

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE BELLAS ARTES
DEPARTAMENTO DE PINTURA-RESTAURACIÓN



BIBLIOTECA U.C.M.

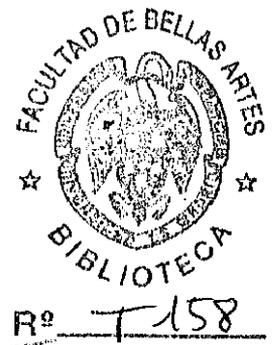


5308329565

EFECTO DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA
EN LAS ESCULTURAS DE BRONCE.
ESTUDIO DE LA PÁTINA

TESIS DOCTORAL

PAZ ALONSO CANTALAPIEDRA



CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
MADRID 1994

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE BELLAS ARTES
DEPARTAMENTO DE PINTURA-RESTAURACIÓN

EFFECTO DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA
EN LAS ESCULTURAS DE BRONCE.
ESTUDIO DE LA PÁTINA

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

PAZ ALONSO CANTALAPIEDRA

Directores:

Dr. JOSÉ MARÍA BASTIDAS RULL

Dra. CONSUELO DALMAU MOLINER

CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
MADRID 1994

A mi esposo, a mi hijo y
a mis padres

Esta tesis ha sido realizada bajo la dirección del Dr. J. M^a Bastidas Rull, a quien debo que este trabajo haya llegado a su fin. Por ello, deseo agradecerle su confianza en mí, así como su preocupación y esfuerzo.

Igualmente, quisiera dar las gracias a la también directora, Dra. C. Dalmau Moliner, por esa constante preocupación que me obligaba a seguir con la tarea. Siempre hay momentos duros que hacen perder la ilusión por terminar el trabajo emprendido.

Agradezco a la Dirección del CENIM el haber permitido mi estancia en el Departamento de Corrosión y Protección para la realización de esta tesis. Asimismo, quisiera hacer extensivo este agradecimiento a determinadas personas relacionadas con el Centro, entre ellas, a los doctores M. Morcillo, S. Feliu M., E. Mora, E. Otero, J. Simancas, S. Feliu B. y E. Ramírez. También, a V. López y a B. Chico, que me prestaron una gran ayuda, sin olvidar a aquellas otras personas que con su aliento me han apoyado y facilitado mi estancia allí.

Agradezco a la Fundación Caja Madrid la concesión de la beca que me ha ayudado a financiar gran parte de los gastos que ha conllevado la presente investigación.

Finalmente, deseo agradecer a familiares y amigos su paciencia. Hago especiales tres agradecimientos: a mi esposo, que ha tenido que renunciar a cosas importantes por este trabajo, y con su esfuerzo he podido llegar al final de esta tesis; a mis padres, porque a ellos debo lo

que soy humana y profesionalmente; y al Dr. P. Martínez Sierra, que siempre ha sido la persona que más ha confiado en mis posibilidades.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN	1
I.1. EL BRONCE	1
I.1.1. Definición	1
I.1.2. Generalidades	3
I.1.3. Breve introducción histórica	6
I.1.4. Tipos de bronce	15
I.2. LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA	17
I.2.1. Concepto de contaminación atmosférica	18
I.2.1.1. <u>Composición normal de la atmósfera</u>	18
I.2.1.2. <u>Unidades de expresión</u>	17
I.2.2. Concepto de emisión e inmisión	21
I.2.3. Principales fuentes de contaminación de la atmósfera	22
I.2.3.1. <u>El transporte</u>	22
I.2.3.2. <u>La producción de energía eléctrica</u>	24
I.2.3.2.1. Métodos de actuación sobre estas causas de contaminación	25
I.2.3.3. <u>La incineración de residuos</u>	27
I.2.3.3.1. Residuos sólidos urbanos	28
I.2.3.3.2. Residuos tóxicos y peligrosos	28
I.2.3.3.3. Residuos nucleares	30

I.2.3.3.4. Técnicas de eliminación de residuos urbanos y residuos tóxicos y peligrosos	30
I.2.3.4. <u>Los procesos industriales</u>	33
I.2.3.4.1. Refinerías de petróleo.....	33
I.2.3.4.2. Industria química	35
I.2.3.4.3. Procesos metalúrgicos	36
I.2.3.4.4. La fabricación de cemento portland.....	38
I.2.4. Generalidades sobre la contaminación.....	39
I.2.5. Contaminantes más importantes	42
I.2.5.1. <u>Los compuestos del azufre</u>	43
I.2.5.2. <u>Los compuestos gaseosos del carbono</u>	45
I.2.5.3. <u>Los compuestos gaseosos del nitrógeno</u>	49
I.2.5.4. <u>Gases halogenados</u>	53
I.2.5.5. <u>El ozono</u>	53
I.2.5.6. <u>Partículas</u>	54
I.2.6. Productos de alteración de las esculturas de bronce	58
I.3. LA PÁTINA	64
II. OBJETIVOS	67
II.1. OBJETIVO PRINCIPAL.....	68
II.2. OBJETIVOS SECUNDARIOS.....	68

III. PARTE EXPERIMENTAL	69
III.1. PATINADO ARTIFICIAL DEL BRONCE	69
III.1.1. Materiales utilizados	70
III.1.1.1. <u>Procedimiento de patinado artificial del bronce</u> <u>y el cobre</u>	73
III.1.1.1.1. Tratamiento superficial del bronce y el cobre	73
III.1.1.1.2. Tratamiento térmico del bronce y el cobre	73
III.1.1.1.3. Tratamiento químico del bronce y el cobre	73
III.2. CONTAMINANTES ENSAYADOS	75
III.2.1. Contaminación con NaCl	75
III.2.2. Contaminación por SO ₂	77
III.2.3. Contaminación por vapor de los ácidos acético y fórmico	79
III.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS	83
III.3.1. Ensayos gravimétricos	83
III.3.2. Ensayos electroquímicos	84
III.3.1.1. <u>Reducción catódica de la pátina formada sobre</u> <u>bronce y cobre</u>	86
III.3.3. Microscopía electrónica de barrido	88
III.3.4. Análisis químico	88
III.3.5. Análisis metalográfico	89

III.3.6. Otros análisis	89
IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	90
IV.1. PATINADO ARTIFICIAL DEL COBRE Y EL BRONCE	90
IV.2. ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS	93
IV.3. REDUCCIÓN CATÓDICA DE LA PÁTINA FORMADA SOBRE EL BRONCE Y EL COBRE.....	98
IV.4. EFECTO DE LA CONTAMINACIÓN SOBRE EL BRONCE EN PRESENCIA Y AUSENCIA DE PÁTINA.....	110
V. DISCUSIÓN	126
V.1. ASPECTO VISUAL DE LA PÁTINA	126
V.2. CORROSIÓN DEL BRONCE.....	128
V.2.1. Efecto del vapor de los ácidos acético y fórmico	128
V.2.2. Contaminación con NaCl	130
V.2.3. Contaminación por SO ₂	132

V.3.	REDUCCIÓN CATÓDICA DE LA PÁTINA.....	137
V.4.	REDUCCIÓN CATÓDICA DE LA PÁTINA EN PRESENCIA Y AUSENCIA DE CONTAMINACIÓN	145
VI.	CONCLUSIONES	151
VII.	PROBLEMÁTICA PENDIENTE	155
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	157

I. INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN

I.1. EL BRONCE

I.1.1. Definición

El bronce es una aleación de cobre y estaño en la que pueden existir ciertas impurezas de hierro, níquel, antimonio, etc., según el mineral del que procedan los metales, y a la que se puede agregar en pequeña cantidad ciertos elementos como el cinc, plomo, berilio, fósforo etc., con el fin de modificar determinadas características como su dureza, acritud y resistencia a la corrosión.

La denominación bronce ha ocasionado una ambigüedad, pues aunque en un principio se llamó así a la aleación cobre-estaño, paulatinamente, a medida que se encontraron nuevas aleaciones con mejora de propiedades, añadiendo nuevos elementos a los bronce originales, se llegó a denominar al bronce por el elemento añadido, dándose el caso paradójico de denominaciones como "bronce al aluminio" o "bronce al berilio" a aleaciones que deberían denominarse "cupro-aluminios" o "cupro-berilios", que no tenían estaño.

Es posible que el origen de tal confusión se remonte a 1938, cuando *The Metal Industry* (Industria del Metal de Londres) y la ASTM (Sociedad Americana de Ensayo de Materiales) propusieron una clasificación del

bronce con la intención de diferenciarlo del latón. Así, adoptaron el término *bronce* todas las aleaciones de base cobre que tuvieran menos del 98% de este metal y que además, tuvieran elementos aleados distintos del cinc, que sólo podían estar en cantidades tales que no influyeran notablemente en las propiedades de la aleación. *Latón* sería el término aplicado a todas las aleaciones de cobre y cinc que tuvieran menos del 98% de cobre. Otros elementos podrían estar en cantidades tan pequeñas que su efecto sobre las propiedades de la aleación estuviese subordinado al del cinc. Tanto el latón como el bronce se clasificaron según su composición (31). La Tabla I resume algunos ejemplos.

Tabla I. Ejemplo de designaciones antiguas de aleaciones (31).

Aleación	Designación	Composición (%)										
		Cu	Sn	Zn	Pb	Fe	Al	Ni	Be	Co	Si	Mn
Latón amarillo	65-34-1	65		34	1							
Latón amarillo emplomado (o al plomo)	63-35-2	63		35	2							
Latón hidráulico	83-4-7-6	83	4	7	6							
Bronce al/de aluminio	88-9-3	88				3	9					
Bronce al/de aluminio	84-4-10-2	84				4	10	2				
Bronce al/de berilio	97,3-2-0,4- 0,3	97,3							2	0,4	0,3	
Bronce al/del manganeso	64-24-5,5-3- 3,5	64		24		3	5,5					3,5

En España, las normas UNE establecieron para el bronce lo mismo que para el latón, la denominación de esta aleación cobre-estaño basada en la pronunciación fonética de ambos símbolos, resultando por tanto la designación "custán" (43).

A las aleaciones fundidas se les antepone la sílaba "Fu", así, por ejemplo, el bronce utilizado en muchas esculturas (85% Cu, 5% Sn, 5% Zn y 5% Pb), recibe el nombre de "Fucustancio,5,5,5" (10).

1.1.2. Generalidades

Se puede decir que el metal más importante en la metalurgia artística ha sido el cobre, tanto por su abundancia en la naturaleza como por sus características de dureza, maleabilidad y resistencia a los agentes atmosféricos, así como por las cualidades de sus aleaciones, bronce y latón.

Puesto que el cobre posee una temperatura de fusión bastante elevada (1085°C) y un escaso grado de fluidez en estado de fusión, no es muy apto para ser colado en moldes, pero añadiendo al cobre ciertos metales blancos de bajo punto de fusión, como estaño, cinc y plomo, se obtienen aleaciones cuyo punto de fusión es tanto más bajo cuanto mayor es el porcentaje de estos metales; así, estas aleaciones de cobre en estado de fusión, tienen un grado de fluidez que les permite ser vertidas en moldes y proporcionan una colada homogénea. Es aquí donde reside la principal ventaja de estas aleaciones respecto al cobre puro, que queda viscoso aunque la temperatura pase el punto de fusión, originando coladuras porosas.

La aleación de cobre más utilizada para fundición es el bronce. No se conoce con exactitud el origen del término, extendido a todas las

lenguas occidentales actuales (inglés: *bronze*, francés: *bronze*, italiano: *bronzo*); probablemente deriva del germánico "*brun*", oscuro, que pasó al latín tardío "*brunum aes*" o "*brunitius*". Esta explicación parece más convincente que la que hace derivar el término del griego tardío "*brontesion*" (de Brindisi, que era un centro de producción de bronce para espejos). De todas formas, el término se origina en un momento en el que se extiende la aleación bronce, de características distintas al cobre o aleaciones ricas en cobre, para las que se utiliza el vocablo latino "*aes*", utilizado por los romanos.

Hace ocho mil años, los primitivos egipcios hacían cuchillos y armas de cobre, y hacia el año 2750 a.C. elaboraban tubos y caños de este metal. Los romanos obtenían el cobre de Chipre, y lo designaron con el nombre de *aes cyprium* al relacionarlo con el nombre de la isla, de aquí se derivó la palabra latina *cuprum*, de donde procede el inglés *copper*, el alemán *Kupfer*, el español *cobre*, el francés *cuivre* y el símbolo químico *Cu*. Mientras que el italiano *rame* (cobre), como el provenzal *aram*, el antiguo francés *airain* y el castellano antiguo *arambre*, derivan del latín *aes* a través de la amplificación *aeramen* (40).

El más importante de los metales dulces que se combina con el cobre para obtener el bronce es el estaño, escaso en el mundo antiguo, y en parte también hoy día. Existen pruebas de que se usaba entre los años 3200 y 3500 a.C. (25). En aquella época, todo el estaño procedía de las islas Casitérides, que se cree eran las islas Scilly, o más probablemente del mismo Cornualles (condado del Reino Unido). La extracción de estaño en Malasia y en China data del siglo IX; Indonesia y Tailandia iniciaron su

producción a principios del siglo XVIII; la de Bolivia, el Congo y Nigeria es relativamente reciente ⁽³¹⁾,

Ya se apuntó anteriormente que aumentando el porcentaje de estaño, la aleación se vuelve más fluida en estado de fusión, pero progresivamente más dura y frágil en estado sólido, ocasionando coladuras heterogéneas y técnicamente defectuosas. El conjunto de estas dos características (grado de fusión y fluidez), es esencial desde el punto de vista de la técnica artística. Así, si la aleación se ha colado en moldes, implica un trabajo considerable de corrección y remate en frío con limas y cinceles, como si de una talla en piedra se tratara, a la que se le tendría que quitar porciones de material para descubrir la imagen.

Lo contrario ocurre con las aleaciones que contienen altos porcentajes de cinc y estaño, que ofrecen en estado de fusión un elevado grado de fluidez, que les permite circular con facilidad por el interior del molde y adherirse a sus paredes internas, reproduciendo hasta los más finos detalles. La obra acabada resulta así una copia exacta del modelo, característica de una escultura moldeada en un material blando y maleable.

Por tanto, la elección de uno u otro tipo de aleación determina la relación entre proyecto y ejecución. Si la coladura ha de ser terminada en frío, la intervención creativa se desdobra: preparación del modelo y la intervención posterior al fundido; mientras que la utilización de aleaciones fluidas que reproducen con exactitud el modelo de cera o de barro limita el acto creativo a la preparación del modelo.

También, es interesante la aleación que contiene plomo, junto al estaño y el cinc. Esta aleación posee menor fragilidad, un aceptable grado de fluidez en estado de fusión, una buena resistencia a los agentes atmosféricos y cierta plasticidad, ideal para el remate en frío, como puede ser el repaso de rebabas y bebederos, el de las zonas de unión de las distintas piezas que configuran la obra, etc., además, abarata el coste de la aleación.

El color del bronce depende del porcentaje de metales blancos que lo componen, así, sus tonos pueden ser: rojizo, típico del cobre, amarillo oscuro, amarillo claro y blanco plata (32, 40). Estas diferencias de color no se advierten hoy bajo los productos de corrosión, o pátina, que recubren los objetos de bronce antiguos o modernos.

1.1.3. Breve introducción histórica

En Oriente Medio el bronce aparece a finales del IV milenio a.C. ayudando de inmediato al surgimiento de civilizaciones y grandes imperios en el contorno oriental del Mediterráneo, en Anatolia, Palestina, Egipto y Mesopotamia. La revolución industrial que ocasiona, sólo mucho más tarde llegará a Europa continental, que sigue sumida un milenio más en el período neolítico; sólo a comienzos del año 1800 a.C. se inicia la explotación sistemática del cobre de los Alpes austriacos y checoslovacos, aleado con el estaño de Bohemia y Sajonia.

