más claros, de tamaño mucho menor, que según los resultados de XPS pueden ser asignados al acetato de

cobre. En la Figura 65b se muestra una ampliación de estos cristales, entre los cuales aparecen otros de cuprita. La presencia no uniforme del acetato de cobre es incluso apreciable a simple vista, pues como se expuso más arriba, esta muestra presentaba una veladura de color verdoso característico del acetato. La presencia de productos de corrosión voluminosos que cubren sólo parcialmente el fondo sería la responsable de los fenómenos de carga diferencial apreciados en los espectros de XPS (Figura 58).

A 300 ppm de ácido acético, Figura 66, toda la superficie de la muestra está uniformemente cubierta por cristales de acetato de cobre. Estos cristales tienen un aspecto similar a los que se observan en el cobre expuesto a 300 ppm de ácido acético y a HR del 100% (Figura 23), aunque en este caso los productos de corrosión son más voluminosos y la superficie no resulta tan homogénea. La superficie resulta muy rugosa, lo que en la observación visual se traduce en el aspecto mate que presentaba esta muestra tras la exposición.

Resumiendo, en el caso de las muestras expuestas al 40 y 80% de HR y vapores de ácido acético se comprueba que, al contrario que en una atmósfera sin contaminar, se produce más corrosión a la mayor humedad relativa, aunque siempre menor que al 100% HR. A 10 ppm de ácido acético no se aprecia una corrosión significativa a ninguna de las humedades estudiadas, estando la pátina formada por cuprita e hidróxido cúprico fundamentalmente. Al aumentar el nivel de contaminación, se forma acetato de cobre a partir del hidróxido, y las diferencias entre la velocidad de corrosión son mayores entre ambas humedades. Al 40% de HR los productos de corrosión no cubren la superficie ni siquiera a la concentración más alta, 300 ppm. Al 80% de HR los productos de corrosión forman agregados voluminosos que a 100 ppm cubren sólo parcialmente la superficie. A 300 ppm, el acetato de cobre cubre totalmente la superficie del cobre.

5.3.3 Cobre expuesto a vapores de ácido fórmico y humedades relativas del 40% y 80%

5.3.3.1 Aspecto visual de las muestras

El aspecto visual de las muestras de cobre expuestas a los vapores de ácido fórmico y 40% de HR (Figura 67) se ve muy alterado desde la concentración más baja. La muestra expuesta a 10 ppm presenta un oscurecimiento importante, y sobre la superficie se observan pequeños puntos de color blanco, de aspecto pulverulento. La muestra expuesta a 100 ppm tiene un color marrón oscuro. En este caso casi no existen los puntitos presentes en la muestra anterior, y la superficie presenta un aspecto mate y uniforme. Por último, la muestra expuesta a 300 ppm de ácido fórmico presenta un color marrón oscuro y mate, con reflejos morados. En algunas zonas la capa de corrosión parece haberse desarrollado más (parte superior derecha de la imagen de la Figura 67) y presenta un aspecto más mate y de un tono más grisáceo.

En el caso de las muestras expuestas a 10, 100 y 300 ppm de fórmico y 80% de humedad relativa (Figura 68) el aspecto visual se ve mucho más alterado desde la contaminación más baja. La muestra expuesta a 10 ppm presenta un oscurecimiento notable. El color es naranja oscuro, con reflejos de tonos verdosos. Sin embargo, la capa de productos formados es bastante uniforme, y aun conserva gran parte del brillo metálico. Solamente en tres o cuatro puntos aislados de la superficie aparecen unas manchas de unos 2×4 mm de color marrón mate oscuro, y que corresponderían a puntos donde la corrosión se ha comenzado a desarrollar más intensamente. La muestra expuesta a 100 ppm de ácido fórmico presenta un oscurecimiento mayor, aunque sigue manteniendo gran parte del brillo. Este mantenimiento del brillo es debido a que los productos de corrosión que se han formado lo han hecho de manera uniforme, sin formar agregados cristalinos que

darían un aspecto mate a la superficie, como ocurre en las muestras expuestas al 100% de humedad relativa. En la muestra expuesta a 300 ppm de fórmico, sin embargo, sí que se puede observar la formación de productos de corrosión cristalinos. Toda la muestra presenta un color de fondo marrón oscuro, pero en algunas zonas (zona inferior de la muestra, Figura 68) se ha comenzado a formar una capa de productos de corrosión de un color blanquecino verdoso o azulado. En este caso la muestra ha perdido ya el brillo metálico que conservaban las muestras expuestas a una contaminación menor.

La alteración visual que se produce resulta sorprendentemente alta incluso a las menores concentraciones. Los productos de corrosión pulverulentos aparecidos a 10 ppm y 40% de HR alterarían de forma significativa la estética de un objeto de cobre sometido a estas condiciones. Aunque, como se verá a continuación por los ensayos gravimétricos, la velocidad de corrosión es menor que a 100 ppm, la alteración visual producida es mayor, ya que a la concentración mayor la pátina tiene un aspecto más uniforme.

5.3.3.2 Velocidad de corrosión determinada mediante ensayos gravimétricos

En la Figura 69 se muestran los resultados de la velocidad de corrosión obtenidos gravimétricamente, expresada en mdd, para el cobre expuesto a la acción de vapores de ácido fórmico durante 21 días, a humedades relativas del 40 y 80%. La velocidad de corrosión oscila entre 0,13 y 0,55 mdd para las muestras expuestas a HR del 40%, y entre 0,44 y 3,09 mdd para las muestras expuestas a HR del 80%. Como en el caso del ácido acético, la velocidad de corrosión aumenta con el nivel de contaminación sin observarse ningún umbral de concentración en el que se estabilice.

Hay que destacar que, excepto en la concentración de 300 ppm a un 80% de HR, la velocidad de corrosión es mayor en el caso del fórmico que en el del acético. Estos resultados son contrarios a los obtenidos al 100% de humedad relativa (Figuras 11 y 25), en los que la velocidad de corrosión era mayor para el acético. Este comportamiento ha sido atribuido con anterioridad a la formación de una capa de productos de corrosión compacta que impedía el posterior desarrollo de la corrosión. Sin embargo, en estas condiciones de menor humedad relativa no se forma esta capa (como se observa en las micrografías de MEB), y la mayor agresividad corresponde al fórmico, como cabría esperar de las constantes de acidez. *Thickett*¹⁴⁸, estudiando concentraciones algo menores y al 50% de HR, obtuvo una corrosividad similar en ambos ácidos, aunque sus resultados se basan únicamente en la observación visual de las muestras.

5.3.3.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La principal característica que se observa en los espectros de XPS de las muestras de cobre expuestas a 10, 100 y 300 ppm de ácido fórmico y 40% de humedad relativa (Figuras 70, 71 y 72, respectivamente), es la presencia de fenómenos de carga diferencial. Como ya se ha señalado previamente en la discusión del espectro correspondiente a 100 ppm de acético y 80% de HR, este fenómeno es causado por la existencia de una fase no conductora que cubre parcialmente el substrato conductor¹⁴⁷. Observando las micrografías de MEB (Figuras 76, 77 y 78) se puede comprobar como en estas condiciones la corrosión no se desarrolla de forma uniforme, dando lugar a este tipo de fenómenos en el análisis por XPS.

En la Figura 70, correspondiente a la muestra expuesta a 10 ppm de fórmico y 40% de HR, se puede observar como en el lado correspondiente a energías de ligadura más bajas se produce un ensanchamiento de los picos. Como se

puede observar los picos principales se hallan desplazados aproximadamente 3,5 eV. Estos corresponderían, por lo tanto, a los productos de corrosión que se cargan positivamente; mientras que el ensanchamiento que aparece a energías de ligadura más bajas es atribuible a la contribución de los picos no desplazados. En el espectro del carbono (Figura 70a) se puede observar la presencia de un hombro en el lado de energías más altas, que correspondería a la presencia de formiato de cobre en la fase cargada. En el pico del cobre (Figura 70c) resulta menos evidente el ensanchamiento producido por la carga diferencial. El pico principal que aparece en este espectro se encuentra situado a energías que corresponderían al formiato o al hidróxido de cobre. Por la forma de los satélites parece tratarse de hidróxido de cobre (ver más arriba en la discusión del patrón del hidróxido), aunque la presencia del pico anteriormente reseñado en el espectro del carbono demuestra la presencia del formiato. Por lo tanto, se podría deducir que en la muestra aparecen ambos compuestos. Dado que no se ha podido realizar el ajuste de picos no es posible hacer un análisis cuantitativo de las proporciones en que se encuentran. La posición del pico del oxígeno (Figura 70b) correspondería con estos compuestos, al igual que el ancho pico Auger (Figura 70d).

Cuando se aumenta el nivel de contaminación hasta 100 ppm (Figura 71) el desplazamiento producido por los fenómenos de carga es algo menor que en el caso anterior: el pico principal del carbono aparece alrededor de 286 eV frente a los 288 eV en que aparecía en la muestra anterior. En el pico del carbono sigue apareciendo el hombro a energías altas, atribuible al formiato o al hidróxido de cobre. A energías de ligadura bajas aparece el ensanchamiento provocado por la carga diferencial. En el pico del oxígeno, a pesar de la menor carga, el ensanchamiento del pico es más evidente en las energías de ligadura más bajas. Esto es debido al aumento de la contribución de los óxidos presentes en la fase no cargada, que se sitúan a aproximadamente 530 eV. Esto es más evidente en el pico del cobre (Figura 71c). Comparándolo con el espectro de la muestra anterior, la principal característica que

se observa es la definición de un pico estrecho a algo más de 932 eV. Por su posición y escasa anchura, además de las características del pico del oxígeno, este pico sólo puede ser atribuido a óxido cuproso presente en la fase no cargada. El pico ancho que se define a aproximadamente 935 eV puede ser atribuido, como en la muestra anterior, al formiato y al hidróxido de cobre. Por último, el pico Auger LMM del cobre (Figura 71d) tiene su máximo a aproximadamente 337 eV, que corresponderían al óxido cuproso de la fase no cargada.

La Figura 72 presenta los espectros obtenidos con la contaminación más alta, 300 ppm de ácido fórmico, y al 40% de humedad relativa. En estos espectros los desdoblamientos por la carga diferencial son muy importantes, habiendo una mayor separación de los picos. En el espectro del carbono (Figura 72a) se definen claramente tres picos. Los dos situados a energías más altas, a aproximadamente 287,5 y 291 eV, pueden ser asignados fundamentalmente a los enlaces C–C de la contaminación y a los enlaces éster del formiato de cobre de la fase cargada. Éste último tiene un tamaño importante, por lo que se puede afirmar que esta fase está constituida, fundamentalmente, por formiato de cobre. El pico situado a aproximadamente 284,6 eV puede ser atribuido a la contaminación de la fase no cargada. En el pico del oxígeno no resulta tan fácil distinguir entre las distintas componentes. El pico principal está situado a aproximadamente 534,5 eV, y corresponde al formiato de cobre de la fase cargada. En el lado de energías de ligadura más bajas se produce un gran ensanchamiento, que llega hasta poco más de 529 eV, que estaría constituido por los óxidos metálicos presentes en la fase cargada y por los óxidos e hidróxidos de la fase no cargada. En el pico del carbono (Figura 72c) se distinguen perfectamente ambas fases. El pico situado a aproximadamente 937 eV junto con los satélites situados alrededor de 945 eV corresponderían al formiato de cobre de la fase cargada. Es posible que haya hidróxidos, aunque la forma de los satélites es más próxima a la del formiato. Igualmente, es posible que exista óxido cuproso en esta fase, pero el pico correspondiente, que estaría situado a

aproximadamente 935 eV quedaría enmascarado por los otros picos. Finalmente, el pico estrecho situado a poco más de 932 eV sólo puede ser asignado a óxido cuproso presente en la fase no cargada. En esta fase no hay formiato ni hidróxido cúprico, pues sus picos aparecerían justo en el “valle” que aparece a aproximadamente 934 eV.

En resumen, se puede afirmar que sobre el cobre expuesto a vapores de ácido fórmico y al 40% de humedad relativa se forma una capa fina de óxido cuproso, que no se carga por la acción de los rayos X. En zonas localizadas de la superficie se forman otros productos de corrosión más voluminosos y que se cargan por la acción de los rayos X, dando lugar a desplazamientos en las energías de ligadura en los espectros de XPS. Estos productos de corrosión están formados fundamentalmente por hidróxido cúprico y formiato cúprico. Según aumenta el nivel de contaminación la cantidad de formiato es mayor, en detrimento del hidróxido. Dado que no se ha podido realizar el ajuste de picos no se puede establecer cuantitativamente las proporciones entre estos. Estos resultados resultan coherentes con el modelo de formación del formiato de cobre propuesto en la Ecuación (16), según el cual el formiato se forma a partir del hidróxido de cobre.

En los resultados de XPS obtenidos del análisis de las muestras de cobre expuestas a 10, 100 y 300 ppm de ácido fórmico y al 80% de humedad relativa (Figuras 73, 74 y 75), por el contrario, no se observa la existencia de carga diferencial importante. En todos los espectros (aunque es especialmente visible en los del carbono) aparece un pequeño ensanchamiento en el lado de energías de ligadura más bajas. Este ensanchamiento puede ser provocado por pequeños efectos de carga diferencial, pero no son importantes y se han despreciado a la hora de hacer los ajustes.

Al igual que en el caso del acético, para el ajuste de los picos en el espectro del cobre se ha partido de la intensidad del pico asignado al formiato en el espectro del cobre (pico a 288,3 eV). A partir de este, utilizando los factores de sensibilidad y la estequiometría del compuesto se ha establecido el área correspondiente al pico del formiato en el espectro del cobre.

En el espectro del carbono correspondiente a la muestra expuesta a 10 ppm de fórmico y 80% de humedad relativa (Figura 73a) se puede observar como se define claramente el pico del formiato a 288,3 eV. El resto de los picos pueden ser atribuidos a la contaminación. En el espectro del cobre (Figura 73c) se puede observar a 934,3 eV el correspondiente pico del formiato. A energías sólo un poco más bajas (934,0 eV) aparece otro pico ancho. Por la energía a la que aparece, y teniendo en cuenta la forma de los satélites y la posición del pico Auger LMM a 337 eV (Figura 73d), este pico puede ser asignado al hidróxido cúprico. Por último, a 932,4 eV aparece un pico estrecho que corresponde al óxido cuproso. En el espectro del oxígeno se pueden distinguir un pico a 529,9 eV, que correspondería al óxido cuproso, un gran pico a 531,6 eV, que correspondería a la suma de las contribuciones del formiato y del hidróxido cúprico, y un pequeño pico a 533 eV atribuible al agua adsorbida o a los enlaces C–O de la contaminación.

La interpretación de los espectros correspondientes a las muestras de cobre expuestas a 100 ppm de ácido fórmico y 80% de humedad relativa (Figura 74) es similar a la muestra anterior. La principal diferencia es el aumento del contenido en formiato, como aparece claramente en el aumento del pico situado a 288,3 eV en el espectro del carbono (Figura 74a). Asimismo, en el espectro del cobre se puede observar como ha disminuido la contribución del hidróxido cúprico y ha aumentado la del formiato.

En los espectros correspondientes a 300 ppm de ácido fórmico y 80% de humedad relativa (Figura 75) la cantidad de formiato que se ha formado es mucho mayor. El pico situado en el espectro del carbono a 288,3 eV ha aumentado notablemente con respecto a la muestra anterior. En el espectro del cobre (Figura 75c), además de este aumento del formiato, lo más significativo resulta el gran crecimiento del pico del óxido cuproso (pico a 932,3 eV). La contribución del hidróxido, por el contrario, ha disminuido, por lo que el pico presente en el espectro del oxígeno a aproximadamente 531,5 eV puede ser atribuido casi por completo al formiato de cobre. El ensanchamiento que se produce en el Auger LMM del cobre (Figura 75d) estaría causado por el solapamiento de las señales correspondientes al óxido cuproso y al formiato de cobre, que aparecen a energías muy similares.

En general, a esta humedad relativa del 80% se observa como la pátina que se desarrolla está constituida por óxido cuproso, hidróxido cúprico y formiato de cobre. En la Figura 85 se muestra la evolución de estos componentes de la pátina en función de la concentración de ácido fórmico, para las muestras expuestas al 80% de HR. Los resultados correspondientes a las muestras expuestas al 40% de HR no se presentan al no haberse podido cuantificar los picos por la carga diferencial.

Al igual que en el caso del acético, se observa como a medida que aumenta la contaminación disminuye la cantidad de hidróxido, y aumenta la de cuprita. Sin embargo, a diferencia de aquel, no se observa una evolución en la cantidad de formiato, sino que se mantiene a niveles constantes y bastante elevados (entre el 40 y el 50%) desde la concentración más baja, 10 ppm.

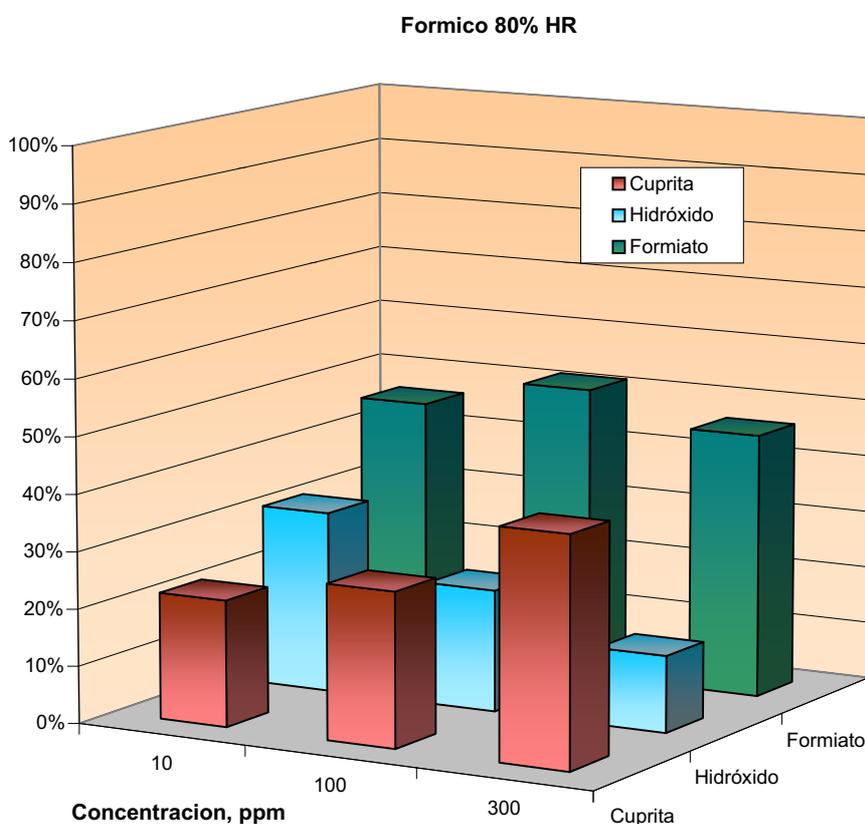


Figura 85. Evolución de los componentes de la pátina con la concentración de vapores de ácido fórmico en las muestras expuestas al 80% HR.