La difusión de los procedimientos metalúrgicos en el continente se desconoce en cuestiones como vías y modo de penetración, sin embargo, parece ser que Chipre y Creta, islas en las que se conocían los procedimientos metalúrgicos hacia el año 2500 a.C., desempeñaron un papel primordial de intermediarios marítimos. Los iniciadores de la industria europea debieron ser los portadores de troques, que desde la región sirio-fenicia y a través de Chipre, Creta y el Adriático, llegaron a Europa central para emprender la explotación de los recursos de cobre y estaño en Hungría y Bohemia. Otras tribus llegaron a las costas de la península ibérica (Almería), en busca también de cobre y estaño, y desde allí emprendieron ruta hacia las islas británicas (17).

Una de las fuentes más amplias de metalurgia y estatuaria antigua proviene del libro "Historia Natural" de Plinio el Viejo (54). En este libro, la metalurgia del cobre, estaño, plomo y sus aleaciones, con especial referencia a la estatuaria de varios escultores, se describe con una precisión sorprendente, aunque en algunos puntos se da la posibilidad de interpretación.

Según Plinio (54), en el siglo V los escultores disputaban su primacía no sólo con la expresión artística, sino con la calidad del bronce, así, Mirón empleaba el bronce de Egina, mientras que Policleto prefería el de Delo, ambas islas del Egeo. Esto confirma la hipótesis de la existencia de una tecnología particular o secreto de taller, pues la fundición se realizaba en el ámbito de la escuela de varios maestros (40).

El bronce de Corinto era el más apreciado y famoso, de mayor calidad que el de Egina y Delo, del que había tres tipos: uno blanco, otro amarillo oro y un tercero de color parecido al del hígado (*hepatizon*), muy apreciado en las estatuas de los dioses y hombres por su color (54).

Este color dorado rojizo del bronce tenía una precisa función cromática en relación con las incrustaciones de cobre, oro, plata, piedras y cristales de color, que subrayaban en sentido naturalista algunas partes del cuerpo como los ojos, los labios, los dientes, las cejas, los pezones, el pelo, diademas, etc. Dión Crisostomo (19) comparaba el color del bronce con el de la piel bronceada de un atleta, y Plinio (54), además de señalar las distintas clases de bronce por su color, también aclara que se retardaba la formación de la pátina embadurnando la estatua con betún, realizando limpiezas periódicas sobre las estatuas de bronce de los templos, que se lavaban y se untaban de aceite.

No se tienen datos exactos acerca de la composición de las aleaciones de bronce utilizadas en escultura, pues los datos de que se disponen no son absolutamente fiables debido a la falta de información relativa a las condiciones en que se ha llevado a cabo el análisis y a que, además, existen diferencias en la composición química según que la muestra haya sido tomada de una u otra parte de la escultura (40). Puede que esta insuficiencia e inexactitud de datos dependa de la prevención a dañar el objeto (aún siendo mínimo el tamaño y la cantidad de muestra tomada en zonas poco visibles), y a que el análisis con técnicas no destructivas no puede realizarse en todas las esculturas halladas. Sin embargo, el simple conocimiento de la composición del material, que no es

en absoluto casual, podría aportar gran cantidad de datos objetivos sobre la procedencia de la obra, sobre su fecha de ejecución, y por lo tanto, sobre su autenticidad. Los análisis tampoco han conseguido determinar los procedimientos empleados por los artistas antiguos para sacar todo el rendimiento que obtuvieron del bronce. Según la tradición, transmitida por autores griegos y romanos, existió una estatua de Minerva llamada Lemniana, hecha por Fidias, en cuyas mejillas brillaban los frescos colores juveniles; otra, de Yocasta, admirada por su palidez, y una Atamas en cuyo rostro asomaba el color de la vergüenza; en Delfos hubo estatuas conmemorativas de las victorias navales que lucían el color azulado de las aguas del mar (19).

En general, los bronce prehistóricos y preclásicos (mesopotámicos, egipcios, cretenses, micénicos, etc.), son bastante pobres en estaño; el cobre aparece en porcentajes superiores al 90% y en ocasiones llega hasta el 95%, por lo que se puede dudar en denominar a las esculturas como realizadas en cobre o en bronce. En cuanto a la terminología antigua, ésta no distingue entre el cobre y sus aleaciones.

Sólo en época romana se diferencian realmente las aleaciones bronceas del cobre y entre ellas mismas; el término *aes*, común al cobre y al bronce, empieza a aparecer acompañado por adjetivos que precisan su calidad, su composición y su procedencia. También en los bronce griegos aparecen el estaño y el plomo en pequeñas proporciones. Falta en cambio el cinc, conocido por los persas y más tarde por los romanos en forma de latón.

En el mundo helenístico, cuando la escultura toma caminos profanos que aumentan su demanda, y se descubre el proceso del molde en piezas que permite la conservación y reproducción del modelo, se acorta el tiempo de producción, lo que permite aumentarla, sentando las bases de una nueva experimentación también en el campo de las aleaciones.

En Italia, los primeros que fundieron y trabajaron el bronce fueron los etruscos, llegando a tener tal habilidad que, según varios autores de la época, en materia de bronce de adorno y mobiliario superaron a todos los países, siendo sus espejos, lámparas y platos muy apreciados en Grecia, en Francia y en la región del Danubio.

Se cree que las primeras estatuas llevadas a Roma fueron etruscas, y los romanos generalizaron el uso del bronce, especialmente desde el siglo III a.C., perfeccionando su fabricación de modo que podían vender ejemplares a un precio relativamente bajo.

Roma, apropiándose de la tradición helénica, aunque no llegó a igualarla, y llevada por el afán de lujo y magnificencia de sus costumbres, empleó el bronce en multitud de objetos, retratos de emperadores (generalmente en busto), imágenes de divinidades, amuletos, figuras de animales, muebles, utensilios domésticos, sellos, anillos, etc., además de tablas que perpetuaban sus leyes, tratados y actos públicos.

Es con la escultura romana con la que empiezan a utilizarse aleaciones verdaderamente nuevas. El porcentaje de cobre desciende a niveles inferiores, incluso al 70%; el estaño aparece cada vez más

acompañado o sustituido por el plomo o el cinc, lo que permite aleaciones más fluidas, y por tanto, más idóneas al carácter industrial de la producción. Esta aleación reproduce con precisión el modelo, que se puede producir en serie; fluye sin dificultad incluso a través de un espacio angosto, aprovechando al máximo las posibilidades de la técnica del molde a piezas que permite reducir el grosor de las paredes de la obra acabada, con el consiguiente ahorro de material. El espesor de estos bronce es casi la mitad del de los bronce helenísticos.

Los bronce del siglo I y II d.C. alcanzan porcentajes que oscilan alrededor de un 80% de cobre y un 20% de metales blancos (estaño y plomo, plomo y cinc, o los tres juntos). Sin embargo, un caso de utilización de aleación poco corriente lo representa el "Marco Aurelio", fundido en una aleación que no contiene estaño, sino únicamente plomo (8,5%) y cinc (6%), sometido después a un proceso de dorado (19).

Hay que constatar que a finales de la época clásica, el porcentaje de un 70% de cobre y el 30% de metales blancos permanece casi inalterable a lo largo de toda la Edad Media, incluso en zonas influenciadas por el estilo y técnica bizantina (cuya tendencia es el aumento de porcentajes de metales blancos de bajo coste), como en la Italia meridional y central, o en la Alemania otoniana, que se convierte en el nuevo centro de la metalurgia europea. Sin embargo, mientras que en un primer momento prevalece el influjo de la técnica del mundo clásico, las aleaciones contienen principalmente plomo, pero en un momento determinado, este metal empieza a ser sustituido por el estaño, que termina por prevalecer.

La utilización del estaño, bastante escaso ypreciado, y menos fácil de acabar en frío que el cinc y el plomo, se explica quizá por la influencia de una de las más típicas aplicaciones de la metalurgia en la Edad Media, es decir, la fundición de campanas (19). La fundición de puertas, tronos, fuentes bautismales, etc., también se encargaba a los maestros campaneros, más expertos en preparar moldes de grandes dimensiones y en el manejo de grandes cantidades de metal. De cualquier forma, el porcentaje de cobre utilizado en la Edad Media es bajo. Para encontrar de nuevo aleaciones ricas en cobre, próximas a las utilizadas en el mundo griego, hay que esperar hasta el Renacimiento, cuando los maestros caldereros y los fundidores de artillería sustituyen a los fundidores de campanas como ayudantes de los escultores o ejecutores de sus propios modelos.

Donatello fundó una escuela de fundidores que se distinguió por el extraordinario vigor de la ejecución. Venecia y Florencia imitaron este ejemplo y lucharon con los entonces florecientes talleres de Francia y Alemania. Los famosos bronce florentinos del siglo XVI, tan apreciados por los coleccionistas, suelen ser reproducciones de Juan de Bolonia hechas por sus discípulos, entre los que figuran Francesco della Stella, Antonio Susini, Pietro Tacca de Carrara y otros; sobresalieron igualmente los bronce de Ghiberti, verdaderas obras maestras. En España se conservan de la época del Renacimiento, la estatua de la emperatriz Isabel, la de María de Austria reina de Hungría, la estatua del emperador Carlos V y el busto de éste y de Felipe II, obras todas de León Leoni, en el museo del Prado; la estatua ecuestre de Felipe IV, obra de Pietro Tacca,

en la plaza de Oriente de Madrid; en el monasterio del Escorial se hallan los mausoleos dorados de Carlos V y Felipe II, debidos a Pompeo Leoni.

Los broncees de los siglos XV y XVI tienen porcentajes que giran alrededor del 90% de cobre y el 10% restante de estaño o cinc. Generalmente, la bibliografía (Ghiberti, Biringuccio, Vasari, Boffrand) habla de una aleación de cobre y latón en lugar de cobre y cinc, como sería lógico. Esto podría explicarse sabiendo que el cinc en estado metálico se desconocía o no se conocía como componente del latón, y que el latón se obtenía siguiendo el método antiguo, mezclando cobre directamente con un mineral de cinc pulverizado, la calamina.

Durante el siglo XVII tomó nuevos giros el arte del bronce, fundiéndose gran número de obras para el decorado de habitaciones, como la ornamentación de las habitaciones del Palacio Real de Versalles durante el reinado de Luis XIV, revestidas de un carácter de riqueza desconocido hasta entonces con bronce dorado y cincelado, transformación que se prodigó por todas partes. Estas obras se continuaron en el reinado siguiente y se tornaron delicadas y preciosas en el reinado de Luis XVI, disfrutando del favor del público en Francia hasta que la revolución produjo un cambio en el gusto, tendiendo a la sencillez e imitación de lo antiguo. Entonces comenzó la fundición tosca de objetos industriales a bajo precio, y solamente algunos artistas sostuvieron el verdadero arte buscando los procedimientos para fundir a la cera perdida y perfeccionar la fundición de molde de arena, llegando a una perfección digna de las obras antiguas y del Renacimiento.

Los pueblos orientales tuvieron también gran actividad en la preparación y cincelado del bronce, y en Persia, Siria, la India y en la España musulmana se fabricaron vasos, armas y distintas piezas en las que el metal estaba recubierto de incrustaciones de oro y plata representando flores, animales y dibujos ornamentales variados y exquisitos. Uno de los centros principales de este arte en la Edad Media fue el Cairo, de donde por Italia, pasó al resto de Europa. Los dos pueblos de Extremo Oriente, China y Japón, fundieron y cincelaron el bronce desde los tiempos más antiguos. Existe una serie de vasos chinos muy anteriores a la era cristiana que demuestran las relaciones que este país sostenía con los países de Asia central. Japón, cuyo arte es menos antiguo, se distingue por su gusto más original y su mayor actividad productora. La composición del bronce, cuya industria es actualmente una de las ramas más importantes del arte decorativo, varió según las épocas y la naturaleza de las obras a que se destinaba, generalmente objetos de uso corriente, en lugar de estatuas autónomas. En general, las aleaciones de los broncees chinos y japoneses son más complejas que las aleaciones de los broncees occidentales, si bien, es difícil establecer si la presencia de otros metales (hierro, plata, antimonio, bismuto, etc.) o metaloides (arsénico) responde a una técnica conocida o a algo casual; por ejemplo, la plata, que en estado natural acompaña siempre al estaño, se presenta en muchos broncees como impureza (40).

I.1.4. Tipos de bronce

Podrían resultar variadas y extensas las fórmulas para establecer una clasificación del bronce si, como hasta ahora, se contemplase como bronce el cupro-aluminio, el cupro-berilio, etc.

Hace años la clasificación estaba subordinada a la funcionalidad de la obra, así se tendría: *bronce de medallas* (4 a 10% de estaño, a menudo con pequeñas adiciones de cinc), *bronce de cañones* (12 a 18% de estaño y 1 a 6% de cinc), *bronce de campanas* (20 a 28% de estaño), *bronce de espejos* (30 a 40% de estaño, de color blanco brillante, frágil y duro, que permite ser pulido) (32, 33). Se admite que el resto es cobre, componente mayoritario de la aleación (70 a 90%) y que los valores anotados son aproximados, nunca absolutos.

Actualmente, las normas UNE (10) distinguen entre aleaciones cobre-estaño para moldeo (fundición) y aleaciones cobre-estaño para forja, cada una de ellas con un número de serie: C-300 para las primeras y C-700 para las segundas. Estas series se dividen a su vez en grupos, como refleja la Tabla II (10).

Tabla II. Ejemplo de la clasificación del bronce según las normas UNE (10).

C-310	Aleaciones Cu-Sn para moldeo
C-320	Aleaciones Cu-Sn-Zn para moldeo
C-330	Aleaciones Cu-Sn-Pb para moldeo
C-710	Aleaciones Cu-Sn para forja
C-720	Aleaciones Cu-Sn-Zn para forja, etc.

Cada grupo contiene un número determinado de aleaciones que se definen con las letras del símbolo químico de los metales que intervienen, como ya se apuntó en el apartado 1.1.1. del presente tema.

A cada aleación le corresponde un número de identificación, una designación oral y un número de norma UNE. Junto a estos datos, aparece su composición química, sus propiedades físicas aproximadas, el proceso de colada, los tratamientos térmicos que se aplican, sus aplicaciones, las equivalencias oficiales y comerciales aproximadas de la norma y observaciones a la aleación.

I.2. LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

La contaminación atmosférica acelera de forma irreversible los procesos de alteración de los bienes que constituyen el Patrimonio de cada país. Por tanto, es necesario el conocimiento de las condiciones de estabilidad de las obras, que sólo puede definirse en función de su entorno, ya que entre ambos se establece frecuentemente un equilibrio que se rompe, por ejemplo, cuando las condiciones ambientales varían, ya no sólo los índices de contaminación, sino también, las alteraciones de todos los fenómenos meteorológicos, constituciones topográficas, etc., asociados íntimamente con la difusión y concentración de los contaminantes.

Se deduce que el estudio de la contaminación supone el conocimiento de gran número de disciplinas relacionadas con ella, así:

- el estudio de las fuentes de emisión de los contaminantes, tales como los motores de combustión, hornos industriales, etc., requiere un conocimiento tanto de la máquina como de los aspectos de ingeniería de diseño del equipo;
- entender el comportamiento físico y químico de los contaminantes de la atmósfera exige conocimientos de meteorología, mecánica de fluidos y química del aire, así como la física de los aerosoles;

- por último, la evaluación de los efectos de los contaminantes en las personas, animales, vegetales y materiales, requiere nociones de fisiología, medicina, patología vegetal, física, química, metalurgia, etc.