Del mismo modo, en las muestras expuestas al 40% de HR, a pesar de no haberse podido cuantificar, se puede observar como aparece el pico correspondiente al formiato en el espectro del carbono (hombro a las energías de ligadura más altas) desde la concentración más baja de vapores de ácido fórmico (Figuras 68-70).

5.3.3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las micrografías de las muestras expuestas a los vapores de ácido fórmico y al 40% de humedad relativa (Figuras 76, 77 y 78) muestran que la corrosión no es uniforme por toda la superficie, tal y como se deducía de la carga diferencial aparecida en los ensayos de XPS.

En la Figura 76a se muestra el aspecto general de la superficie de la muestra expuesta a 10 ppm de ácido fórmico y 40% de humedad relativa. Los productos de corrosión se han formado en zonas localizadas de la superficie, en forma de ampollas, mientras que el resto de la superficie permanece bastante limpia. En la Figura 76b se muestra la ampliación de los productos de corrosión que se han desarrollado en una de estas ampollas, formando un agregado de pequeños cristales: aparecen algunos de formas más o menos cúbicas que corresponderían al óxido cuproso, otros de formas más planas que corresponderían al hidróxido cúprico, y otros de color mucho más claro que serían de formiato de cobre. Esta forma de corrosión no homogénea sería la responsable de la gran alteración visual que se produce en la muestra (Figura 67): estas ampollas rotas serían las que dan a la superficie del cobre el aspecto mate y pulverulento que tiene.

Cuando la contaminación aumenta hasta 100 ppm (Figura 77) toda la superficie se cubre de productos de corrosión. En este caso ya se pueden apreciar como los productos de corrosión forman una capa más gruesa y mejor cristalizada sobre la superficie de la muestra. Sin embargo, los únicos cristales bien formados son de óxido cuproso, de formas cúbicas. No son visibles cristales de hidróxido o formiato, aunque los espectros de XPS muestran que en estas condiciones hay una importante presencia de estos compuestos. Estos se estarían formando sobre la superficie de la muestra pero aún no en suficientes cantidades como para formar cristales.

En la micrografía correspondiente a la muestra expuesta a 300 ppm de fórmico y 40% de HR (Figura 78) se puede observar como ha aumentado la cantidad de productos de corrosión con respecto a la muestra anterior. Además de los cristales cúbicos de óxido cuproso, aparecen en la zona derecha de la fotografía otros cristales de color más claro, de formas más aplanadas. Según los resultados de XPS estos cristales serían de formiato de cobre.

Las micrografías de las muestras expuestas a vapores de ácido fórmico y al 80% de humedad relativa (Figuras 79, 80 y 81) muestran, en general, un aspecto más uniforme que las expuestas al 40% de humedad relativa, lo que en los espectros de XPS se traduce en la inexistencia de fenómenos de carga diferencial. Desde la concentración más baja, 10 ppm (Figura 79), la superficie de la muestra se encuentra cubierta de productos de corrosión, presentando un aspecto granulado. Al aumentar la concentración hasta los 100 ppm (Figura 80) se observa que la capa de productos de corrosión se ha desarrollado más, y empiezan a aparecer más claramente cristales sobre la superficie que según el XPS serían fundamentalmente de formiato de cobre. Por último, a la concentración más alta, 300 ppm (Figura 81), aparecen cristales bien formados, posiblemente de formiato de cobre. Estos cristales serían los que aparecen con un color verdoso y aspecto pulverulento en la observación visual de la muestra (Figura 68).

En resumen, las muestras expuestas al 40 y 80% de HR y vapores de ácido fórmico muestran corrosión incluso a la contaminación más baja (10 ppm), lo que provoca una importante alteración visual de las mismas. La velocidad de corrosión es, en general, mayor que en el caso de las muestras expuestas a similares niveles de humedad y contaminación por ácido acético, contrastando con el comportamiento contrario que se observó en las muestras expuestas al 100% de HR. En todos los casos, se han encontrado cuprita, hidróxido cúprico y formiato cúprico como productos de corrosión. Al aumentar el nivel de contaminación decrece la cantidad

de hidróxido y aumenta la de cuprita, mientras que el formiato no muestra una tendencia clara, apareciendo en cantidades importantes desde las concentraciones más bajas. En las muestras expuestas al 40% de HR la corrosión se desarrolla de una forma irregular sobre la superficie. Al 80% de HR la cantidad de productos de corrosión es mayor y cubren de forma más homogénea la superficie del cobre.

5.4 IMPLICACIONES DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA CONSERVACIÓN DE OBRAS DE ARTE

A la vista de los resultados obtenidos, se puede afirmar que los ácidos acético y fórmico pueden suponer un peligro importante para la conservación de obras de arte y objetos fabricados en cobre. La mayoría de los estudios realizados hasta ahora en el ámbito de la conservación se han centrado en estudiar los efectos del ácido acético, el ácido orgánico más abundante en interiores de museos, vitrinas y almacenes^{26, 48, 149, 150}, en el plomo, al ser éste el metal más sensible a la corrosión por este ácido^{67, 78, 146, 148}. Sin embargo, existen referencias en la literatura a casos de corrosión por ácidos orgánicos en objetos de cobre o bronce en museos⁵¹⁻⁵³ y como han mostrado los resultados obtenidos en la presente investigación, los ácidos acético y fórmico suponen un riesgo real de alteración para los objetos de cobre en museos.

Según nuestros resultados, el ácido fórmico es más corrosivo para el cobre que el acético a las humedades habituales en museos, entre el 40 y el 80% de HR. En el caso del ácido acético, la concentración más baja de las estudiadas, 10 ppm, no produce una corrosión importante y, como muestran los resultados de XPS, apenas se forma acetato de cobre, que es el producto de corrosión que provoca la alteración más grave. En el caso del fórmico, sin embargo, la alteración que se produce es importante incluso a la concentración más baja y la humedad relativa del 40%, condiciones a las que se forman productos de corrosión pulverulentos que pueden alterar gravemente la lectura del objeto.

Desde el punto de vista de la conservación preventiva, estos resultados obligan a hacer ciertas consideraciones. Por un lado, como se ha señalado previamente, los estudios sobre corrosión por ácidos orgánicos en museos se han centrado en el ácido acético y el plomo. El hecho de que el plomo resulte sensiblemente menos afectado por el ácido fórmico que por el acético^{81, 148} y de que éste último sea el contaminante más abundante en museos (ver Tabla I), ha hecho que se haya prestado menos atención al ácido fórmico. Pero como muestran nuestros resultados, en el caso del cobre el ácido fórmico resulta más corrosivo, por lo que se habrá de prestar especial atención a este contaminante con vistas a asegurar la conservación de objetos y obras de arte realizadas en este material. Por otro lado, aunque habitualmente las cantidades de ácido fórmico en vitrinas y museos suelen ser alrededor de un orden de magnitud menores que las de acético, en determinadas condiciones pueden ser similares: *Gibson y col.*, estudiando vitrinas del *National Museum of Scotland*, en Edimburgo, han encontrado concentraciones de cerca de 1 ppm en ambos ácidos¹⁵⁰. Igualmente, el formaldehído, que se puede encontrar en concentraciones relativamente altas en museos, puede oxidarse para dar ácido fórmico según la conocida como reacción de *Canizzaro*, provocando corrosión^{83, 151, 152}.

Las concentraciones de ácidos que en la presente investigación se han estudiado son más altas que las habitualmente encontradas en museos, aunque en determinados casos se pueden encontrar concentraciones del orden de las estudiadas aquí: *Gibson y col.* han encontrado concentraciones de ácido acético en el interior de vitrinas de hasta 4,5 ppm¹⁵⁰ y *Tétreault* ha demostrado que en presencia de selladores de silicona, que desgraciadamente no son tan raros de encontrar en algunos museos o exposiciones, la concentración de ácido acético puede llegar hasta los 200 ppm^{50, 82}. Los resultados que se han obtenido en esta investigación muestran que en pocos días a estas concentraciones la alteración producida puede ser considerada grave.

En los últimos tiempos se han hecho intentos de establecer estándares sobre los niveles de contaminación que se deben tener en los museos con vistas a evitar la degradación de los objetos¹⁵³. Las primeras aproximaciones, que trataron de establecer los niveles aceptables de contaminación basándose en la aplicación de “la mejor tecnología de control posible” o en los niveles de los contaminantes en atmósferas no contaminadas¹⁵⁴, resultan poco adecuadas. Se han propuesto otras aproximaciones: basadas en la dosis (concentración por tiempo)¹⁵⁵; en umbrales por debajo de los cuales no se produce reacciones, habitualmente basados en consideraciones termodinámicas¹⁵¹; o ADC (“acceptable damage concentration”), que considera la concentración máxima del contaminante a la cual el daño producido no se observa o se puede considerar aceptable⁴⁶. Uno de los más aceptados, similar al ADC, es el NOEL (“no-observed effect level”), o NOAEL (“no-observed adverse effect level”), que considera el nivel de contaminante máximo al cual no se observa ningún daño para unas condiciones experimentales determinadas, de tiempo, método analítico, temperatura, presencia de otros reactivos o catalizadores, etcétera¹⁵⁶.

Basándonos en este último criterio, se puede establecer que, según los resultados obtenidos en la presente investigación, el NOAEL para el cobre expuesto al 40 y el 80% de HR sería alrededor de 10 ppm de ácido acético. Este nivel de contaminación resulta bastante mayor que el encontrado por *Tétreault* para el plomo, 0,17 ppm¹⁴⁶, aunque menor que el encontrado por *Brokenhof* para algunos materiales calcáreos, alrededor de 20 ppm⁴⁶. Por lo tanto, el NOAEL propuesto para el plomo resultaría suficiente para asegurar la conservación de objetos de cobre. En el caso del ácido fórmico, el NOAEL está a concentraciones menores de 10 ppm para cualquiera de las humedades relativas. Es necesario seguir investigando en este sentido, con concentraciones menores de ácidos y con tiempos de exposición más largos con vistas a poder establecer claramente estándares que aseguren la conservación de los objetos en museos. Igualmente, es necesario investigar los

posibles efectos sinérgicos con otros contaminantes, particularmente con varios ácidos orgánicos y aldehídos, el efecto catalítico que puedan tener la superficie metálica en la formación de compuestos agresivos (ver, por ejemplo, *Cermakova*¹⁵²) o el efecto de la luz¹⁵¹.

El tiempo estudiado aquí, 21 días, es muy corto comparándolo con los años que se puede ver un objeto expuesto a esta contaminación en un museo. Cambios que apenas son apreciables en este corto tiempo pueden volverse muy importantes con el tiempo. Especialmente aplicable es esto a aquellos casos, como el de las muestras expuestas a 100 y 300 ppm de ácido acético y 40% de HR, en los que, a pesar de no existir demasiado cambio visual o de peso, técnicas más sensibles como el XPS han mostrado que se forma acetato de cobre. Muy probablemente, con el tiempo suficiente, la cantidad de acetato de cobre iría aumentando hasta adquirir las probetas la pátina verdosa observada a mayores humedades relativas. Sin embargo, el XPS ha mostrado también que a 10 ppm de ácido acético, tanto al 40 como al 80% de HR apenas aparece acetato, lo que podrían indicar que en estas condiciones no se formaría, al menos en una cantidad suficiente para suponer un daño apreciable.

Comparando los resultados obtenidos a distintas humedades relativas, se puede afirmar que, dentro del intervalo estudiado, el mantenimiento de la humedad relativa a niveles bajos no evita el desarrollo de la corrosión, si bien se ha comprobado que, en presencia de los vapores de ácido acético o fórmico, la velocidad de corrosión aumenta con el aumento de esta humedad relativa. Por lo tanto, mantener el cobre por debajo de un 70% de humedad relativa, que se ha propuesto como límite para evitar la *enfermedad del bronce*^{25, 157}, no evita la aparición de problemas de corrosión por ácidos orgánicos. Por otro lado, los resultados obtenidos en ausencia de contaminantes han mostrado que en estas condiciones la humedad relativa alta no es un riesgo para el cobre. Se puede afirmar, por lo tanto,

que a la hora de diseñar una vitrina o caja de almacenaje o transporte destinada a contener objetos de cobre habrá que prestar más atención a la prevención de las emisiones de contaminantes que a la humedad relativa, que es el factor en el que tradicionalmente se ha puesto más énfasis. Aunque no resulta fácil evitar estos contaminantes, la elección cuidadosa de los materiales a utilizar y el diseño adecuado pueden reducir drásticamente los problemas de corrosión en vitrinas^{77, 86, 87, 158}.

Hay que tener en cuenta, también, que en nuestro estudio se ha partido de cobre recién pulido, sin ningún tipo de pátina previa. Sin embargo, lo habitual en un museo va a ser encontrarse con objetos que presentan una pátina previa, natural o artificial, o lo que es lo mismo, que han sufrido previamente algún proceso de corrosión y en su superficie aparecen distintos compuestos. Estudios realizados con estos mismos contaminantes en bronce patinado han demostrado que la presencia de pátina puede actuar tanto favorable como desfavorablemente respecto a la resistencia a la corrosión, dependiendo de pequeñas variaciones en la composición del metal base^{24, 32}. Otros autores, estudiando la corrosión del plomo por ácido acético han demostrado también que la presencia de pequeñas cantidades de impurezas afectan negativamente a la resistencia a la corrosión de este metal^{48, 49}. Igualmente, entre los componentes de la pátina pueden aparecer sales higroscópicas que faciliten la adsorción de agua sobre la superficie del objeto, acelerando con ello los procesos de corrosión⁷⁸.

En la presente Memoria se ha tratado de prestar una especial atención a los cambios de color y de textura que producen los fenómenos de corrosión sobre la superficie del cobre. Se ha comprobado como la exposición a los ácidos acético y fórmico produce cambios en el color rosa anaranjado original del cobre, adquiriendo gran variedad de colores y matices: naranjas, marrones, grises, azules y verdes más o menos oscuros y más o menos brillantes o mates. Estos cambios de color, que desde un punto de vista estrictamente de corrosión no son más que un efecto

secundario, en el caso de obras de arte adquiere un valor fundamental. Aunque no entra dentro de los objetivos de la presente investigación, conviene hacer una serie de consideraciones al respecto.

Panofsky señala “...una obra de arte,[...] sirva o no para un propósito práctico, sea buena o mala, requiere ser apreciada estéticamente”¹⁵⁹. Esto es lo que diferencia una obra de arte de un objeto “práctico”. Aunque la definición de Panofsky se centra exclusivamente en las obras de arte, las consecuencias son aplicables a cualquier objeto que se incluya dentro de lo que se denomina “Patrimonio Cultural”. En este concepto se incluyen, según Berdocon, “una serie de objetos, difíciles de definir de un modo restrictivo o preciso, que nos preocupamos de conservar”¹⁶⁰. La labor del restaurador-conservador es tratar de prolongar la permanencia, no sólo el material, sino fundamentalmente el significado de la obra de arte u objeto. No es aceptable, por ejemplo, evitar la corrosión de un objeto de hierro por medio de su galvanización o la aplicación de una pintura. La alteración del color y la textura de un objeto, provoca un cambio en el significado del mismo, aunque el daño “material” sea pequeño, aunque la alteración sea únicamente superficial. Al fin y al cabo, “Los objetos en los museos están (desgraciadamente) sólo para ser vistos. [...] ¿Pero qué, sino la superficie, es lo que se puede ver de un objeto?”¹⁶¹. Desgraciadamente, es difícil definir lo que se puede considerar un cambio de color aceptable, pues esto se basa en criterios subjetivos y que, en muchos casos, van a depender del tipo de objeto del que se trate. Por lo tanto, el cambio de color es un aspecto fundamental a tener en cuenta cuando se estudie la corrosión de un material desde el punto de vista de la conservación preventiva. Desde este punto de vista, los resultados de esta investigación muestran que la alteración provocada por los ácidos acético y fórmico en el cobre se puede considerar muy importante.

6. Conclusiones

6 CONCLUSIONES

Los vapores de ácido acético al 100% de HR producen una velocidad de corrosión en el cobre elevada, en el intervalo de 1 a 23 mdd. Los componentes de la pátina formada son cuprita (Cu_2O), acetato de cobre dihidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e hidroxiacetato de cobre dihidratado ($\text{Cu}_4(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Este último compuesto ha sido caracterizado en esta investigación, y se forma como compuesto intermedio en la formación del acetato de cobre. A concentraciones de vapores de ácido acético bajas, las moléculas del ácido acético se incorporan al proceso de patinado por adsorción desde la fase gaseosa sobre la superficie humedecida del cobre. La reacción tiene lugar en la película de agua adsorbida sobre la superficie y la pátina se desarrolla de manera uniforme. A medida que aumenta la concentración del vapor de ácido acético, el acetato de cobre y el hidroxiacetato de cobre comienzan a desarrollarse localmente a partir de gotas de acético adsorbidas sobre la superficie del cobre.