El presente apartado se limita al estudio de los fundamentos de la contaminación del aire, así se estudian: las principales fuentes de emisión, conceptos básicos, los principales contaminantes y los productos de alteración que se han encontrado en esculturas de bronce tras sufrir reacciones con el medio.

1.2.1. Concepto de contaminación atmosférica

Según Seinfeld ⁽⁶¹⁾, la contaminación atmosférica puede definirse como cualquier condición atmosférica en la que ciertas sustancias alcanzan concentraciones lo suficientemente elevadas sobre su nivel ambiental normal como para producir un efecto perjudicial en el hombre, los animales, la vegetación o los materiales. Entendiendo por sustancia cualquier elemento o compuesto químico, natural o artificial capaz de permanecer o ser arrastrado por el aire. Estas sustancias pueden existir en la atmósfera en forma de gases, de gotitas líquidas o de partículas sólidas.

1.2.1.1. Composición normal de la atmósfera

La atmósfera está formada por una mezcla de gases en proporción variable, cuya importancia relativa puede apreciarse en la Tabla III ⁽⁴¹⁾. En

esta Tabla se observa que la atmósfera terrestre está constituida fundamentalmente por cuatro gases: nitrógeno, oxígeno, argón y dióxido de carbono, hallándose los demás en concentraciones casi despreciables.

Tabla III. Composición normal de la atmósfera, expresada en ppm (41).

Componente	ppm volumen	ppm peso
Nitrógeno	780.900	755.100
Oxígeno	209.500	231.500
Argón	9.300	12.800
Dióxido de carbono	300	460
Neón	18	12,5
Helio	5,2	0,72
Metano	2,2	1,2
Kriptón	1,0	2,9
Oxido nitroso	1,0	2,9
Hidrógeno	0,5	0,03
Xenón	0,08	0,36

La composición indicada corresponde a una situación ideal que no se da nunca en la práctica, pues siempre se detecta la presencia de diversos compuestos que la impurifican, o dicho en un sentido estricto: la contaminan (41).

1.2.1.2. Unidades de expresión

La concentración de los contaminantes atmosféricos suele expresarse en dos tipos de unidades. La primera, representa la concentración de un volumen de compuesto en un millón de volúmenes de

La concentración de los contaminantes atmosféricos suele expresarse en dos tipos de unidades. La primera, representa la concentración de un volumen de compuesto en un millón de volúmenes de diluyente (fracción en volumen $\times 10^6$), y se suele expresar en partes por millón (*ppm*). Algunas veces, las concentraciones se expresan en unidades aún más pequeñas, son las partes por cien millones (*ppcm*) o las partes por billón (*ppb*).

El segundo tipo de unidad de concentración, está basado en el peso de contaminante por unidad de volumen de aire, expresado en microgramos por metro cúbico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Se utiliza esta medida para partículas y también, a veces, para los gases.

La conversión entre *ppm* y $\mu\text{g}/\text{m}^3$ depende del peso molecular y del volumen ocupado por un mol de sustancia. Bajo condiciones de temperatura 25°C y presión 1 atm, la relación entre estas unidades es la siguiente (61):

$$1\mu\text{g}/\text{m}^3 = \frac{\text{ppm} \times 24500}{\text{peso-molecular}} \times 10^{-6}$$

Así resulta sencillo deducir que (22):

$$100 \mu\text{g de SO}_2/\text{m}^3 = 0,038 \text{ ppm de SO}_2$$

$$1 \text{ ppm de SO}_2 = 2,60 \text{ mg de SO}_2/\text{m}^3$$

Otras unidades de masa utilizadas son el miligramo por metro cúbico (mg/m^3), $10^{-3} \text{ gr}/\text{m}^3$, y el nanogramo por metro cúbico (ng/m^3), $10^{-9}/\text{m}^3$.

1.2.2. Concepto de emisión e inmisión

El proceso de contaminación de la atmósfera comienza al depositarse en ella los contaminantes y continúa con la presencia de los mismos en el medio gaseoso, que es muy variable en el tiempo según las propiedades de los compuestos y las condiciones ambientales.

Por *emisión* se entiende la totalidad de sustancias que pasan a la atmósfera después de dejar las fuentes de las que proceden. Una vez producida la emisión, los compuestos se distribuyen en la atmósfera dependiendo de dos tipos de factores:

- específicos del contaminante, como puede ser la velocidad de emisión, temperatura, forma, tamaño, peso, etc., y
- meteorológicos, como por ejemplo, velocidad del viento, temperatura, humedad, etc.

La permanencia de los compuestos de forma continua o temporal en la atmósfera presente a nivel del suelo está relacionada con la idea de *inmisión*.

Los niveles de emisión e inmisión se hallan regulados en la mayoría de los países. En primer lugar, aparece la concentración máxima de emisión (C.M.E.). En el caso de la inmisión, el correspondiente límite se denomina concentración máxima de inmisión (C.M.I.). Para los ambientes laborales se ha definido otro límite, conocido con el nombre de

concentración máxima admisible (C.M.A.), que representa en esencia un valor de inmisión, pero se diferencia de la C.M.I. en algunos aspectos, uno de los más importantes es que se aplica sólo a períodos de ocho horas de duración, jornada laboral (41).

I.2.3. Principales fuentes de contaminación de la atmósfera

Las fuentes de emisión más importantes son aquellas que llevan implícito el consumo de combustible, como el transporte, la producción de energía eléctrica, la incineración de residuos y los procesos industriales.

Hay que decir que directamente ligados a las fuentes de emisión, deben estar los "controles de fuentes", que son los procedimientos operativos que impiden que algunos de los contaminantes producidos por la fuente de emisión lleguen a la atmósfera.

I.2.3.1. El transporte

Refiriéndose exclusivamente a los automóviles, decir que aunque el motor de combustión interna ha contribuido de manera importante al nivel de vida actual de los países desarrollados, ha originado graves problemas de contaminación del medio ambiente, especialmente de la atmósfera. Debe tenerse en cuenta que los contaminantes producidos por los automóviles se forman a nivel del suelo; en éste caso, no hay sistemas que favorezcan la dispersión de los contaminantes a niveles más elevados

de la atmósfera. Los principales contaminantes que emiten los vehículos automóviles son: monóxido de carbono, hidrocarburos sin quemar, óxidos de nitrógeno, compuestos de plomo, humo, partículas y olor.

Dos son los tipos de motores de combustión interna que llevan los vehículos: los de gasolina y los de gasóleo. Los tipos de contaminantes que producen ambos motores son diferentes, como puede verse en la Tabla IV (60).

Tabla IV. Contaminantes producidos por motores de gasolina y diesel (60).

Contaminante	Gasolina	Diesel
Partículas	0,1 g/m ³	0,01 g/m ³
Dióxido de azufre	25 ppm	400 ppm
Óxidos de nitrógeno	1200 ppm	200 ppm
Hidrocarburos	150 ppm	20 ppm
Monóxido de carbono	3%	-----

El tipo de combustión que presentan los motores diesel hace que no haya producción de monóxido de carbono, mientras que la cantidad que se produce en los de gasolina es considerable. Lo mismo ocurre con los hidrocarburos sin quemar, y además, si se tiene en cuenta que la gasolina tiene una presión de vapor mayor que los gasóleos, el mismo llenado de los depósitos de combustible es una fuente importante de contaminación de estos compuestos.

Por otro lado, la mayor temperatura que se alcanza en los motores de gasolina produce una mayor cantidad de óxidos de nitrógeno. Las

partículas y los compuestos de plomo son prácticamente exclusivas de los motores de gasolina.

Los motores de gasóleo tienen como contaminante más importante el dióxido de azufre, también producen humos y malos olores. No se han identificado todavía los compuestos químicos que originan estos malos olores, por lo que se desconocen las reacciones que los originan.

1.2.3.2. La producción de energía eléctrica

La electricidad es un medio que no contamina, pero sí lo hacen las emisiones producidas por las centrales térmicas que la generan. Se trata de un proceso de combustión, así como de emisión del agua utilizada en la condensación del vapor y el de su tratamiento en las torres de refrigeración.

Para obtener una elevada cantidad de energía es necesaria la combustión de grandes cantidades de carbón y fuel-oil que contienen azufre, resultado de esto son las emisiones de: CO, SO₂, NO_x, hidrocarburos, polvo y hollines ácidos.

Por otro lado, se plantea el problema de la contaminación provocada por las necesidades de agua de condensación del vapor. Una central térmica necesita agua refrigerada para mantener un rendimiento de condensación óptimo. Se recurre entonces al empleo continuo o intermitente de torres de refrigeración pues la temperatura del agua que

llega (río, lago, etc.) a la instalación no es suficiente para alcanzar dicho valor.

En consecuencia, surgen dos tipos de fenómenos, el relativo a la elevación de la temperatura del agua del río como consecuencia del vertido de la refrigeración una vez empleada, fenómeno al que se ha dado en llamar "contaminación térmica" (60). Por otro lado, el empleo de las torres de refrigeración provoca la formación de nieblas artificiales que, en algunas ocasiones, obligan a adoptar medidas preventivas, pues puede darse el caso de que estas nubes saturadas de humedad reaccionen con los humos emitidos por la chimenea para formar nieblas de carácter ácido.

Por lo tanto, se deduce que la necesidad de agua de refrigeración provoca, entre otras, las siguientes alteraciones del medio ambiente: contaminación de ríos y mares, nieblas artificiales, y nieblas ácidas.

1.2.3.2.1. Métodos de actuación sobre estas causas de contaminación

Humos negros. Pueden deberse a una combustión deficiente en oxígeno, o a la atomización deficiente o mala pulverización del combustible, que no se fluidifica suficientemente antes de penetrar en los quemadores.

Es necesaria una buena adaptación caldera-mechero que permita poner a punto generadores de rendimientos muy elevados y que garanticen una excelente combustión exenta de inquemados.

Por tanto, los problemas debidos a los humos negros pueden solucionarse si el proyecto de la instalación es el adecuado y si se controla cuidadosamente el proceso de combustión.

Azufre en el combustible. Se considera la posibilidad de desulfurar el combustible, ya sea líquido o sólido. La solución no es económica, debido a la necesidad de equipos adecuados y a su instalación en las refinerías.

Trióxido de azufre en los humos. Para su eliminación, se recurre a la incorporación de aditivos, bien al combustible o bien a los humos. Estos aditivos orgánicos suelen ser compuestos organometálicos a base de manganeso, arsénico, etc., que se introducen en los depósitos de almacenamiento o en las conducciones de alimentación del combustible.

Polvo. Las centrales térmicas eliminan el polvo con la instalación de precipitadores electrostáticos de gran rendimiento, y a veces, antes del equipo citado se instala un sistema de precipitación por ciclones.

Tratamiento de los gases de combustión. Uno de los problemas que plantea la emisión de los gases de combustión al medio ambiente es la contaminación por dióxido de azufre, lo que ha determinado que se haya emprendido, a escala mundial, una intensa labor encaminada a eliminar este contaminante.

La complejidad de la eliminación del SO_2 de los gases de combustión reside, en primer lugar, en la enorme cantidad de gases emitidos a la atmósfera (millones de metros cúbicos por día), que contienen una concentración bajísima de SO_2 , del 0,1 al 0,5%. Por otra

parte, los gases de combustión carecen de presión y poseen una agresividad considerable, especialmente en presencia de humedad, lo que implica el empleo de equipos de desulfuración muy complejos y costosos.

En este campo, se han estudiado y experimentado muchos procesos. Por sus características se pueden clasificar en cuatro tipos: húmedos, secos, con recuperación de S, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, o H_2SO_4 y procesos sin recuperación.

Desde un punto de vista exclusivamente químico, los procesos citados se pueden dividir en los tres grupos siguientes: absorción, oxidación y adsorción.

1.2.3.3. La incineración de residuos

Los residuos en general, pueden clasificarse en dos tipos: los generados por la propia actividad humana, sobre todo en las grandes ciudades, denominados *residuos urbanos* y los producidos por la actividad industrial o *residuos industriales*. La industria en general, produce una serie de residuos que se pueden clasificar como tóxicos y peligrosos, la definición de estos *residuos* es la siguiente: "los materiales sólidos, pastosos, líquidos, así como los gaseosos contenidos en recipientes que siendo resultado de un proceso de producción, transformación, utilización o consumo, su productor destine al abandono y contengan en su composición alguna de las sustancias y materias en cantidades o concentraciones tales que representen un riesgo para la salud humana, recursos naturales y medio ambiente" (60).

1.2.3.3.1. Residuos sólidos urbanos

La cantidad de residuos sólidos urbanos se ha incrementado en estos últimos años, debido a la utilización de los envases sin retorno. Estos embalajes pueden ser de diferentes materiales: celulosa (papel, cartón, madera, etc.), fibras textiles naturales y sintéticas, vidrio y cerámica, metales (férricos y no férricos), plásticos: halogenados (PVC) y no halogenados (PP), y constituciones mixtas (papeles plastificados, telas plastificadas, etc.).

El aumento de consumo de los productos de desecho representa un problema de recogida, transporte, depósito y eliminación. Los dos primeros se resuelven, más o menos bien, con camiones que Trituran y comprimen la basura, que a su vez al ser herméticos, reducen al máximo los malos olores y el desprendimiento de polvo.

1.2.3.3.2. Residuos tóxicos y peligrosos

Existe una gran variedad de compuestos que pueden ser clasificados con el nombre genérico de residuos tóxicos y peligrosos, desde residuos de hospitales o de otras actividades sanitarias hasta los generados por la industria en general. En la Tabla V ⁽⁶⁰⁾ se muestran las actividades industriales que producen este tipo de residuos con el porcentaje correspondiente a cada sector.

Tabla V. Residuos industriales y porcentaje correspondiente a cada sector ⁽⁶⁰⁾.

Sector industrial	Productos de residuos (%)
Industria química	30
Industria papel y celulosa	27
Transformados metálicos	23
Industrias metálicas básicas	9
Industria textil	3
Cuero, calzado y confección	2
Alimentación bebidas y tabaco	1
Industria de la madera	1
Industrias vidrio y cerámicas	1
Componentes eléctricos	1

La característica de toxicidad o peligrosidad de estos residuos viene dada muchas veces por sólo determinados constituyentes en función de su composición química, provocando graves problemas si su manipulación no es controlada, por ejemplo, el mercurio. Éste está reconocido como uno de los agentes tóxicos que más contamina el medio ambiente y puede encontrarse en forma elemental o en dos estados de oxidación: Hg(I) y Hg(II), siendo este último el más estable. Los compuestos organometálicos del mercurio son tóxicos, destacando especialmente el metilmercurio.

Otros elementos tóxicos son: el arsénico, el cadmio, el cromo, el flúor, el plomo, etc.

1.2.3.3.3. Residuos nucleares

A pesar de que muchos de los compuestos comentados en apartados anteriores crean una problemática importante en cuanto a su eliminación y tratamiento, sin duda son los residuos nucleares los que más sensibilizan a la opinión pública.

Especialmente comprometido es el tratamiento a seguir con los residuos que se originan en las centrales nucleares, totalmente radioactivos. La solución más aceptada para su eliminación es la de encapsular las varillas de combustible gastado en contenedores metálicos y enterrarlos a una profundidad de varios cientos de metros de la superficie. Dichas cápsulas deben ser resistentes a la corrosión, y el terreno donde se entierren los residuos debe adecuarse a tal circunstancia.