Los vapores de ácido fórmico al 100% de HR producen una velocidad de corrosión en el cobre en el intervalo de 1 a 13 mdd. Los componentes de la pátina formada son cuprita (Cu_2O), hidróxido de cobre monohidratado ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y formiato de cobre tetrahidratado ($\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). A bajas concentraciones de ácido fórmico, los componentes de la pátina son, principalmente, cuprita e hidróxido de cobre monohidratado ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), aunque se empieza a formar un formiato de cobre amorfo. Al aumentar la concentración de ácido fórmico, se empieza a formar el formiato de cobre a expensas del hidróxido cúprico, que decrece. A la concentración más alta de vapores de ácido fórmico la pátina está formada por cuprita y formiato de cobre tetrahidratado.

En ambos ácidos, el primer compuesto que se forma es cuprita. Los compuestos que se forman posteriormente lo hacen sobre esta capa de cuprita y no lo hacen a expensas de ésta, sino por reacción de los vapores de los ácidos a través de los poros y defectos que presenta. La cantidad de cuprita no decrece con el tiempo de exposición ni con la concentración de los ácidos.

La mayor velocidad de corrosión que causan los vapores de ácido acético con respecto a los vapores de ácido fórmico se debe a la diferencia del carácter protector de la pátina formada: mientras que en el caso de ácido acético la pátina es porosa, en el caso del ácido fórmico los productos de corrosión son compactos y adherentes, y evitan la reacción del cobre con los vapores del ácido fórmico.

El cambio de aspecto visual que se produce en el cobre expuesto a ambos ácidos es grande, para todas las concentraciones estudiadas, al 100% de HR. A la concentración más alta de ácido acético, 300 ppm, la pátina que se forma tiene un color verde esmeralda intenso, y un aspecto aterciopelado mate. En el caso del ácido fórmico, la pátina formada a 300 ppm consiste en una capa de color marrón oscuro y mate, sobre la que aparecen cristales de color azul verdoso claro. En todos los casos, la pátina formada por exposición al ácido fórmico presenta un aspecto más irregular. A las concentraciones menores la alteración es menor, pero en todos casos suficiente para suponer una alteración de la lectura del objeto u obra de arte.

Los ensayos realizados con XPS en muestras patrones de acetato, formiato e hidróxido cúprico han permitido establecer los parámetros para el análisis posterior de las muestras expuestas a los vapores ácidos. La presencia del acetato o el formiato de cobre queda reflejada en el espectro del C 1s por un pico a $288,3 \pm 0,1$ eV. En el espectro del Cu $2p_{3/2}$ el acetato y el formiato presentan un pico ancho a $934,2 \pm 0,1$ eV, bastante similar al pico del hidróxido cúprico. La

principal diferencia con éste se encuentra en los satélites, que aparecen más separados y de un tamaño similar, mientras que en el hidróxido es menor el satélite que aparece a energías de ligadura más bajas. Las únicas diferencias entre el acetato y el formiato se encuentran en la componente situada a 284,6 eV en el espectro del C 1s, aunque la presencia de contaminación enmascara estas diferencias y no permite diferenciar entre ambos.

En las muestras expuestas al 40, 60 y 80% de HR en una atmósfera sin contaminar por ácidos orgánicos no se produce cambio visual apreciable tras 21 días de ensayo. Sin embargo, el XPS ha permitido comprobar que se forma una capa de cuprita sobre la cual se desarrolla hidróxido cúprico. Por medio de bombardeo con iones argón se ha comprobado que la capa formada es mayor a la menor humedad relativa. Este comportamiento se ha achacado a que a las humedades relativas mayores la cantidad de hidróxido cúprico presente es mayor, y ejerce un carácter protector dificultando el desarrollo de la corrosión.

La velocidad de corrosión del cobre expuesto a los vapores ácidos decrece notablemente al disminuir la humedad relativa. En el caso del ácido acético la velocidad de corrosión llega hasta 6,53 mmd para el 80% de HR, y sólo 0,17 mmd para el 40% de HR. En el caso del ácido fórmico, la velocidad de corrosión llega a 3,09 mmd para el 80% de HR y a 0,55 mmd para el 40% de HR. A las concentraciones y humedades menores el ácido fórmico resulta más agresivo que el acético, al no formarse la capa de formiato de cobre que al 100% de HR es la responsable de la menor velocidad de corrosión.

Al 40 y 80% de HR la alteración visual que se produce es mucho más importante en el caso del ácido fórmico. Para éste último, en ambas humedades se produce un oscurecimiento muy importante de la superficie del cobre. Al 40%, además, la pátina formada no es uniforme, con lo que la alteración estética es mayor. En el caso del ácido acético, la pátina que se forma en todos los casos es

más uniforme; al 40% de HR la alteración visual es mínima, aunque al 80% de HR se aprecia la formación del acetato de cobre verde a las concentraciones más altas.

Los resultados de XPS obtenidos en todas las muestras expuestas a vapores ácidos y humedades del 40 y 80% de HR muestran la presencia de cuprita e hidróxido cúprico. En el caso de las muestras expuestas al ácido acético, el acetato de cobre apenas aparece en las muestras expuestas a 10 ppm. Al aumentar la concentración decrece la cantidad de hidróxido y crece la cantidad de acetato de cobre, que es el componente mayoritario a 300 ppm. En el caso del ácido fórmico, sin embargo, aparece formiato de cobre desde la concentración más baja, 10 ppm, y las diferencias entre las distintas concentraciones son menos acusadas.

Los resultados obtenidos en la presente investigación han mostrado que los vapores de los ácidos acético y fórmico suponen una amenaza para la conservación de objetos de cobre en museos, tanto desde el punto de vista de la simple conservación material del objeto como desde el punto de vista de la alteración de la lectura que pueden provocar. El ácido fórmico se ha mostrado más peligroso para el cobre que el ácido acético. El ácido fórmico puede provocar una alteración importante en objetos de cobre incluso a una humedad relativa del 40%, menor que la habitualmente recomendada de manera general en museos del 50-55%.

A modo de recomendación sobre el trabajo futuro, se aconseja continuar investigando sobre los efectos de los ácidos orgánicos en los materiales que componen el Patrimonio Histórico Artístico, con condiciones más próximas a las reales que se dan en museos: estudios a más largo plazo, con niveles de contaminación más bajos, presencia simultánea de varios contaminantes y en objetos que presenten pátinas previas, tanto naturales como artificiales. Estos

estudios han de permitir el establecimiento de estándares de contaminación, tales como los que existen por ejemplo para la iluminación, que permitan asegurar la conservación de los objetos de cobre y sus aleaciones.

7. Referencias

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Leoni, “*Elementi di Metallurgia applicata al restauro delle opere d’arte*”, Opus Libri, Florencia (1984).
- [2] R. F. Tylecote, “*A History of Metallurgy*”, pp. 9-25, 2ª Ed, Institute of Materials, Londres (1992).
- [3] B. Webster Smith, “Sixty Centuries of Copper. The Beginnings of Bronze”, <http://60centuries.copper.org/Raw6.html>
- [4] B. Webster Smith, “Sixty Centuries of Copper. Ancient Casting Practice”, <http://60centuries.copper.org/Ancient3.html>
- [5] B. Webster Smith, “Sixty Centuries of Copper. Copper and Bronze in Ancient China”, <http://60centuries.copper.org/Ancient11.html>
- [6] A. Macarrón, “*Historia de la conservación y la restauración*”, p. 19, Technos, Madrid (1995).
- [7] R. Baboian, E. B. Cliver y E. L. Bellante, “*The statue of Liberty Restoration*”, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas (1990).
- [8] M. de Rueda, “*Instrucción para gravar en cobre*”, p. 4, Madrid (1761). Edición facsimil, Serv. Publicaciones. Universidad de Granada, Granada (1991).
- [9] D. I. Tellechea, “*Enciclopedia de la Conservación y Restauración*”, p. 485, Ed. Technotransfer, Argentina (1981).

-
- [10] B. Webster Smith, "Sixty Centuries of Copper. Copper Engraving Plates", <http://60centuries.copper.org/indust11.html>
- [11] M. Doerner, "Los materiales de pintura y su empleo en el arte", 6ª Ed., Ed. Reverte, Barcelona (1998).
- [12] R. Mayer, "Materiales y técnicas del arte", p. 256, Ed. Hermann Blume, Madrid (1985).
- [13] "Conservation and Restoration of Works of Art and Antiquities. Volume 1", p. 15, Ed. Butterworths, Londres (1986).
- [14] T. E. Graedel, K. Nassau y J. P. Franey, "Copper patinas formed in the atmosphere – I. Introduction", *Corros. Sci.*, **27** (1987) 639-657.
- [15] P. dent Weil, "A review of the History an Practice of Patination", National Bureau of Standards Special Publication 479, *Seminar on Corrosion and Metal Artifacts: A dialogue between Conservators and Archaeologists and Corrosion Scientists*, Gaithersburg, Md, EE.UU. (1976) 77-92.
- [16] W. H. J. Vernon, "Basic copper carbonate and green patina", *J. Chem. Soc.*, (1934) 1853-1859.
- [17] W. H. J. Vernon, "The open-air corrosion of copper: a chemical study of the surface patina", *J. Inst. Metals*, **42** (1929) 181-202.
- [18] W. H. J. Vernon, "The open-air corrosion of copper. Part II: the mineralogical relationships of corrosion products", *J. Inst. Metals*, **44** (1930) 389-408.

- [19] T. E. Graedel, "Copper patinas formed in the atmosphere-II. A qualitative assessment of mechanisms", *Corros. Sci.*, **27** (1987) 721-740.
- [20] M. Marabelli, "*Conservazione e restauro dei metalli d'arte*", p. 35, Accademia Nazionale dei Lincei, Roma, Italia (1995).
- [21] C. Brandi, "*Teoria de la restauración*", cap. 1-2, Alianza Editorial, S. A., Madrid (1988).
- [22] M. P. Alonso, *Efecto de la contaminación atmosférica en las esculturas de bronce. Estudio de la pátina*, Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1994).
- [23] M. P. Alonso, B. Chico, J. M. Bastidas y E. M. Mora, "Obtención de pátina artificial sobre bronce", *X Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*, pp. 309-313, Cuenca (1994).
- [24] A. López-Delgado, J. M. Bastidas, M. P. Alonso y F. A. López, "Influence of acetic and formic vapours on patinated artistic bronze", *J. Mater. Sci. Lett.*, **16** (1997) 776-779.
- [25] W. Mourey, "*La Conservation des Antiquités Métalliques de la Fouille au Musée*", p. 85, ICCRA, Draguignan, Francia (1987).
- [26] J. A. González, "*Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*", p. 7, CSIC, Madrid (1989).
- [27] E. Otero, J. M. Bastidas, W. López y J. L. G. Fierro, "Characterization of corrosion products on chalcographic copper plates after 200 years' exposure to indoor atmospheres", *Werkst. Korros.*, **45** (1994) 387-391.

- [28] H. Strandberg, L.-G. Johansson, "The formation of black patina on copper in humid air containing traces of SO₂", *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 81-89.
- [29] L. Mariaca, "Estudio del efecto del NO₂ en la corrosión atmosférica del cobre", Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1997).
- [30] P. D. Donovan y J. Stringer, "Corrosion of metals and their protection in atmospheres containing organic acid vapours", *Brit. Corros. J.*, **6** (1971) 132-138.
- [31] A. López-Delgado, E. Cano, J. M. Bastidas y F. A. López, "A laboratory study of the effect of acetic acid vapor on atmospheric copper corrosion", *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 4140-4147.
- [32] J. M. Bastidas, M. P. Alonso, E. M. Mora y B. Chico, "Corrosion of bronze by acetic and formic acid vapours, sulphur dioxide and sodium chloride particles", *Mater. Corros.*, **46** (1995) 515-519.
- [33] T. E. Graedel, C. McCrory-Joy y J. P. Franey, "Potential corrosion of metals by atmospheric organic acids", *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986) 452-453.
- [34] A. J. Muller y C. McCrory-Joy, "Chromatographic analysis of copper patinas formed in the atmosphere", *Corros. Sci.*, **27** (1987) 695-701.
- [35] D. Persson y C. Leygraf, "Metal carboxylate formation during indoor atmospheric corrosion of Cu, Zn, and Ni", *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 1468-1477.

- [36] E. Johansson, C. Leygraf y B. Rendahl, "Characterisation of corrosivity in indoor atmospheres with different metals and evaluation techniques", *Brit. Corros. J.*, **33** (1998) 59-66.
- [37] Y. Fukuda, T. Fukushima, A. Sulaiman, I. Musalam, L. C. Yap, L. Chotimongkol, S. Judabong, A. Potjanart, O. Keowkangwal, K. Yoshihara y M. Tosa, "Indoor corrosion of copper and silver exposed in Japan and ASEAN countries", *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 1238-1243.
- [38] T. Notoya, "Localized corrosion in copper tubes and the effect of anti-tarnishing pretreatment", *J. Mater. Sci. Lett.*, **10** (1991) 389-391.
- [39] J. O. Edwards, R. I. Hamilton y J. B. Gilmour, "Early corrosion failures in copper heat exchanger tubing", *Mater. Performance*, **16** (1977) 18-20.
- [40] E. Cano, J. Simancas, J. L. Polo, C. L. Torres, J. M. Bastidas y J. Alcolea, "Early corrosion failure of copper tubing used in air-conditioning units" *Mater. Corros.*, **50** (1999) 103-110.
- [41] T. Notoya, "Effect of different types of alkylaldehyde and crystal grain size on the morphology of a localized corrosion in copper tubes", *J. Mater. Sci. Lett.*, **16** (1997) 1406-1409.
- [42] L. Byne, "The corrosion of shells in cabinets", *J. Conchol.*, **9** (1879) 172-178.
- [43] F. R. E. Davies, "What's eating my shells", <http://coa.acnatsci.org/conchnet/bynes.html>. Originalmente publicado en *American Conchologist*, **15** (1987) 9-10.

- [44] F. R. E. Davies, "Fighting Byne's disease", <http://coa.acnatsci.org/conchnet/bynes2.html>. Originalmente publicado en *American Conchologist*, **15** (1987) 15.
- [45] N. M. Tennent y T. Baird, "The deterioration of mollusca collections: identification of shell efflorescence", *Stud. Conserv.*, **30** (1985) 73-85.
- [46] A. W. Brokerhof y M. van Bommel, "Deterioration of calcareous materials by acetic acid vapour: A model study", en *ICOM Committee for Conservation, 11th Triennial Meeting*, pp. 769-775, Edimburgo (1996).
- [47] A. Boccia-Paterakis, "A preliminary study of salt efflorescence in the collection of the ancient Agora, Athenes, Grece", en *ICOM Committee for Conservation, 9th Triennial Meeting*, p. 675-679, Dresden (1990).
- [48] C. M. Grzywacz y N. H. Tennent, "Pollution monitoring in storage and display cabinets: Carbonyl pollutant levels in relation to artifact deterioration", en *Preventive Conservation Practice, Theory and Research*, pp. 164-170, IIC Ottawa Congress, Ottawa (1994).
- [49] I. A. Carradice y S. A. Campbell, "The conservation of lead communion tokens by potentiostat reduction", *Stud. Conserv.*, **39** (1994) 100-106.
- [50] J. Tétreault, "Matériaux de construction, matériaux de destruction", en *Conservation Restauration des Biens Culturels. La Conservation Préventive*. ARAAFU, pp. 163-176, París (1992).
- [51] U. R. Evans, "*The corrosion and oxidation of metals: scientific principles and practical applications*", pp. 492-493, Eward Arnold Ltd., Londres (1960).

- [52] N. M. Tennent y T. Baird, "The identification of acetate efflorescence on bronze antiquities stored in wooden cabinets", *Conservator*, **16** (1992) 39-47.
- [53] A. Boccia-Paterakis, "Archeological metals in the ancient Athenian Agora", en *Metal 98: Proceedings of the international conference on metal conservation*, pp. 253-259, Draguignan-Figanières, Francia (1998).
- [54] S. G. Clarke y E. E. Longhurst, "The corrosion of metals by acid vapours from wood", *J. Appl. Chem.*, **11** (1961) 435-443.
- [55] G. Werner, "Corrosion of metal caused by wood in closed spaces" en *Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts*, pp. 185-187, J. Black, (Ed.), Summer School Press, Londres (1987).
- [56] D. Knotková-Cermáková y Y. Vlchková, "Corrosive effect of plastics, rubber and wood on metals in confined spaces", *Brit. Corros. J.*, **6** (1971) 17-22.
- [57] D. Persson y C. Leygraf, "In situ infrared reflection absorption spectroscopy for studies of atmospheric corrosion", *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 1256-1260.
- [58] D. Persson y C. Leygraf, "Initial interaction of sulfur dioxide with water covered metal surfaces: An in situ IRAS study", *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 1459-1468.
- [59] D. Persson y C. Leygraf, "Vibrational spectroscopy and XPS for atmospheric corrosion studies on copper", *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 3163-3169.

- [60] C. M. Grzywacz, "Using passive sampling devices to detect pollutants in museum environments", en *ICOM Committee for Conservation, 10th Triennial Meeting*, pp. 610-615, Washington DC (1993).
- [61] D. Grosjean, "Organic acids in Southern California air: Ambient concentrations, mobile source emissions, in situ formation and removal processes", *Environ. Sci. Technol.*, **23** (1989) 1506-1514.
- [62] J. C. Calvert, F. Su, J. W. Bottenheim y O. P. Strausz, "Mechanism of the homogeneous oxidation of sulfur dioxide in atmosphere", *Atmos. Environ.*, **12** (1978) 197.
- [63] B. Veyret, J.-C. Rayez y R. Lesclaux, "Mechanism of the photooxidation of formaldehyde studied by flash photolysis of CH₂O-O₂-NO mixtures", *J. Phys. Chem.*, **86** (1982) 3424-3430.
- [64] G. A. Dawson, J. C. Farmer y J. L. Moyers, "Formic and acetic acids in the atmosphere of the Southwest USA", *Geophys. Res. Lett.*, **7** (1980) 725-728.
- [65] D. Grosjean, "Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air", *Environ. Sci. Technol.*, **16** (1982) 254-262.
- [66] M. O. Andreae, R. W. Talbot y S.-M. Li, "Atmospheric measurements of pyruvic and formic acid", *J. Geophys. Res.*, **92** (1987) 6635-6641.
- [67] J. N. Galloway y G. E. Likens, *Water Air Soil Poll.*, **6** (1976) 241.
- [68] T. E. Graedel, "Chemical mechanisms for the atmospheric corrosion of lead", *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 922-927.