1.2.3.3.4. Técnicas de eliminación de residuos urbanos y residuos tóxicos y peligrosos

Para la eliminación de residuos sólidos urbanos, son varias las técnicas de eliminación, como por ejemplo la descarga controlada (en zona alejada de toda corriente de agua y que no suponga un grave perjuicio ecológico), la compactación o reducción de volumen y el compostaje (proceso acelerado de degradación de la materia orgánica), pero todos ellos presentan una serie de inconvenientes:

- elevados costos,
- se genera excesiva cantidad de basura que puede originar problemas en la coordinación del transporte de los residuos,
- los plásticos, vidrios y latas, por su impermeabilidad, no se prestan a este tipo de técnica, por lo que la propia naturaleza no asimila estos residuos.

De ahí que se recurra a la *incineración*, lo que permite con gran eficacia la reducción de éstos, con el grave inconveniente de contaminar el medio ambiente, sobre todo el aire. En la Tabla VI, se recoge la composición en volúmen de los gases del humo de las incineradoras, según datos facilitados por incineradoras de los Estados Unidos (60).

Para el tratamiento de residuos tóxicos y peligrosos, dos son los procedimientos utilizados, la incineración y los depósitos de seguridad.

En cuanto a la incineración, ésta se lleva a cabo cuando los residuos son combustibles: la destrucción de los mismos implica su exposición controlada a elevadas temperaturas, normalmente a 900° C y en medio oxidante.

Con carácter general, los residuos que por sus propiedades físicas, químicas y térmicas, son susceptibles de ser incinerados, son: cianuros sólidos, sólidos orgánicos, lodos orgánicos no halogenados y líquidos orgánicos.

En teoría, los productos generados por la combustión de compuestos orgánicos son: el dióxido de carbono, el vapor de agua y cenizas inertes. Sin embargo, en la mayoría de los casos, se pueden encontrar muchos otros subproductos en función de la composición química del residuo incinerado.

Tabla VI. Composición en volúmen de los gases de humo de las incineradoras de los Estados Unidos ⁽⁶⁰⁾.

Compuesto	Concentración (ppm)
Ácidos orgánicos	25 - 133
Ésteres	5 - 137
Aldehídos	10 - 82
Fenoles	0,08 - 1,2
Dióxido de azufre	90 - 115
Dióxidos de nitrógeno	57 - 138
Monóxido de carbono	0,44 - 1,2
Dióxido de carbono	6 - 11
Oxígeno	10 - 15
Cloruro de hidrógeno	90 - 115
Fluoruro de hidrógeno	trazas - 0,6
Hidrocarburos	10
Amoníaco	0,44 - 10

Como consecuencia de esta producción, los sistemas de incineración se deben diseñar incluyendo dispositivos de control de las emisiones a la atmósfera.

1.2.3.4. Los procesos industriales

En este apartado se señalarán aquellas industrias que necesitan controles severos con el propósito de disminuir al máximo sus emisiones.

1.2.3 4.1. Refinerías de petróleo

El crudo de petróleo está constituido predominantemente por una mezcla compleja de hidrocarburos y proporciones menores de compuestos que contienen azufre, oxígeno y nitrógeno, así como trazas de vanadio y níquel. La misión de una refinería es producir, a partir de esta mezcla, una amplia gama de productos que reúnan las necesidades del mercado de combustibles para automóviles y aviones, o para generar energía, lubricantes, betunes, materias primas, etc.

A partir de estas operaciones propias de una refinería hay emisiones a la atmósfera, las que revisten un mayor interés son las siguientes:

Dióxido de azufre. El azufre se presenta en el crudo de petróleo como sulfuro de hidrógeno y mercaptanos. El contenido total de azufre puede llegar a ser de un 3% según el tipo de crudo. La oxidación de este azufre, por ejemplo, durante los procesos de combustión o durante la regeneración catalítica, produce dióxido de azufre que puede ir a la atmósfera. Esto habrá que evitarlo eliminando el contenido de azufre; los tratamientos más corrientes son: el hidrotratamiento y el tratamiento en hidrógeno e hidrorrefinado.

Hidrocarburos. En una refinería existen diversas fuentes de emisiones gaseosas en que predominan los hidrocarburos.

Uno de los aspectos que pueden generar más emisiones de estos gases es debido a su almacenamiento, pues para almacenar inicialmente el crudo, así como para los productos intermedios y finales, son necesarios tanques de almacenaje.

Los factores que determinan las pérdidas en los tanques son: la presión de vapor, los cambios de temperatura y presión, la velocidad de carga, el calor de los tanques (ya que afecta a la cantidad de calor absorbido), y la condición y tipo de tanque.

Monóxido de carbono. Las fuentes de combustión, las calderas, calentadores y antorchas de una refinería, emiten monóxido de carbono a la atmósfera, procediendo las emisiones principales de los regeneradores del craqueo catalítico.

Para eliminar estas emisiones se utilizan calderas de calor residual en las cuales el monóxido de carbono se transforma casi por completo en dióxido de carbono.

Oxidos de nitrógeno. La formación de los óxidos de nitrógeno es debida a la combinación del nitrógeno y el oxígeno en el aire de entrada y por la oxidación del nitrógeno en forma combinada en el combustible.

El control de estas emisiones se puede mejorar controlando los suministros de aire de los calentadores y diseñando convenientemente los quemadores y los hornos.

Partículas. La mayor fuente de emisión de partículas es debida a los procesos de craqueo catalítico. Estas emisiones se controlan, normalmente, con la utilización de ciclones internos en las unidades de craqueo, a las que se adicionan externamente ciclones o precipitaciones electrostáticas.

1.2.3.4.2. Industria química

La industria química produce una amplia variedad de contaminantes sólidos, líquidos y gaseosos. No sólo la naturaleza de los contaminantes es inquietante, sino también las cantidades implicadas, más teniendo en cuenta el incremento de producción que, en muchos casos, se ha multiplicado por diez en los últimos años. Debido a la complejidad de las distintas industrias químicas, en este apartado se clasificarán según el tipo de productos que producen o que trabajan.

Acido sulfúrico. Las plantas de ácido sulfúrico emiten, principalmente, óxidos de azufre y nieblas ácidas en sus gases residuales.

Las más modernas trabajan con una eficacia que corresponde a una concentración de dióxido y trióxido de azufre de 2000 ppm en los gases residuales, que deben ser tratados. Normalmente, se utilizan tres tipos de procesos:

- a) Doble absorción: con la cual se consigue que los gases finales de salida contengan unos 500 ppm de dióxido de azufre.
- b) Absorbentes líquidos: sistema con el que se pueden conseguir disminuciones hasta de 100 ppm.

c) Absorbentes sólidos: con los que se obtienen efluyentes con concentraciones inferiores a 25 ppm.

Acido nítrico. Se fabrica casi exclusivamente por la vía de oxidación del amoniaco. El amoniaco se oxida primero a óxido de nitrógeno y el gas resultante va a la torre de absorción de ácido nítrico.

El gas que emerge de la parte superior de la torre contiene entre 500 y 5000 ppm de óxidos de nitrógeno. Para eliminar estos óxidos existen varias soluciones: la absorción extendida, la reducción catalítica y los procesos de absorción y adsorción.

Producción cloro-álcali. El cloro y el hidróxido sódico se producen invariablemente juntos mediante la electrólisis de una salmuera en una cuba de diafragma o de mercurio.

La principal contaminación que producen este tipo de industrias procede de la emisión de polvo de sosa cáustica procedente de los evaporadores y de los aparatos de formación de escamas; esas partículas se eliminan utilizando absorbentes húmedos.

I.2.3.4.3. Procesos metalúrgicos

De todos los procesos metalúrgicos de obtención y tratamiento de metales y sus aleaciones, la manufactura del hierro y el acero es el más importante debido a la producción del mismo.

Hierro y acero. Los procesos más importantes en la manufactura del hierro y del acero capaces de causar contaminación atmosférica son:

- a) Combustión de sustancias, que puede producir emisiones de cenizas, dióxido de azufre, humo negro, etc.
- b) Degradación física de las materias primas, por ejemplo, partículas de polvo, coque, mineral de hierro, etc.
- c) Reacción química entre subproductos del proceso, por ejemplo, el humo fino de óxido de hierro rojo que se produce por inyección de oxígeno de alta pureza en los aparatos de fusión de hierro.

Los principales contaminantes y fuentes de contaminación del aire en las ferrerías y acerías integradas son: partículas, polvo y dióxido de azufre, principalmente; óxidos metálicos tóxicos en estado gaseoso, monóxido de carbono, cianuro, humo negro, humo rojo, etc.

Aluminio. El aluminio se obtiene por reducción de la bauxita, liberándose dióxido y monóxido de carbono. La principal fuente de contaminación de este proceso se debe a la emisión por las cubas de compuestos de flúor en forma de partículas. Otros contaminantes son los aerosoles de alquitrán y el dióxido de azufre.

Cobre. La calcopirita y la calcocita son los principales minerales del cobre. Mediante procesos físicos de trituración, clasificación y flotación, se obtiene un producto en el que hay cobre, hierro y azufre. En la oxidación de este concentrado, el principal problema en lo que se refiere a la contaminación atmosférica, es la oxidación del azufre de los sulfuros a óxidos de azufre.

Cinc. Sólo durante el proceso de tostación el control debe ser estricto, ya que se pueden formar humos de óxidos de cinc.

Plomo. El mineral de plomo más importante es la galena. Durante las operaciones de fusión hay emisiones de gases que contienen dióxido de azufre, polvo y humos de óxidos de metales volátiles tales como el antimonio, cadmio, plomo y cinc.

Para controlar las emisiones, el polvo y el humo se eliminan de la corriente gaseosa mediante la utilización de precipitadores electrostáticos o filtros de tela.

1.2.3.4.4. La fabricación de cemento portland

El principal compuesto del cemento portland es el carbonato cálcico que se encuentra en estado natural como creta o piedra caliza en diversos grados de pureza. Dadas sus características, las fábricas de cemento producen polvo, ya que en ellas se trata material pulverulento seco y caliente o intervienen materiales que contienen cierta proporción de partículas finas secas. El polvo escapa a través de la chimenea principal, de ciertos puntos secundarios de purga, de diversas partes de la planta y a causa de los sistemas de transporte.

La fuente potencial más notable de contaminación viene del polvo presente en los gases de combustión. Para su captación, se están imponiendo los captadores electrostáticos, con cuya utilización el gas de salida tiene una carga de polvo que va de 50 a 200 mg/m³.

1.2.4. Generalidades sobre la contaminación

Ya se ha comentado que la contaminación atmosférica afecta al mundo inanimado que nos rodea: edificios, metales, textiles, obras de arte, etc.

La manera más sencilla, la *sedimentación*, comprende la deposición de partículas sobre las superficies, cambiando su aspecto externo. Esto lleva consigo dos consecuencias: primero, la puramente estética de afeamiento del objeto en cuestión debido a la suciedad, y segundo, el incremento de lavados necesarios, que ocasiona gastos extra y desgastes adicionales.

Es importante distinguir entre los contaminantes transportados y depositados por el aire (*depósito seco*) y aquellos transportados por la lluvia (*depósito húmedo*). Refiriéndose a las esculturas expuestas a la atmósfera, se dirá que según la orientación y las formas escultóricas, ciertas zonas se verán afectadas por el depósito húmedo, mientras que la gran mayoría se verán afectadas por el depósito seco, pues hay que tener en cuenta que no todos los días llueve, pero sí a diario se depositan mayor o menor número de contaminantes según la frecuencia de emisión de las fuentes, la dirección del viento, etc. (59).

Otra forma de ataque es la *abrasión*, causada por las partículas sólidas de muy diferentes tamaños que se encuentran en el seno atmosférico. Estas partículas impulsadas por el viento chocan con los

obstáculos que encuentran en su camino y ejercen sobre ellos una acción erosiva de mayor o menor importancia.

Por otro lado, puede aparecer un *ataque químico* que se produce por reacción de algunos contaminantes con las superficies o el conjunto completo de los materiales. Este ataque puede ser directo cuando es la misma sustancia presente en el aire la que produce la reacción, o indirecto cuando es un derivado suyo. Ejemplo del primero puede ser el ataque del sulfuro de hidrógeno (H_2S) a los materiales metálicos, pinturas, etc., y del segundo, el que sufren los materiales calizos, o los metales, por el trióxido de azufre (SO_3) o por el ácido sulfúrico (H_2SO_4), originados a partir del dióxido del mismo elemento (SO_2). Esta forma de corrosión electroquímica se produce cuando existe una película de humedad sobre la superficie de los metales. Cuando en el seno de esta capa acuosa hay contaminantes, el fenómeno se intensifica enormemente y la corrosión alcanza niveles mucho más altos que los habitualmente normales.

Una parte de los daños ocasionados por la corrosión a estructuras y objetos metálicos en la atmósfera debe achacarse a la condensación de humedad durante el enfriamiento periódico del aire. También en épocas secas (no saturadas de vapor), puede producirse condensación de agua sobre los metales a causa de los fenómenos de *condensación capilar* y *condensación química* ⁽⁶⁹⁾.

La condensación capilar es posible siempre que las superficies se hallen cubiertas por productos de corrosión o depósitos de partículas que forman poros y resquicios capilares. La condensación química se debe, a

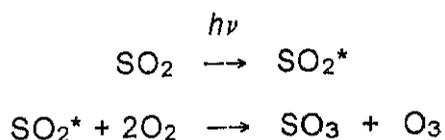
las propiedades higroscópicas de ciertas sustancias contaminantes depositadas sobre las superficies metálicas, y también, a los propios productos de corrosión (22).

La acción de la contaminación atmosférica se ve influenciada también, por parámetros de tipo meteorológico capaces de intensificarla o modificarla, como la humedad, la temperatura, la insolación y velocidad del viento.

La humedad es importante en los procesos de corrosión, pues si hemos admitido que es un fenómeno de naturaleza electroquímica, en ausencia de ella no tendría lugar, o su progresión se daría a velocidad infinitesimal, de modo que podría ser ignorada a efectos prácticos, aún en las atmósferas más contaminadas.

La temperatura presenta mayor influencia sobre la velocidad de las reacciones químicas causantes de los daños. No obstante, descensos rápidos de ella pueden favorecer las condiciones (por condensación, ya mencionadas) para una acción corrosiva sobre las superficies situadas en ambientes contaminados.

La influencia de la luz solar es doble. Por una parte, afecta directamente a los materiales, por otra, es capaz de dar origen a ciertos contaminantes a través de reacciones fotoquímicas complejas. Ejemplo:



La molécula de dióxido de azufre al haber adquirido la energía de un fotón ultravioleta, que ella es capaz de absorber, se une a una molécula de oxígeno para dar finalmente trióxido de azufre y ozono.

Por último, la velocidad y dirección del viento pueden ejercer una acción muy compleja dependiendo de las situaciones relativas de las fuentes de emisión y de los materiales considerados, facilitando la difusión o suministrando nuevas cantidades de aire contaminado.

En cuanto a los metales, la corrosión electroquímica es la principal forma de ataque por parte de la contaminación atmosférica. Si además de una capa acuosa, se da la presencia de compuestos solubles que aumentan su conductividad, el proceso se ve enormemente acelerado y sus consecuencias, por tanto, se hacen mayores. De ahí que en atmósferas contaminadas pueda aparecer un efecto conjunto meteorológico-contaminante, que por sus características presenta una sinergia, pues la existencia por separado de humedad o contaminación es incapaz de dar lugar a los mismos efectos.

1.2.5. Contaminantes más importantes

Se tratará de exponer ahora aquellas especies clasificadas normalmente como contaminantes del aire urbano. De cada uno de ellos se intentará identificar sus principales fuentes y comentar sus procesos de eliminación.

1.2.5.1. Los compuestos del azufre

Los principales compuestos del azufre en la atmósfera son: SO_2 , SO_3 , H_2S , H_2SO_4 y sus sales.

Las fuentes de emisión son la combustión de carburantes fósiles, la descomposición y combustión de materia orgánica, el aerosol marino procedente de los océanos y los volcanes. Una vez emitidos, los compuestos del azufre permanecen algún tiempo en la atmósfera antes de depositarse en el suelo o en los océanos.

Si bien, la mayor fuente sin comparación, es la combustión de carbón, seguida por la combustión del petróleo (de manera especial por las calderas de calefacción y las instalaciones industriales) y la fundición.

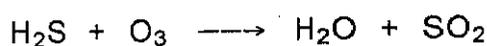
El SO_2 es un gas incoloro y de olor irritante, sus emisiones han sido estimadas en 146 millones de toneladas por año. Su destino principal en la atmósfera es su oxidación a SO_3 . Dicha oxidación tiene lugar por medio de uno de estos dos procesos: *catalítico* o *fotoquímico*. En cuanto al primero, decir que prevalece en condiciones muy húmedas cuando las gotitas de agua absorben fácilmente el SO_2 , y la presencia de sustancias ajenas, tales como sales metálicas (por ejemplo, sales de Fe^{3+} , Mn^{2+}) o NH_3 hacen que el SO_2 y el oxígeno disuelto en la gota reaccionen rápidamente con formación de sulfatos.

En cuanto al proceso fotoquímico, del que se habló en líneas anteriores, está asociado con condiciones diurnas de baja humedad. La

primera etapa del proceso es la absorción de luz por una molécula de SO_2 , dando lugar a una molécula con mayor energía. Esta molécula activada de SO_2 puede reaccionar entonces con O_2 a un ritmo mucho más rápido que las moléculas de SO_2 ordinarias para producir SO_3 . Si están presentes, además, ciertos óxidos del nitrógeno e hidrocarburos, este proceso de oxidación puede ser sustancialmente acelerado.

El SO_3 se emite conjuntamente con el SO_2 en una proporción del 1-5%, pero se combina rápidamente con el vapor de agua para formar ácido sulfúrico. Si el H_2SO_4 entra en contacto con partículas de NaCl , habrá formación de Na_2SO_4 y HCl . En definitiva, el destino último del SO_2 es su transformación en sulfatos, requiriendo sólo unos días para realizarse tal transformación.

El sulfuro de hidrógeno es tóxico. Aproximadamente tres millones de toneladas se emiten a la atmósfera, principalmente de papeleras que lo utilizan para extraer la celulosa de la madera. En la atmósfera, el sulfuro de hidrógeno es oxidado a dióxido de azufre en pocas horas, aumentando el nivel de éste. De hecho, de todas las moléculas de SO_2 presentes en el aire en un momento determinado, hasta un 80% fueron emitidas inicialmente bajo forma de H_2S y luego transformadas en SO_2 (61). La reacción de oxidación del H_2S más importante es la que ocurre entre éste y el ozono, O_3 :



Esta reacción es muy lenta en fase gaseosa, pero el sulfuro de hidrógeno, el oxígeno y el ozono, son solubles en agua, y, por tanto, el ritmo de oxidación del sulfuro de hidrógeno en gotitas de niebla o de nubes podría ser muy rápido. En general, la vida de una molécula de H_2S antes de transformarse en SO_2 es del orden de algunas horas.

Son varios los procesos de eliminación del azufre de la atmósfera: retención y arrastre por agua de lluvia, difusión en tierra o en la vegetación, y sedimentación de partículas secas de sulfato en la vegetación y superficies sólidas.

La retención por agua de lluvia incluye todos los procesos que tienen lugar en el interior de las nubes y que contribuyen a la eliminación de diversas especies atmosféricas; mientras que el arrastre por agua de lluvia consiste en el proceso de eliminación directo de estas mismas especies, causada debajo de las nubes por la caída de la precipitación, ver figura 1 (61).

1.2.5.2. Los compuestos gaseosos del carbono

En este apartado se incluyen los hidrocarburos, los hidrocarburos oxigenados y el monóxido de carbono.

De los primeros, el principal gas que contamina la atmósfera es el metano (CH_4), en una proporción del 85% aproximadamente, respecto a los alcanos (9%), los alquenos (2,7%), los alquinos (1%) y los aromáticos

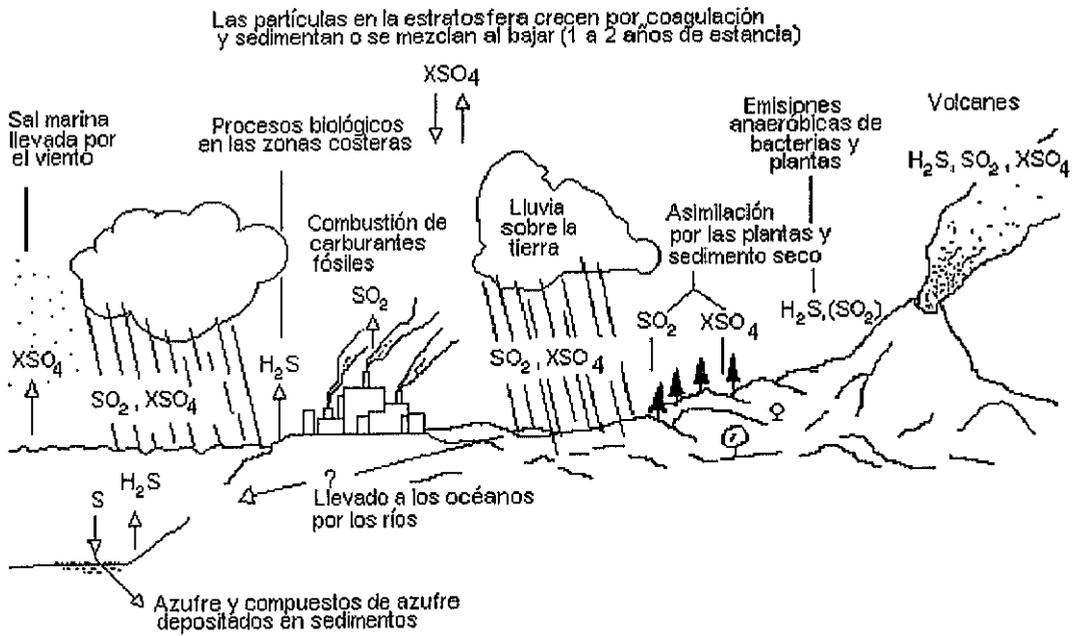


Fig. 1. Proceso de eliminación de compuestos de azufre ⁽⁶¹⁾.

(2,3%). Este es emitido fundamentalmente por fuentes naturales o seminaturales (fermentación, cría de ganado, rizicultura, extracción y transportes del gas natural, etc.).

Actualmente, los hidrocarburos reciben la denominación de compuestos orgánicos volátiles (COV). Los COV son moléculas que no sólo contienen átomos de hidrógeno y carbono, también contienen átomos como el oxígeno, nitrógeno, cloro, flúor, azufre, etc., cuyas tensiones de vapor a temperatura ambiente son lo suficientemente elevadas como para poder afirmar que estos compuestos están en estado de vapor ⁽⁶⁾. El problema principal reside en su elevada reactividad fotoquímica en presencia de la luz solar para dar compuestos oxidados, adquiriendo gran importancia en los últimos años por su relación con la contaminación fotoquímica de la troposfera.

En el grupo de los hidrocarburos oxigenados se incluyen alcoholes, aldehidos, cetonas, éteres, fenoles, ésteres, peróxidos y ácidos orgánicos. Estos últimos tienen especial interés en este trabajo dado que se ha comprobado su alto poder corrosivo sobre los metales, hierro, plomo, cobre, etc. ^(18, 30) bien en fase de vapor o por contacto con materias que emiten tales compuestos ⁽³⁵⁾.

Sobre la toxicidad de los COV, hay que decir que los alcanos, alquenos y alquinos, son compuestos poco tóxicos en general. En cuanto a los hidrocarburos aromáticos y las olefinas, irritan los ojos y algunos son cancerígenos. Existe un cierto riesgo de leucemia ligado al benceno. Los aldehidos irritan las mucosas. Los acetaldehidos y formaldehidos son

sustancias cancerígenas. En cuanto a los efectos sinérgicos entre contaminantes, son poco conocidos (6).

Las fuentes de emisión de los COV son tanto naturales como antropogénicas. Las fuentes naturales de estos compuestos son los árboles, que emiten terpenos, así como los pastos de los que proceden compuestos como ésteres, cetonas, etc. (28), y los incendios forestales (5), aunque también pueden formarse por reacciones fotoquímicas en la propia atmósfera. Sus emisiones juegan un papel importante en el balance total de los COV, pues contribuyen en un 40% del total de dichas emisiones en Europa (28).

Las principales fuentes antropogénicas son: el transporte, el uso de disolventes, la industria del petróleo, la industria química orgánica, actividades industriales y domésticas que impliquen combustiones, etc. Las emisiones de COV debidas al transporte provienen fundamentalmente de la circulación de automóviles, provocando mayores emisiones los vehículos de gasolina que los diesel, después el transporte aéreo, el ferroviario y la navegación costera y fluvial (5).

En cuanto al monóxido de carbono, se puede decir que es el contaminante del aire más abundante en la baja atmósfera. Se produce en la combustión incompleta del carbón y de sus compuestos, de la combustión del petróleo y su refinado, siendo, de nuevo, una de las principales fuentes de emisión los automóviles. Se ha demostrado, también, la existencia de fuentes naturales de CO, que en conjunto

superan la masa de CO emitido por fuentes antropogénicas (61), entre ellas destaca, fundamentalmente, la actividad de las algas de los océanos.

El monóxido de carbono se elimina de la atmósfera por oxidación de los radicales OH·, transformándose en dióxido de carbono. Este hecho hace que la concentración de CO se mantenga constante.

Otra vía de eliminación es a través del suelo, siendo los suelos tropicales los que demuestran la mayor actividad y los suelos desérticos la menor (16).

1.2.5.3. Los compuestos gaseosos del nitrógeno

Los principales compuestos gaseosos del nitrógeno en la atmósfera son: N₂O, NO, NH₃ y las sales de NO₂⁻, NO₃⁻ y NH₄⁺.

El N₂O, es un gas incoloro y no tóxico, es emitido en casi su totalidad por fuentes naturales, principalmente la acción bacteriana del suelo y posiblemente en los océanos, además, por reacciones químicas entre el N₂, O atómico y O₃ en la alta atmósfera. No se conocen fuentes contaminantes significativas. Es inerte químicamente bajo condiciones ordinarias de temperatura y no está considerado como un contaminante atmosférico.

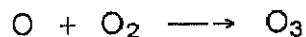
El NO, es emitido tanto por fuentes naturales como por fuentes antropogénicas. La combustión de carburantes a altas temperaturas es la

principal fuente artificial de NO, también es producido por acción biológica. Es oxidado por el ozono para producir NO₂, este dióxido de nitrógeno suele ser emitido conjuntamente con el NO aunque en menor cantidad, si bien, ambos están considerados como contaminantes del aire.

El NO₂ es uno de los contaminantes más peligrosos, en primer lugar por su carácter irritante y corrosivo, y en segundo lugar, porque se descompone por medio de la luz solar según la reacción ⁽⁶¹⁾:



La formación del oxígeno atómico, que es muy activo, convierte al oxígeno en ozono:



Otros óxidos del nitrógeno, tales como el N₂O₃, N₂O₄, NO₃ y N₂O₅, están presentes en la atmósfera en concentraciones muy bajas, y no son relevantes como contaminantes atmosféricos.

El NH₃ es emitido por fuentes naturales, como la acción de las bacterias o la descomposición biológica en la superficie de la tierra. Puede llegar a ser un contaminante atmosférico cuando es emitido en cantidades lo suficientemente grandes como para producir concentraciones locales más elevadas que la concentración ambiental. La combustión del carbón, petróleo y gasolina representa la mayoría de las fuentes artificiales.

Los óxidos de nitrógeno son normalmente, eliminados en la atmósfera a través de la formación de partículas. En último término, la mayoría de los óxidos de nitrógeno se convierten en nitratos que a su vez son eliminados por retención en las nubes, arrastre por agua de lluvia y sedimentación en forma seca.

La figura 2 resume el ciclo del nitrógeno con respecto a las especies importantes en la contaminación del aire ⁽⁶¹⁾.

En general, el conocimiento del ciclo del nitrógeno en la atmósfera es muy incompleto, si bien, mucho menos incompleto que el que se posee sobre los ciclos del azufre y del CO.

En cuanto al tiempo de permanencia de los compuestos gaseosos del nitrógeno en la atmósfera, éstos se reflejan en la Tabla VII ⁽⁶¹⁾.

Tabla VII. Tiempo de permanencia estimado de los compuestos atmosféricos del nitrógeno ⁽⁶¹⁾.

Compuesto	Fuente	Tiempo permanencia
NO	Combustión	5 días
NO ₂	Combustión	5 días
N ₂ O	Acción biológica	5 días
NH ₃	Acción biológica	2 semanas
NO ₃ ⁻	Oxidación de NO ₂	2 semanas
NH ₄ ⁺	Conversión de NH ₃	2 -8 días



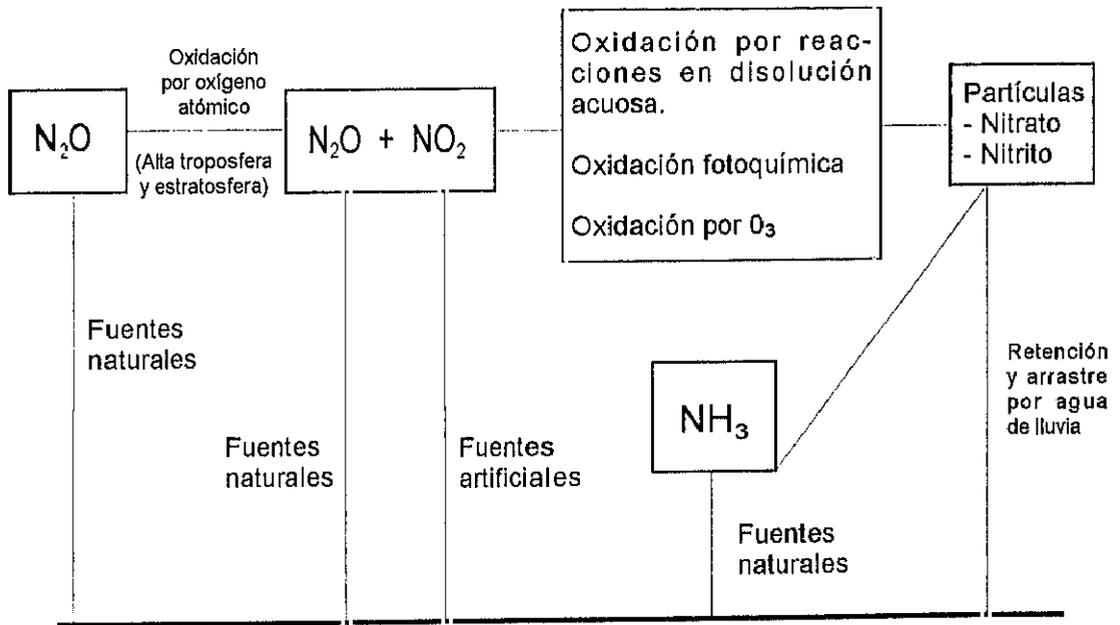


Fig. 2. Ciclo del nitrógeno para los compuestos de nitrógeno de interés en contaminación atmosférica (61).