- [69] W. C. Keene y J. N. Galloway, "Organic acidity in precipitation of North America", *Atmos. Environ.*, **18** (1984) 2491-2497.
- [70] K. Kawamura y I. R. Kaplan, "Capillary gas chromatography determination of volatile organic acids in rain and fog samples", *Anal. Chem.*, **56** (1984) 1616-1620.
- [71] W. C. Keene, J. N. Galloway y J. D. Holden Jr., "Measurements of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world", *J. Geophys. Res.*, **88** (1983) 5122-5130.
- [72] J. L. Down, M. A. MacDonald, J. Tétreault y R. S. Williams, "Adhesive testing at the Canadian Conservation Institute-An evaluation of selected poly(vinyl acetate) and acrylic adhesives", *Stud. Conserv.*, **41** (1996) 19-44.
- [73] L. R. Green y D. Thickett, "Testing materials for use in the storage and display of antiquities – a revised methodology", *Stud. Conserv.*, **40** (1995) 145-152.
- [74] P. C. Arni, G. C. Cochrane y J. D. Gray, "The emission of corrosive vapours by wood. I. Survey of the acid-release properties of certain freshly felled hardwoods and softwoods", *J. Appl. Chem.*, **15** (1965) 305-313.
- [75] P. C. Arni, G. C. Cochrane y J. D. Gray, "The emission of corrosive vapours by wood. II. The analysis of the vapours emitted by certain freshly felled hardwoods and softwoods by gas chromatography and spectrophotometry", *J. Appl. Chem.*, **15** (1965) 463-468.
- [76] E. Miles, "Wood coatings for display and storage cases", *Stud. Conserv.*, **31** (1986) 114-124.

- [77] S. M. Blackshaw y V. D. Daniels, "Selecting safe materials for use in the display and storage of antiquities", en *ICOM Committee for Conservation, 5th Triennial Meeting*, pp. 78/23/2/1-9, Zagreb (1978).
- [78] T. Padfield, D. Erhardt y W. Hopwood, "Trouble in store", en *Science and Technology in the Service of Conservation*, pp. 24-27, IIC Washington Congress, Washington DC (1982).
- [79] P. D. Donovan y T. M. Moynihan, "The corrosion of metals by vapours from air-drying paints", *Corros. Sci.*, **5** (1965) 803-814.
- [80] J. Tétreault y E. Stamatopoulou, "Determination of concentrations of acetic acid emitted from wood coatings in enclosures", *Stud. Conserv.*, **42** (1997) 141-156.
- [81] P. D. Donovan, en *Protection of Metals From Corrosion in Storage and Transit*, p. 78, Ellis Horwood, Wiley, Chichester, Inglaterra (1986).
- [82] J. Tétreault, "Measuring Acidity of Volatile Products", http://www.cci-icc.gc.ca/frameset_e.shtml. Traducción del original "La mesure de l'acidité des produits volatils", *J. ICC-CG*, **17** (1992) 17-25.
- [83] D. Stulik y C. Grzywacz, "Carbonyl pollutants in the museum environment: An integrated approach to the problem", en *Conservation Restoration des Biens Culturels. La Conservation Préventive*. ARAAFU, pp. 199-205, París (1992).
- [84] J.A. Bamberger, E. G. Howwe y G. Wheeler, "A variant Oddy test procedure for evaluating materials used in storage and display cases", *Stud. Conserv.*, **44** (1999) 86-90.

- [85] W. A. Oddy, "An Unsuspected Danger in Display", *Museums J.*, **73** (1973) 27-28.
- [86] J. Tétreault, "Oak Display Cases: Conservation Problems and Solutions", http://www.cci-icc.gc.ca/frameset_e.shtml
- [87] B. Metro y C. Grzywacz, "A showcase for preventive conservation", en *Conservation Restauration des Biens Culturels. La Conservation Préventive*. ARAAFU, p. 207-210, París (1992).
- [88] E. M. Mora y J. M. Bastidas, "Inhibidores de corrosión en fase vapor", *Rev. Metal. Madrid*, **23** (1987) 273-281.
- [89] I. N. Levine, "*Físico Química*", p. 282, McGraw-Hill, Madrid (1991).
- [90] *Handbook of Chemistry and Physics*, 71st Edn., D. R. Lide (Ed.), pp. 8-35, 8-36. CRC Press, Boca Raton, Florida (1990).
- [91] Norma ASTM E104-85, "Maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions".
- [92] *Handbook of Chemistry and Physics*, 71st Edn., D. R. Lide (Ed.), p. 15-21. CRC Press, Boca Raton, Florida (1990).
- [93] Norma ISO R1337-1971, "Cuivres corroyés".
- [94] Norma ASTM G1-90, "Practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens".
- [95] Norma ASTM B825-97, "Test method for coulometric reduction of surface films on metallic test samples".

- [96] E. M. M. Sutter, C. Fiaud y D. Lincot, "Electrochemical and photoelectrochemical characterization of naturally grown oxide layers on copper in sodium acetate solutions with and without benzotriazole", *Electrochim. Acta*, **38** (1993) 1471-1479.
- [97] C. Fiaud y N. Ghimouz, "Inhibitive effect of benzotriazole on atmospheric corrosion of copper in presence of hydrogen sulphide", *Brit. Corros. J.*, **24** (1989) 279-283.
- [98] J. Vedel y M. Soubeyrand, "Electrochemical analysis of copper oxides present in cuprous sulfide", *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 1730-1733.
- [99] A. R. González-Elipe y G. Munuera, "*Fundamentos y Aplicaciones de la Espectroscopía de Fotoelectrones (XPS/ESCA)*", Serie Ciencias, Número 26, Universidad de Sevilla (1986).
- [100] J. R. Gancedo, M. Gracia y J. F. Marco, "Análisis de productos de corrosión atmosférica", en *Mapas de España de Corrosividad Atmosférica*, pp. 343-361, M. Morcillo y S. Feliu, (Eds.), CYTED, Madrid (1993).
- [101] P. J. Cumpson, "Angle-resolved XPS and AES: Depth-resolution limits and general comparison of properties of depth-profile reconstruction method", *J. Electron Spectrosc.*, **73** (1995) 25-52.
- [102] S. Feliu, Jr., "Técnicas de análisis de superficies por espectroscopía electrónica. Conceptos y aplicaciones generales", *Rev. Metal. Madrid*, **29** (1993) 307-319.
- [103] J. E. Castle y C. R. Clayton, "The use of x-ray photoelectron spectroscopy in corrosion science", *Surf. Sci.*, **68** (1977) 583-602.

- [104] J. E. Castle y C. R. Clayton, "The use of x-ray photoelectron spectroscopy in the analyses of passive layers on stainless steel", *Corros. Sci.*, **17** (1977) 7-26.
- [105] J. M. Bastidas y J. Simancas, "Characterisation of corrosion products on a copper containing intrauterine device during storage at room temperature", *Biomaterials*, **18** (1997) 247-250.
- [106] J. M. Bastidas, N. Mora, E. Cano y J. L. Polo, "Characterization of copper corrosion products originated in simulated uterine fluids and on packaged intrauterine devices", *J. Mater. Sci-Mater. M.*, (en prensa).
- [107] S. K. Chawla, B. I. Rickett, N. Sankarraman y J. H. Payer, "An X-ray photo-electron spectroscopic investigation of the air-formed film on copper", *Corros. Sci.*, **33** (1992) 1617-1631.
- [108] B. I. Rickett y J. H. Payer, "Composition of copper tarnish products formed in moist air with trace levels of pollutant gas: Sulfur dioxide and sulfur dioxide/nitrogen dioxide", *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 3713-3722.
- [109] I. Olefjord, H. J. Mathieu y P. Marcus, "Intercomparison of surface analysis of thin aluminium oxide films". *Surf. Interface Anal.*, **15** (1990) 681-692.
- [110] D. A. Shirley, "High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold", *Phys. Rev. B*, **5** (1972) 4709-4714.
- [111] P. M. A. Sherwod, "Data analysis in XPS and AES", en *Practical Surface Analysis, Volume 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Second*

- Edition*, pp. 555-586, D. Briggs y M. P. Seah, (Eds.) John Wiley, Nueva York (1990).
- [112] T. Lin, G. Seshadri y J. A. Kelber, "A consistent method for quantitative XPS peak analysis of thin oxide films on clean polycrystalline iron surface", *Appl. Surf. Sci.*, **119** (1997) 83-92.
- [113] A. M. Salvi, J. E. Castle, J. F. Watts y E. Desimoni, "Peak fitting of the chromium 2p XPS spectrum", *Appl. Surf. Sci.*, **90** (1995) 333-341.
- [114] P. Druska y H.-H. Strehblow, "Quantitative determination of the passive layer on Cu-Ni alloys", *Surf. Interface Anal.*, **23** (1995) 440-450.
- [115] D. Briggs y M. P. Seah, "Empirically derived atomic sensitivity factors for XPS", en *Practical Surface Analysis, Volume 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Second Edition*, pp. 635-638, D. Briggs y M. P. Seah, (Eds.) John Wiley, Nueva York (1990).
- [116] C. Fiaud, M. Safavi y J. Vedel, "Identification of the corrosion products formed on copper in sulfur containing environments", *Werkst. Korros.*, **35** (1984) 361-366.
- [117] M. Lenglet, K. Kartouni y D. Delahaye, "Characterization of copper oxidation by linear potential sweep voltammetry and UV-visible-NIR diffuse reflectance spectroscopy", *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 697-702.
- [118] R. L. Deutscher y D. Woods, "Characterization of oxide layers on copper by linear potential sweep voltammetry", *J. Appl. Electrochem.*, **16** (1986) 413-421.