1.2.5.4. Gases halogenados

En este grupo se consideran los derivados del flúor, cloro y bromo. De todos ellos, el cloro, el fluoruro de hidrógeno, el cloruro de hidrógeno, los freones, los pesticidas y los herbicidas halogenados son los que se encuentran con mayor frecuencia. Los más peligrosos para el medio ambiente, por sus efectos nocivos en animales y plantas, son los herbicidas y plaguicidas, así como los fluoruros, que a su vez, son altamente corrosivos en presencia de vapor de agua. Por otra parte, los freones deben tenerse en cuenta debido a su posible capacidad de destruir la capa de ozono.

1.2.5.5. El ozono

El O_3 es un contaminante agresivo y tóxico que se forma en la atmósfera a partir de la reacción entre el oxígeno molecular y el oxígeno atómico por reacción fotoquímica catalizada por la luz solar. Diversos estudios realizados en los últimos años han confirmado que los COV y los óxidos de nitrógeno son los principales precursores de la formación del ozono (28). Cuando hay acumulación de este gas, o bien de otros oxidantes, como peróxidos, en las capas bajas de la atmósfera se producen efectos nocivos para la salud (como irritación en los ojos y membranas mucosas) y los materiales (deterioro del caucho de las ruedas de los automóviles).

1.2.5.6. Partículas

La última categoría de contaminantes atmosféricos que se estudiarán son las partículas. Por partícula se entiende cualquier sustancia, a excepción del agua pura, presente en la atmósfera en estado líquido bajo condiciones normales (alrededor de 2Å). Se utilizan varios términos en relación con las partículas en el aire ⁽⁶¹⁾:

- a) Partículas: Partículas sólidas dispersas en un gas, originadas por la desintegración mecánica de algún material, como por ejemplo, las nubes producidas por la trituración y la pulverización de rocas o las formadas cuando ráfagas de aire levantan una polvareda.
- b) Humos: Pequeñas partículas originadas por condensación de un vapor supersaturado, conteniendo concentraciones relativamente elevadas de sustancias con baja presión de vapor. El ejemplo más destacado son las suspensiones de partículas resultantes de una combustión. *Emanación* es otro término semejante a humo; se refiere a partículas formadas por condensación, sublimación o reacción química, y de las cuales una parte predominante en peso posee un diámetro inferior a 1 micrómetro (10^{-6} m). Dos ejemplos de emanaciones son el humo del tabaco y los óxidos metálicos condensados.
- c) Nieblas: Suspensión de pequeñas gotas líquidas formadas por la condensación de un vapor, aunque algunas veces también por atomización. Una niebla se compone de partículas bastante grandes, con un diámetro superior a 10 micrómetros, y cuyas concentraciones

son relativamente bajas. El tamaño de las partículas es la característica principal que distingue las nieblas de los humos. Si su concentración es lo suficientemente elevada como para oscurecer la visibilidad, la niebla toma el nombre de *neblina*.

d) Aerosoles: Nube de partículas microscópicas y submicroscópicas en el aire, tales como humo, una emanación o neblina.

De lo anterior se deduce que las partículas no sólo se distinguen por su composición química, sino también por su tamaño. Además, pueden ser clasificadas según el tipo de fuente que las emite, así serán *primarias* o *secundarias*. Aunque las primeras emiten partículas de todos los tamaños, las *secundarias* producen principalmente, partículas muy pequeñas.

Las fuentes primarias pueden ser naturales o artificiales; entre las naturales, las más importantes son: el aerosol marino, los volcanes y los incendios de los bosques y matorrales. En cuanto a las artificiales están las partículas urbanas, que se componen de:

- partículas sólidas formadas durante procesos de combustión (humos),
- partículas con diámetro inferior a 0,5 micrómetros, resultantes de reacciones químicas en las que intervienen hidrocarburos, (sin quemar o parcialmente quemados), y óxidos de nitrógeno.

Las fuentes naturales secundarias incluyen los ciclos del carbono, del azufre y del nitrógeno, así como la transformación de gases en partículas. Por ejemplo, la conversión del H_2S o del SO_2 en sulfato, la conversión del NO_x en nitrato, la de terpenos e hidrocarburos en

aerosoles, etc. Ya se ha dicho que la vegetación emite grandes cantidades de hidrocarburos, en particular, compuestos del tipo de los terpenos. Una vez introducidos en la atmósfera, estos hidrocarburos forman parte de las reacciones fotoquímicas, produciendo una gran cantidad de partículas pequeñas (diámetro inferior a 0,1 micrómetro). Se piensa que esta nube de partículas es la responsable de las nieblas azuladas observadas sobre los bosques ⁽⁶¹⁾.

En las proximidades del suelo, el principal mecanismo responsable de la eliminación de partículas es su decantación e impacto contra superficies, mientras que en altitudes superiores a unos 100 m, los principales mecanismos de eliminación son la retención en las nubes y el arrastre por gotas de lluvia. Como consecuencia de esto, la vida media de las partículas en la troposfera depende del volumen de precipitación en la zona de interés.

En cuanto a la cantidad de ciertos elementos químicos emitidos tanto por fuentes naturales como por fuentes artificiales, estos suelen tener proporciones más o menos fijas. En atmósferas urbanas se han identificado elementos tales como: sodio, cloro, silicio y aluminio, asociados con un ambiente de fondo natural, mientras que otras especies pueden ser atribuidas a determinadas fuentes artificiales. Entre estas especies figuran las incluidas en la Tabla VIII ⁽⁶¹⁾.

Tabla VIII. Fuentes, concentraciones y principales reacciones de los gases de baja concentración de la atmósfera, ⁽⁶¹⁾.

Gas	Fuentes Artificiales	Fuentes Naturales	Concentración	Vida estimada	Mecanismos de eliminación
SO ₂	Combustión del carbón y petróleo	Volcanes	0,002-0,01 ppm	3 días	Oxidación fotoquímica o catalítica a sulfato
H ₂ S	Procesos químicos	Biológicas	0,002-0,02 ppm	1 día	Oxidación a SO ₂
CO	Combustión	Oxidación de CH ₄ , océanos	0,12-0,15 ppm	0,1 año	Reacción con OH en la troposfera, eliminación por el suelo
NO	Combustión	Acción bacteriana en el suelo	0,2-2 ppb	5 días	Oxidación a nitrato por reacciones fotoquímicas o en partículas de aerosol
NO ₂			0,5-4 ppb		
NH ₃	Tratamientos de desechos	Descomposición biológica	6-20 ppb	2 semanas	Reacción con SO ₂ para formar (NH ₄) ₂ SO ₄ , oxidación a nitrato
N ₂ O	Ninguna	Acción biológica en el suelo	0,25 ppm	4 años	Fotodisociación en la estratosfera
CH ₄	Acción biológica en el suelo	Pantanos, arrozales	1,5 ppm	1,5 años	Reacción con OH

I.2.6. Productos de alteración de las esculturas de bronce

El desarrollo del proceso de degradación del bronce depende de las condiciones ambientales externas y consecuentemente, de agentes físicos y químicos (temperatura, humedad relativa, factores meteorológicos, pH, contaminación atmosférica, etc.), sobre los cuales sería deseable poder intervenir con el fin de ralentizar el proceso de degradación.

No obstante, la degradación de las esculturas da lugar a la formación de compuestos químicos cuya composición es igual a aquella de algunos minerales que se encuentran en la naturaleza, pues los metales tienden a regresar al estado termodinámico más estable. Así, además de óxidos, se pueden formar otros productos de corrosión como: carbonatos, sulfatos, cloruros y raramente fosfatos, de acuerdo con las condiciones del lugar donde se encuentre la obra. Si nos referimos a un entorno típicamente urbano o industrial, los compuestos gaseosos del azufre estarán presentes en determinada concentración, afectando al metal en mayor o menor grado. Si se trata de un puerto de mar o zona costera, la presencia de cloruros será apreciable.

Los mecanismos son sumamente complejos, no se puede teorizar sobre los mismos con el fin de determinar un proceso químico de degradación genérico para todas las esculturas de bronce, pues variantes como las ya citadas o como el tiempo de humectación de la superficie metálica, su orientación, su altura respecto al suelo, la composición de la aleación, etc. implican muchos y muy variados procesos químicos que van

evolucionando con el tiempo, transformándose unos compuestos en otros, resultando de ello lo que se ha dado en llamar *pátina*.

Esta pátina es compleja y en ella se pueden encontrar productos como los que se pueden apreciar en la Tabla IX.

Tabla IX. Algunos productos de alteración del bronce.

Nomenclatura	Fórmula	Color	S. Cristalino	Ref.
ÓXIDOS				
Cuprita	Cu_2O	Rojo oscuro o carmín	Cúbico	(8) (31)
Tenorita	CuO	Verde a negro	Monoclínico	(8) (50)
Casiterita	SnO_2	Blanco grisáceo	Tetragonal	(40)
Cincita	ZnO	Rojo oscuro	Hexagonal	(34)
Litargirio o massicot	PbO	Rojo Amarillo	Tetragonal Rómbico	(34)(40)
Plattnerita	PbO_2	Marrón a negro	Cristal raro e informe	(34)(40)
CARBONATOS				
Malaquita	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$		Monoclínico	(27)(31)
Azurita	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$	Azul claro o rojo índigo	Monoclínico	(27)(31)
Calconatronita	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Azul verdoso		(27)
Auricalcita	$(\text{ZnCu})_5[(\text{OH})_3\text{CO}_3]_2$	Azul celeste y verde cardenillo	Monoclínico	(8)
Cerusita	PbCO_3	Blanco a gris, según impurezas	Rómbico	(8) (27) (40)
Cumengita	$\text{Pb}_4\text{Cu}_4\text{Cl}_8(\text{OH})_8$			(27)
Hidrocerusita	$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	Blanco		(27)(40)
CLORUROS				
Atacamita	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ o $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	Verde esmeralda a verde oscuro	Ortorrómbico	(21)(30) (37)
Nantocolita	CuCl	Gris pálido	Cúbico	(8) (31) (40)
Paratacamita	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	Verde pálido	Trigonal	(8) (40)
Fosgenita	$\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbCO}_3$ o $\text{Pb}_2(\text{CO}_3 \cdot \text{Cl}_2)$	Blanco, gris, amarillo traslúcido	Tetragonal	(8) (27) (40)

Tabla IX. Algunos productos de alteración del bronce (continuación).

Botallacita	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Azul verdoso		(27)(40)
Cumengita	$\text{Pb}_4\text{Cu}_4\text{Cl}_8(\text{OH})_8$			(27)
Laurionita	PbClOH	Ortorrómico		(29)
Cotunnita	Cl_2Pb			(8) (27) (40)
SULFATOS				
Brocantita	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ o $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	Verde	Monoclínico	(27)(31) (40)
Antlerita	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ o $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$	Verde	Rómbico	(27)(31)
Conelita	$\text{Cu}_{19}(\text{SO}_4)\text{Cl}_4(\text{OH})_{32} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Azul		(40)
Hidrocianita	CuSO_4	Verde pálido o azul celeste	Rómbico	(34)
Calcantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Azul ultramar	Triclínico	(50)
Posnajaquita	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Isomorfa	(31)(53)
Anglesita	PbSO_4	Traslúcido	Rómbico	(27)(40)
Linarita	$\text{PbCu}[(\text{OH})_2\text{SO}_2]$			(8)
SULFUROS				
Calcosina	Cu_2S	Negro	Rómbico, cúbico	(27)(31) (34)(40)
Covellina	CuS	Azul índigo	Dihexagonal	(8) (40)
Digenita	Cu_9S_5	Azul a negro	Cúbico	(34)
Galena	PbS	Gris	Cúbico	(34)
Wurzita	ZnS	Pardo	Hexagonal	(34)
Calcopirita	CuFeS_2	Amarillo oscuro o verdoso	Cúbico	(8) (27)
Enargita	Cu_3AsS_4	Gris ferruginoso a negro	Rómbico	(8)

Tabla IX. Algunos productos de alteración del bronce (continuación).

NITRATOS				
Nitrato de cobre (II)	$\text{Cu}_4(\text{NO}_2)_2(\text{OH})_6$			
Nitrato hidratado de cobre(II)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		Monoclínico	
Nitrato básico de cobre(I)	$\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$		Monoclínico	
Gerardita	$\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$		Ortorrómbico	(31)
Nitrato de plomo	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$		Cúbico	(29)
Nitrato básico de plomo	PbNO_3OH			(29)
FOSFATOS				
Cornetita	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_3$		Ortorrómbico	
Libetenita	$\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$		Ortorrómbico	
ACETATOS				
Acetado de cobre(I)	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$			
Acetato de cobre(II)	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$			
Acetato de plomo	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$			(29)
Acetato de plomo	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		Monoclínico	(29)
FORMIATOS				
Formiato de cobre(I)	$\text{Cu}(\text{HCO}_2)$			
Formiato de cobre(II)	$\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2$		Ortorrómbico	(49)
Formiato de plomo	$\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$			(29)
Formiato de plomo	$\text{Pb}(\text{HCO}_2)\text{OH}$		Ortorrómbico	(29)

Tabla IX. Algunos productos de alteración del bronce (continuación).

OXALATOS				
oxalato de cobre(I)	$\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			(31)
oxalato de cobre(II)	$\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ ó $\text{Cu}(\text{COO})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$			(31)

I. 3. LA PÁTINA

Los objetos de bronce como estatuas, campanas, etc., de grandes y medianas dimensiones, se componen de un determinado número de piezas fundidas por separado (fundición a la arena) o conjuntamente (fundición a la cera perdida); el acabado es laborioso ya que es necesario soldar, disimular las uniones, etc. Terminadas las operaciones de corrección de la coladura, el aspecto del bronce es bastante desigual, dado que las zonas cubiertas por la piel de la fundición (película que cubre la obra al sacarla del molde, de color oscuro), se alternan con zonas relucientes del bronce descubierto ⁽⁴⁰⁾. Por este motivo, los objetos, antes de ser expuestos al aire libre, reciben en la fundición o en el taller del escultor el tratamiento adecuado, que le confiere el aspecto estético deseado. Este proceso se conoce como patinado artificial del bronce. También, es práctica común limpiar periódicamente los monumentos de bronce expuestos a la atmósfera, y posteriormente someterlos a un proceso de repatinado.

En ambos casos, ya sea el tratamiento inicial (patinado) aplicado como etapa final en la ejecución de una obra de arte, o el tratamiento periódico (repatinado) aplicado después de la limpieza del objeto metálico, el proceso consiste en dar al bronce una serie de tratamientos (mecánico, térmico y químico), conocidos como patinado artificial del bronce. Así, se distingue de la pátina natural o capa de productos de corrosión formada sobre el bronce después de largas exposiciones a un determinado

ambiente (atmósfera urbana, atmósfera marina, agua de mar, bajo tierra, etc.).

Graedel ⁽³⁰⁾ señala que el término deriva de la costra verde encontrada en platos o patenas antiguas romanas de cobre. No obstante, a lo largo del tiempo los conceptos asociados al término han sido variados y han ocasionado cierta polémica.

Así, distintos diccionarios afirman que la pátina es una capa de carbonato de cobre verde que se forma en medallas y estatuas de bronce, o bien, el matiz oscuro que le da el tiempo a los cuadros. También se habla de coloración con la que se recubre artificialmente diversos objetos antes de ser ubicados en su lugar de exposición. Según estos conceptos, la pátina sería una alteración de las obras de arte, que les confiere un aspecto estético y puede ofrecer cierta protección; es signo de antigüedad y puede conseguirse artificialmente.