- [119] R. E. v. d. Leest, "On the atmospheric corrosion of thin copper films", *Werkst. Korros.*, **37** (1986) 629-632.
- [120] Y-Y. Su y M. Marek, "Cathodic reduction of oxides formed on copper at elevated temperatures", *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 940-942.
- [121] Y. Feng, W-K. Teo, K-S. Siow, Z. Gao, K-L. Tan y A-K. Hsieh, "Corrosion protection of copper by a self-assembled monolayer of alkanethiol", *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 55-64.
- [122] J. M. Bastidas, A. López-Delgado, F. A. López y M. P. Alonso, "Characterization of artificially patinated layers on artistic bronze exposed to laboratory SO₂ contamination", *J. Mater. Sci.*, **32** (1997) 129-133.
- [123] J. L. Doremieux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4593 (1967).
- [124] H.-H. Strehblow y B. Titzte, "The investigation of the passive behaviour of copper in weakly acid and alkaline solutions and the examination of the passive film by ESCA and ISS", *Electrochim. Acta*, **25** (1980) 839-850.
- [125] J. Catterick y P. Thornton, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **20** (1977) 291.
- [126] A. Roine, *Outokumpu Research Oy*. Pori, Finlandia, (1992).
- [127] E. Cano, J. L. Polo, A. López-Delgado, C. L. Torres, F. A. López y J. M. Bastidas, en *2nd Inter. Congress "Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin"*, p. 88, París (1999).

- [128] J. M. Bastidas y E. M. Mora, "A laboratory study of mild steel vapour phase corrosion and its inhibition by dicyclohexylamine nitrite", *Can. Metall. Quart.*, **37** (1998) 57-65.
- [129] *Handbook of Chemistry and Physics*, 71st Edn., D. R. Lide (Ed.), p. 6-54. CRC Press, Boca Raton, Florida (1990).
- [130] K. Nakamoto, "*Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*", John Wiley and Sons, Nueva York (1978).
- [131] P. Brand y H. Freiser, "Photoelectron spectrometric confirmation of the oxidation state of copper in so-called secondary copper(II) dithizonate", *Anal. Chem.*, **46** (1974) 1147.
- [132] T. Yoshida, K. Yamasaki y S. Sawada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52** (1979) 2978.
- [133] D. C. Frost, A. Ishitani y C. A. McDowell, "X-ray photoelectron spectroscopy of copper compounds", *Mol. Phys.*, **24** (1972) 861-877.
- [134] J. S. Hammond, J. W. Holubka, J. E. Devries y R. A. Dickie, "The application of X-ray photo-electron spectroscopy to a study of interfacial composition of corrosion-induced paint de-adhesion" *Corros. Sci.*, **21** (1981) 239-253.
- [135] S. K. Chawla, N. Sankarraman y J. H. Payer, "Diagnostic spectra for XPS analysis of Cu-O-S-H compounds", *J. Electron. Spectrosc.*, **61** (1992) 1-18.

- [136] W. M. Skinner, C. A. Prestidge y R. St. C. Smart, "Irradiation effects during XPS studies of Cu(II) activation of zinc sulfide", *Surf. Interface Anal.*, **24** (1996) 620-626.
- [137] N. S. McIntyre y M. G. Cook, "X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel and copper", *Anal. Chem.*, **47** (1975) 2208-2213.
- [138] I. García, "La conservación preventiva y la exposición de objetos y obras de arte", pp. 67-144. Ed. KR, Murcia (1999).
- [139] H. J. Plenderleith y P. Philippot, "Climatology and conservation in Museums", *Museum*, **13** (1960) 242-289.
- [140] S. Michalski, "Relative Humidity: A Discussion of Correct/Incorrect Values", en *ICOM Committee for Conservation, 10th Triennial Meeting*, pp. 242-289, Washington DC (1993).
- [141] S. P. Sharma, "Adsorption of water on copper and cuprous oxide", *J. Vac. Sci. Technol.*, **15** (1979) 1557-1559.
- [142] D.W. Rice, R. J. Cappell, W. Kinsolving y J. J. Laskowski, "Indoor corrosion of metals", *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 891-901.
- [143] D. W. Rice, P. Peterson, E. B. Rigby, P. B. P. Phipps, R. J. Cappell y R. Tremoureux, "Atmospheric corrosion of copper and silver", *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981) 275-284.
- [144] E. Porta, "El aire acondicionado no es la solución, el aire acondicionado es el problema", en *XII Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*, pp. 61-74, Alicante (1998).

- [145] J. M. Bastidas, A. López-Delgado, E. Cano, J. L. Polo y F. A. López, “Copper corrosion mechanism in the presence of formic acid vapor for short exposure times”, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 999-1005.
- [146] J. Tétreault, J. Sirois y E. Stamatopoulou, “Studies of lead corrosion in acetic acid environments”, *Stud. Conserv.*, **47** (1998) 17-32.
- [147] T. L. Barr, “Studies in differential charging”, *J. Vac. Sci. Technol A*, **7** (1989) 1677-1683.
- [148] D. Thickett, “Relative Effects of Formadehyde, Formic and Acetic Acids on Lead, Copper and Silver”, *The British Museum. Conservation Department Internal Report, No. 1997/12*.
- [149] C. Gryzwack y N. H. Tennent, “The Threat of Organic Carbonyl Pollutants to Museum Collections”, *European Cultural Heritage Newsletter on Research*, **10** (1997) 98-104.
- [150] L. T. Gibson, B. G. Cooksey, D. Littlejohn y N. H. Tennent, “Determination of Acetic Acid and Formic Acid Vapour Concentrations in the Museum Environment by Passive Sampling”, *European Cultural Heritage Newsletter on Research*, **10** (1997) 108-112.
- [151] M. R. Raychaudhuri y P. Brimblecombe, “Formaldehyde Oxidation and Lead Corrosion”, *Stud. Conserv.*, (en prensa).
- [152] D. Cermáková y Y. Vlchkova, “Metallic Corrosion in an Atmosphere Polluted with Formadehyde”, en *3rd. International Congress on Metallic Corrosion*, pp. 497-508, Moscu (1966).

- [153] Página Web del *Indoor Air Pollution Working Group (IAP)*, <http://hjem.get2net.dk/ryhl/iap.htm>
- [154] J. Tétreault, “Standards for level of indoor pollutants in museums”, en *Museum Pollution: Detection an Mitigation of Carbonyls*, Glasgow (1998), http://hjem.get2net.dk/ryhl/iap1998/1998_03.htm
- [155] P. Brimblecombe, “Threshold and Damage”, en *Museum Pollution: Detection an Mitigation of Carbonyls*, Glasgow (1998), http://hjem.get2net.dk/ryhl/iap1998/1998_01.htm
- [156] J. Tétreault, “Standards for level of indoor pollutants in museums: Part II”, en *Detection and Prevention of Indoor Air Pollution (IAP)*, Amsterdam (1999), http://hjem.get2net.dk/ryhl/iap1999/1999_05.htm
- [157] “Bronze disease and its treatment. Special exhibition, the Bangkok National Museum, 22 March - 22 June 1975”, p. 65, Bangkok National Museum, Department of Fine Arts, Tailandia (1975).
- [158] J. Tétreault, “Display Materials: The Good, the Bad and the Ugly”, en *Exhibitions an Coservation. Preprints of the Conference held at The Royal College of Physicans*, pp. 79-87, Ed. Sage, The Scottish Society for Conservation & Restoration (SSCR), Edimburg (1994).
- [159] E. Panofsky, “The History of Art as a Humanistic Discipline”, en *The Meaning of the Humanities*, pp. 89-118, Princeton University Press, Princeton, EE. UU. (1940).
- [160] Berdocou, Marie Cl. “*La conservation en archéologie: méthodes et pratique de la conservation-restauration des vestiges archéologiques*”, p. 5, Ed. Masson, Paris (1990).

- [161] Ernst van de Wetering, “Die Oberfläche del Dinge un der museale Stil”, en *3rd International Seminar for Restorers*, Verzprém, Hungary (1981). Traducción al inglés en *Historical and Philosophical Issues in the Conservation of Works of Art*, pp. 415-421, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, EE.UU. (1996).