Sin embargo, Mourey ⁽⁴⁷⁾ no admite este sustantivo, pues entiende que sobre el metal se forman una serie de productos de corrosión, que no son sólo carbonatos, y que no sólo se dan en el bronce, si no también en otros metales. Igualmente, considera que la pátina es potencialmente dañina, pues el menor desequilibrio entre el medio y el metal entraña una reaparición rápida de la corrosión, añadiendo que la protección que puede prestar la pátina no es más que ilusoria. También se pregunta por qué lo que es aplicable a un objeto de arte no lo es a un objeto usual, por ejemplo, a la herrumbre de objetos de hierro o a los carbonatos de plomo no se les aplica el término. Mourey afirma que la función estética de la pátina es una noción subjetiva y no una noción científica, pues ésta es una

idea fluctuante en función de las épocas, de las ideologías y de los lugares donde está considerada.

Por todas estas razones, Mourey (47) propone abandonar definitivamente el término pátina y utilizar solamente los de alteración o corrosión.

No obstante, en el mundo del arte y en concreto en el mundo de la conservación y restauración de bienes culturales, el uso del término pátina es habitual y se ha hecho extensivo a todos los materiales, como piedra (15), pinturas efectuadas con cualquier técnica, escultura policromada, todo tipo de metales, etc. (7).

La pátina es siempre motivo de investigación y de estudio, y un término tan absolutamente asumido y conocido por el mundo de las artes, que difícilmente podrá ser abandonado por los profesionales de la conservación y restauración.

II. OBJETIVOS

II. OBJETIVOS

Para poder conocer el estado de conservación de las esculturas de bronce expuestas a atmósferas urbanas, industriales, marinas, etc., se hace necesario conocer el estado en que se encuentra la pátina, con el doble propósito de:

- a) aumentar la comprensión de los mecanismos de formación de la pátina, y en consecuencia la corrosión del bronce, base indispensable para determinar la eficacia de los nuevos procedimientos de intervención, pues aunque los tratamientos actuales de restauración permiten devolver la legibilidad de la obra, éstos son insuficientes para frenar o detener la degradación a medio o largo plazo ⁽⁵⁷⁾,
- b) una vez establecido el primer objetivo, se persigue establecer un diagnóstico de las alteraciones para futuros tratamientos de conservación.

Por tanto, la eficacia del diagnóstico queda supeditada a la comprensión del mecanismo de corrosión del metal, principio en el que se basan los objetivos de la presente investigación. Por ello, es necesario estudiar el proceso de formación de la pátina artificial aplicada en el taller del escultor o en la fundición antes de ser ubicada en el lugar de exposición, y por otro lado, estudiar las transformaciones que tienen lugar

en la pátina debidas a la acción de los contaminantes atmosféricos más importantes. Así, los objetivos son los que a continuación se detallan.

II.1. OBJETIVO PRINCIPAL

Determinar en atmósferas controladas en el laboratorio, el efecto de contaminantes atmosféricos sobre bronce patinado artificialmente y sin patinar, utilizando diferentes técnicas experimentales. Los contaminantes objeto de estudio serán: vapor de los ácidos acético y fórmico, dióxido de azufre, y cloruro sódico depositado en forma de sal.

II.2. OBJETIVOS SECUNDARIOS

Obtención de pátina artificial sobre bronce, reproducible, homogénea y consistente. Comprobar si la concentración del producto químico utilizado en la etapa final del proceso de patinado es un parámetro determinante en el posterior desarrollo de la pátina.

Caracterizar los compuestos formados en las diferentes etapas a las que se somete el bronce durante el proceso de patinado artificial, en presencia y ausencia de contaminación.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III. PARTE EXPERIMENTAL

III. 1. PATINADO ARTIFICIAL DEL BRONCE

En general, el proceso de patinado al que se someten las obras de bronce antes de su colocación en un lugar determinado, y el de repatinado, realizado después de la limpieza de la obra, siguen idéntica metodología. En ambos casos se realiza una preparación superficial del bronce con los procedimientos más convenientes, como la limpieza mecánica (chorreado de arena, pulido manual) o limpieza química con ácidos diluidos, seguida de un tratamiento térmico con soplete o estufa, según las dimensiones de la obra. Si se desea obtener un color negro como acabado final de la pieza, es frecuente la aplicación de sulfuro potásico, K_2S , mediante brocha o pulverizado, posteriormente se frota la superficie del bronce con un estropajo para distribuir homogéneamente el K_2S , acto seguido se enjuaga con agua, y finalmente se da un nuevo tratamiento térmico para secar el metal. Para asegurar la eliminación de restos de K_2S , se puede realizar un nuevo enjuagado con agua y secado de la superficie metálica.

No se tiene información sobre la importancia de las etapas que se acaban de mencionar. Se desconoce el papel de parámetros como: a) la influencia del tipo de bronce en la formación de una determinada pátina; b) la preparación superficial del bronce adecuada para conseguir una buena

adherencia de la pátina al bronce. Así, es posible que tengan influencia dos fenómenos distintos, por un lado, la presencia de sustancias ajenas al sistema pátina-bronce puede reducir la adherencia de la pátina, y por otro, cuando la superficie metálica presenta cierta rugosidad, en buena lógica, se puede pensar que favorece la adherencia; c) el tipo de producto químico utilizado en el tratamiento del bronce, sulfuro, polisulfuro, etc; d) el tratamiento térmico del bronce y la temperatura adecuada del producto químico para conseguir una pátina lo más adherente y homogénea posible; e) la concentración del producto químico necesaria para conseguir una pátina de un determinado espesor.

En el mejor de los casos, el artesano transmite su experiencia al joven interesado en la conservación de objetos de bronce de una forma empírica, sin conocer la importancia de las diferentes etapas a las que se somete una pieza de bronce para conseguir una pátina determinada. No obstante, este procedimiento por el cual las obras de bronce se cubren de bellos colores es un arte, siendo necesaria experiencia y práctica para adquirir la destreza necesaria para obtener pátinas uniformes y consistentes.

III.1.1. Materiales utilizados

La Tabla X muestra la composición química de los dos bronce y el cobre utilizados. Se obtuvieron lingotes de bronce mediante fundición por moldeo. A partir de éstos, se mecanizaron probetas de dimensiones

2,5 x 2 x 0,3 cm y 4 x 3 x 0,4 cm, para el cobre y los bronce A y B, respectivamente.

Con el fin de facilitar la interpretación de los resultados obtenidos con el bronce, se llevaron a cabo ensayos paralelos con cobre en idénticas condiciones experimentales.

Tabla X. Composición química del bronce y cobre utilizados.

Material utilizado	Cu	Sn	Pb	Zn	Ni	Sb	Fe	Bi
	(% en peso)							
Bronce A	87	8	5					
Bronce B	85,14	4,76	4,58	4,35	0,88	0,16	0,13	
Cobre	99,97		0,016	0,0024				0,008

La figura 3 muestra las probetas de bronce y cobre utilizadas. Se les practicó una perforación de 3 mm de diámetro en el centro de la parte superior para poder suspenderlas en la estufa y poder sumergirlas en la disolución de sulfuro potásico durante el tratamiento químico, mediante un alambre de cobre recubierto de un material plástico, de forma que se evitase el contacto directo entre el bronce y el cobre del alambre.

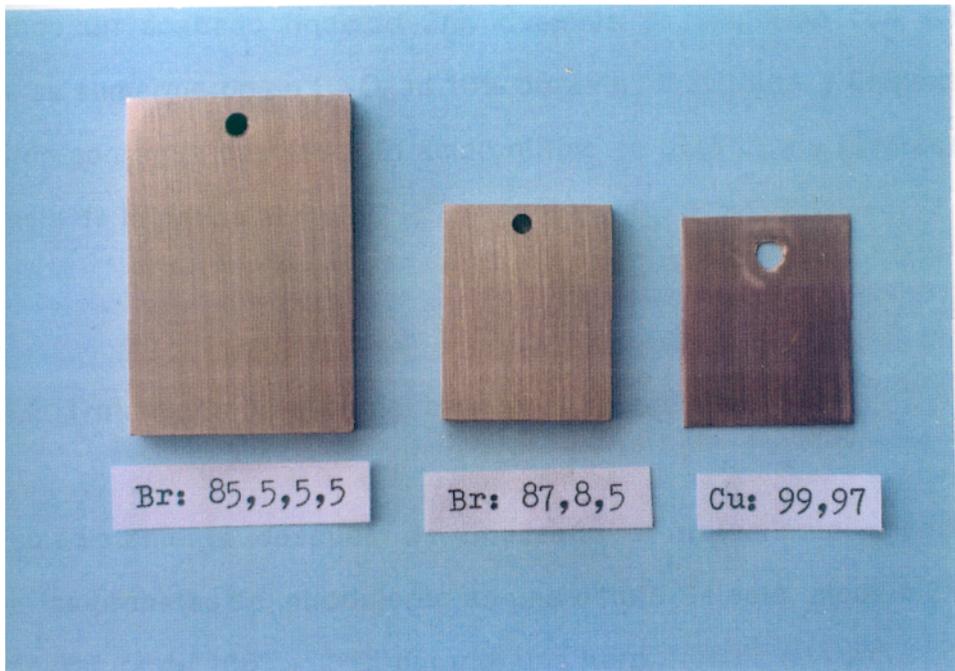


Fig. 3. Probetas de bronce y cobre utilizadas en los ensayos.

III.1.1.1. Procedimiento de patinado artificial del bronce y el cobre

III.1.1.1.1. Tratamiento superficial del bronce y el cobre

Las probetas se pulieron mecánicamente con papel esmeril, obteniendo un acabado final de 2/0, después se limpiaron con aire a presión, se sumergieron en HNO_3 al 10% durante 10 minutos, y finalmente se lavaron con agua destilada. El ácido nítrico se utilizó para favorecer la adherencia de la pátina al metal.

III.1.1.1.2. Tratamiento térmico del bronce y el cobre

Inmediatamente después de finalizado el tratamiento superficial anterior, las probetas se introdujeron en una estufa Selecta, modelo 210, a una temperatura de $160^\circ \pm 2^\circ\text{C}$, durante una hora.

III.1.1.1.3. Tratamiento químico del bronce y el cobre

Acto seguido al tratamiento térmico, las probetas se sometieron a un tratamiento químico con sulfuro potásico, mantenido a 70°C . Se sumergieron en 500 ml de las disoluciones:

- 1) sulfuro potásico al 0,01% (volumen), durante tres minutos,
- 2) sulfuro potásico al 10% (volumen) durante tres minutos.

Las probetas se extrajeron de las disoluciones, se lavaron con agua destilada y se secaron con aire a presión.

Se eligieron estas dos concentraciones de K_2S , debido a que el 10% es la concentración normalmente utilizada en el patinado de objetos de bronce y el 0,01% con el objeto de comparar los resultados.

III.2. CONTAMINANTES ENSAYADOS

Se obtuvieron ambientes agresivos en falsos desecadores de 2,4 litros de volumen, como el que se muestra en la figura 4, en cuyo interior se consiguió una humedad relativa del 95-100%, introduciendo 350 ml de agua destilada en el fondo del recipiente.

La temperatura en todos los ensayos fue de 30°C. A tal efecto, los desecadores se introdujeron en un baño de agua termostatzado.

III.2.1. Contaminación con NaCl

Se estudiaron cinco niveles de contaminación con NaCl: 0,1; 1; 5; 10 y 20 mg/m²·día; dicha contaminación se depositó tres veces por semana durante los 30 días que duró el ensayo.

La cantidad necesaria de NaCl se dispuso con una pipeta sobre la probeta y se distribuyó uniformemente mediante una varilla de vidrio, sin rozar la superficie metálica.

El NaCl necesario para obtener las concentraciones se disolvió en 50 ml de agua destilada y 200 ml de alcohol metílico. Este último se utilizó para favorecer la evaporación del disolvente, acelerando este fenómeno con una suave corriente de aire caliente indirecta sobre las probetas. Una

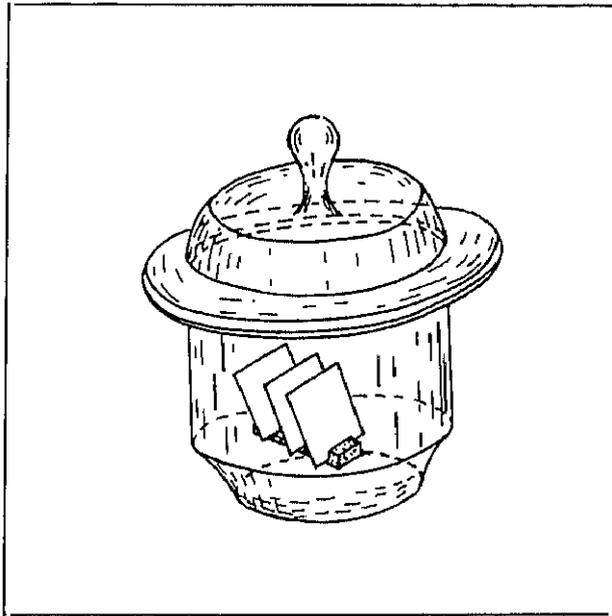


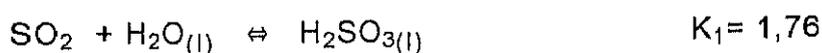
Fig. 4. Esquema de un recipiente, "falso desecador", donde se llevaron a cabo los ensayos de exposición del material a un ambiente determinado.

vez seca la superficie, las probetas se introdujeron en el desecador y en el baño termostatzado.

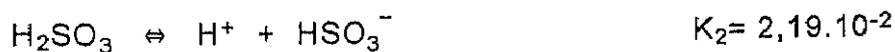
III.2.2. Contaminación por SO₂

La contaminación de SO₂ se obtuvo sustituyendo los 350 ml de agua destilada del fondo del desecador por una disolución que contenía 50 ml de bifosfato potásico 0,2M y 16,78 g/ml de sulfito sódico (52), añadiendo determinada cantidad de NaOH 0,2M según el pH perseguido (72) y agregando agua destilada hasta conseguir un volumen de 200 ml. A partir de estas concentraciones, se dispuso de 350 ml de esta disolución que se introdujo en el fondo del desecador.

Debido a que el SO₂ es un gas parcialmente soluble en agua, se forma ácido sulfuroso:



Si se consideran las constantes de disociación del ácido sulfuroso:



Se deduce de estos equilibrios que la presión parcial de vapor del dióxido de azufre, P_{SO₂}, es la dada por la ecuación [1]:

$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]}{P_{\text{SO}_2}}; \quad k_2 = \frac{[\text{H}][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}; \quad K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]}$$

$$\text{Total SO}_3^{2-} = [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}]$$

$$\text{Total SO}_3^{2-} = [\text{H}_2\text{SO}_3] + \frac{K_2[\text{H}_2\text{SO}_3]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_3[\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}^+]}$$

$$\text{Total SO}_3^{2-} = [\text{H}_2\text{SO}_3] \cdot \left(1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} + \frac{K_3 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2} \right)$$

$$\text{Total SO}_3^{2-} = K_1 \cdot P_{\text{SO}_2} \cdot \left(1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} + \frac{K_3 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2} \right)$$

$$P_{\text{SO}_2} = \frac{\text{Total SO}_3^{2-}}{K_1} \cdot \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_2[\text{H}^+] + K_3 \cdot K_2} \quad [1]$$

Así, dependiendo del pH y usando la ecuación [1], es posible obtener una determinada cantidad de vapor de SO₂ en volumen por millón (vpm). Los vpm se convierten en partes por millón a través de la relación:

$$1 \text{ vpm de SO}_2 = 2,21 \text{ ppm de SO}_2.$$

Para mantener constante la concentración de SO₂, la atmósfera del desecador y la disolución se cambiaron una vez por semana durante los 30 días que duró el ensayo.

La Tabla XI muestra los niveles de contaminación de SO₂ estudiados y los pH correspondientes para obtenerlos.

Tabla XI. Contaminación de SO₂ estudiada y pH correspondiente.

Concentración de SO ₂ , ppm											
0,02	0,04	0,07	0,10	0,23	0,51	1,07	2,13	4,07	7,30	12,68	35,39
Valor del pH correspondiente											
8,2	8,0	7,9	7,8	7,6	7,4	7,2	7,0	6,8	6,6	6,4	6,0

III.2.3. Contaminación por vapor de los ácidos acético y fórmico

Se estudiaron tres niveles de contaminación por vapor de los ácidos acético (25, 83 y 225 ppm) y fórmico (75, 175 y 314 ppm).

Para conocer la concentración del vapor de los dos ácidos ensayados, en equilibrio con su disolución acuosa, se admitió que se cumple la Ley de Raoult ⁽⁶⁷⁾. Así, la presión de vapor del ácido acético o fórmico diluidos, P, es proporcional a la fracción molar, X:

$$P = X \cdot P_o \quad [2]$$

donde P_o es la presión de vapor del ácido acético o fórmico puros.

Por otra parte, las partes por millón (ppm) de los ácidos acético o fórmico, se pueden escribir como:

$$\text{ppm} = \frac{P}{760} \cdot P_m \cdot 10^6 = 45,37 \cdot P \cdot P_m \quad [3]$$

donde P_m es el peso molecular del ácido acético o fórmico, y 29 es, aproximadamente, el peso molecular del aire.

Si G es el número de gramos de ácido acético o fórmico en 1000 ml de la disolución acuosa, la fracción molar, χ , se puede escribir:

$$\chi = \frac{G/P_m}{1000/18} = 1,8 \cdot 10^{-2} G/P_m \quad [4]$$

Considerando las ecuaciones [2], [3] y [4], se puede escribir:

$$\text{ppm} = 45,37 \cdot \chi \cdot P_o \cdot P_m \quad [5]$$

por tanto, sustituyendo χ por su valor ($1,8 \cdot 10^{-2} G/P_m$), se tiene:

$$G = 1,224 \text{ ppm}/P_o \quad [6]$$

La ecuación [6], relaciona la concentración en g/l de un compuesto volátil en solución acuosa, con la concentración en ppm de dicho compuesto en fase de vapor.

El valor de la presión de vapor, P_0 , se obtuvo de la bibliografía (67), utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron ($\log P_0 = -a/T+b$), el logaritmo de la presión de vapor es función del inverso de la temperatura absoluta. La figura 5 permite obtener el valor P_0 para cada temperatura.

La concentración del vapor de los ácidos acético y fórmico, se obtuvo sustituyendo los 350 ml de agua destilada del fondo del desecador por una disolución que contenía la cantidad adecuada de ácido acético glacial (Merck) o ácido fórmico del 85% (Merck), de acuerdo con la ecuación [6]. Para conseguir una concentración constante del vapor de los ácidos, la atmósfera del desecador y la disolución se cambiaron una vez por semana durante los 30 días que duró el ensayo.

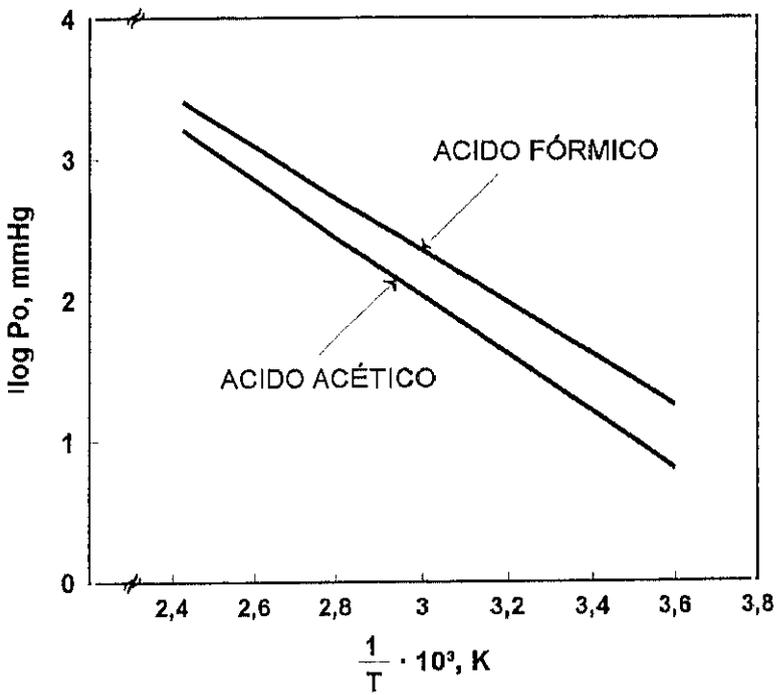


Fig. 5. Dependencia de la presión de vapor del inverso de la temperatura absoluta de los ácidos acético y fórmico.

III.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS

III.3.1. Ensayos gravimétricos

Los ensayos gravimétricos se basan en determinar la pérdida de peso sufrida por un material metálico al someterlo durante un plazo de tiempo determinado a la acción de un medio. Estos resultados suministran la velocidad media de corrosión durante el tiempo que dura el experimento. La sensibilidad de la balanza utilizada (Mettler, modelo AJ150) es de 10^{-4} gramos.

Para realizar las medidas de pérdida de peso, las probetas se pesaron al comienzo y final del ensayo, una vez eliminados los productos de corrosión. El decapado se realizó con ácido sulfúrico al 10% (volumen) durante 10 minutos a temperatura ambiente, de acuerdo con la norma ASTM G1-88 ⁽⁵¹⁾. Pasado este tiempo, las probetas se enjuagaron con agua del grifo y se cepillaron suavemente. Con un trapo de algodón se secaron, y acto seguido se frotaron con un algodón embebido en acetona con el fin de eliminar posibles restos de humedad y acelerar el secado de las mismas. Los ensayos se realizaron por triplicado.

Mediante la ecuación [7], se transformó la pérdida de peso en velocidad de corrosión, expresada como $\text{mg}/\text{dm}^2\cdot\text{día}$ (mdd):

$$mdd = \frac{2,4 \cdot 10^6 \cdot \Delta p}{A \cdot t} \quad [7]$$

donde Δp es la pérdida de peso en gramos; A, es el área de la probeta en cm^2 ; t, es tiempo de exposición en horas y $2,4 \cdot 10^6$ representa una constante, según la norma ASTM G1-88 (51).

III.3.2. Ensayos electroquímicos

En general, cuando un metal se expone a la acción de la contaminación, se recubre de productos de corrosión. Su identificación y determinación se pueden llevar a cabo con técnicas electroquímicas. Así, la *voltametría* es un método potenciodinámico que se basa en la imposición de un barrido de potencial al electrodo y la medida de la intensidad de corriente resultante a cada potencial aplicado. Esta técnica es muy útil para estudiar los productos de la reacción sobre el electrodo. El análisis se realiza a través de las curvas potencial-intensidad de corriente, donde aparecen máximos de corriente, llamados *pícos*, en la zona de potencial donde tiene lugar el proceso de oxidación y/o reducción del electrodo.

Resulta también interesante la determinación cuantitativa del espesor de la capa de los productos de corrosión a través de *técnicas galvanostáticas*, que consisten en la aplicación de una intensidad de corriente constante al electrodo y determinar el potencial del mismo con el tiempo. Inicialmente, el potencial cambia muy poco en el transcurso del proceso de electrodo, pero posteriormente, desciende bruscamente debido

a que se ha reducido la especie electroactiva existente sobre el electrodo. El tiempo necesario para alcanzar el salto de potencial se denomina *tiempo de transición*, con este dato y aplicando la ecuación [8], que supone conocer la densidad, ρ , de la especie química reducida, se puede calcular el espesor de la película formada sobre el electrodo objeto de estudio (20):

$$e = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot A \cdot F \cdot \rho} \quad [8]$$

En la ecuación [8], I , es la intensidad en amperios; t , es el tiempo en que se reduce la especie química expresado en segundos; M , el peso molecular de la especie química en gramos; n , es el número de valencia; A , el área de la probeta en cm^2 ; F , la constante de Faraday, 96500 culombios; y ρ , la densidad de la especie química en g/cm^3 .

En cuanto a la información existente sobre los procesos de oxidación y/o reducción del cobre, es abundante en medio alcalino (9, 26, 43), en medio neutro (64) y en medio ácido (46). Sin embargo, no se dispone de información sobre la reducción catódica de los compuestos formados sobre el bronce. Por este motivo, y para comparar los resultados obtenidos con bronce, se realizaron paralelamente ensayos con cobre en condiciones experimentales idénticas. Asimismo, y para facilitar la interpretación de los ensayos electroquímicos, en estos sólo se utilizó la aleación ternaria del bronce A.

III.3.2.1. Reducción catódica de la pátina formada sobre bronce y cobre

Para la realización de los ensayos electroquímicos se utilizó como electrólito acetato de sodio 0,1 M. La elección de este electrólito inerte es debida a que su pH es poco básico, próximo a 8, y a que la solubilidad de los diferentes compuestos del cobre, óxidos e hidróxidos, es mínima (4, 39, 66).

La célula de ensayo se desaireó haciendo pasar nitrógeno de elevada pureza durante una hora, previa a la puesta en marcha de los experimentos de reducción catódica. El electrodo de trabajo tenía una superficie de 1 cm², el resto de la probeta se cubrió con una cinta protectora de la marca 3M, modelo Scotchrap. Para la conexión eléctrica de la probeta se utilizó un alambre de acero inoxidable AISI 316 L.

Se realizaron curvas de reducción catódica y galvanostáticas, utilizando un potencióstato-galvanostato de la marca Solartron Schlumberger, modelo 1286, conectado a un ploter Hewlett Packard, modelo 7440 A, en la configuración clásica de tres electrodos: (a) el electrodo de trabajo fue el cobre o el bronce objeto de estudio, (b) el contraelectrodo fue un alambre de acero inoxidable AISI 316 L, con una superficie mayor que la del electrodo de trabajo, y (c) como referencia se utilizó un electrodo saturado de calomelanos (ESC). La figura 6 muestra una fotografía del dispositivo experimental utilizado.

En las curvas de reducción catódica, las velocidades de barrido de potencial, ν , fueron: 0,44; 1; 5; 10 y 25 mV·s⁻¹, y se partió del potencial en

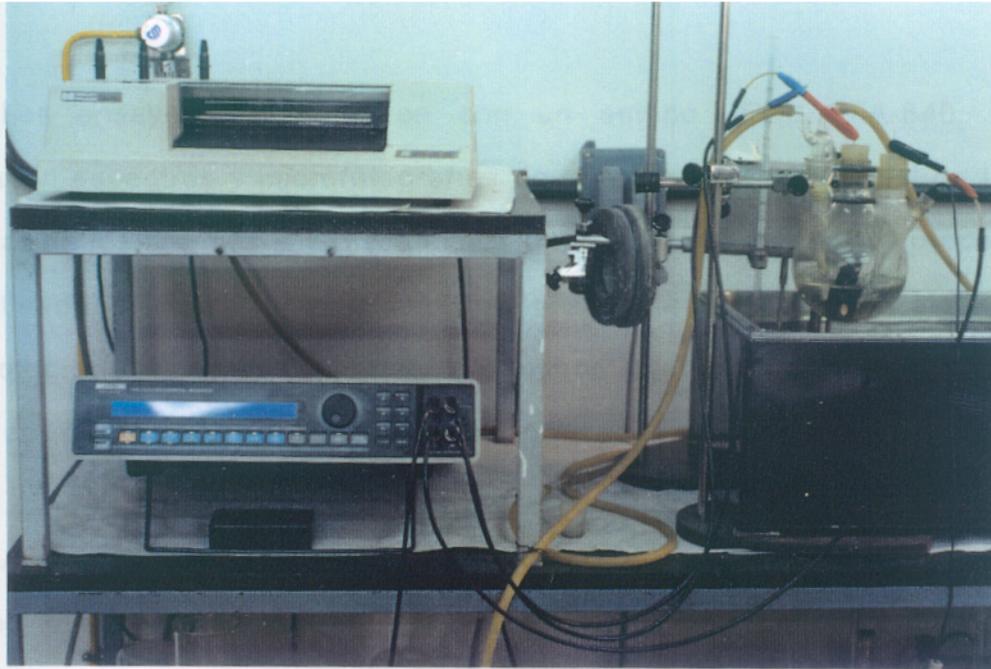


Fig. 6. Dispositivo experimental utilizado en los ensayos electroquímicos. Potenciostato-galvanostato Solartron Schlumberger, modelo 1286. Ploter Hewlett Packard, modelo 7440 A, y célula electroquímica.

circuito abierto alcanzado por la probeta después de una hora de inmersión en el electrólito. La temperatura se mantuvo a 30°C.

III.3.3. Microscopía electrónica de barrido

Los ensayos se realizaron con un equipo JEOL JXA-840, se obtuvieron espectros y microfotografías de la topografía superficial de las probetas de los bronce A y B sometidas a las distintas etapas del proceso de patinado artificial, y asimismo, se realizaron espectros y algunas microfotografías de las probetas de ambos bronce después de ser sometidas al efecto de la contaminación, patinadas y sin patinar.

Ante la dificultad de determinar el plomo en presencia de azufre, se tuvieron que realizar mapas a través de *dispersión de longitudes de onda*, con el mismo equipo, detectando la línea $L\alpha_1$ para el plomo, con un cristal de LiF. También se utilizó esta técnica para detectar la línea $L\alpha_1$ del estaño, usando el cristal PET.

III.3.4. Análisis químico

Por absorción atómica se determinó:

- a) Los cationes existentes después de las distintas etapas del proceso de patinado.

- b) Los cationes existentes en la disolución de acetato sódico 0,1 M, después de reducir catódicamente las probetas de bronce patinadas.

III.3.5. Análisis metalográfico

Se realizaron metalografías en probetas de bronce sometidas a distintas etapas del proceso de patinado y en presencia de contaminación.

III.3.6. Otros análisis

Con la finalidad de aumentar la comprensión de los fenómenos observados con los métodos gravimétricos y electroquímicos, se recurrió a las técnicas de:

- difracción de rayos X (DRX),
- espectroscopía de infrarrojos (EIR).

Comprobando así los productos de corrosión desarrollados sobre las probetas de los bronce A y B, con y sin pátina.

IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES

IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES

IV.1. PATINADO ARTIFICIAL DEL COBRE Y EL BRONCE

La figura 7 muestra una probeta del bronce A patinada con sulfuro potásico al 0,01%. Se observa la formación de una pátina muy delgada de color amarillo anaranjado, semitraslúcida.

La figura 8 muestra dos probetas de los bronce A y B patinadas con sulfuro potásico al 10%, se observa la formación de una capa de pátina consistente, adherente y homogénea en toda la superficie, de color muy negro, mate, opaco y de aspecto aterciopelado.

En la figura 9 puede verse la estructura de la pátina de una probeta del bronce B, obtenida por inmersión en K_2S al 10%. La fotografía se obtuvo con microscopio electrónico de barrido a 4000 aumentos.

La figura 10 muestra un ejemplo de una metalografía de una probeta patinada con K_2S al 10%. Se observa la presencia de un estrato gris que presenta bastante uniformidad. El espesor de la pátina oscila entre 2 y 6 micrómetros.

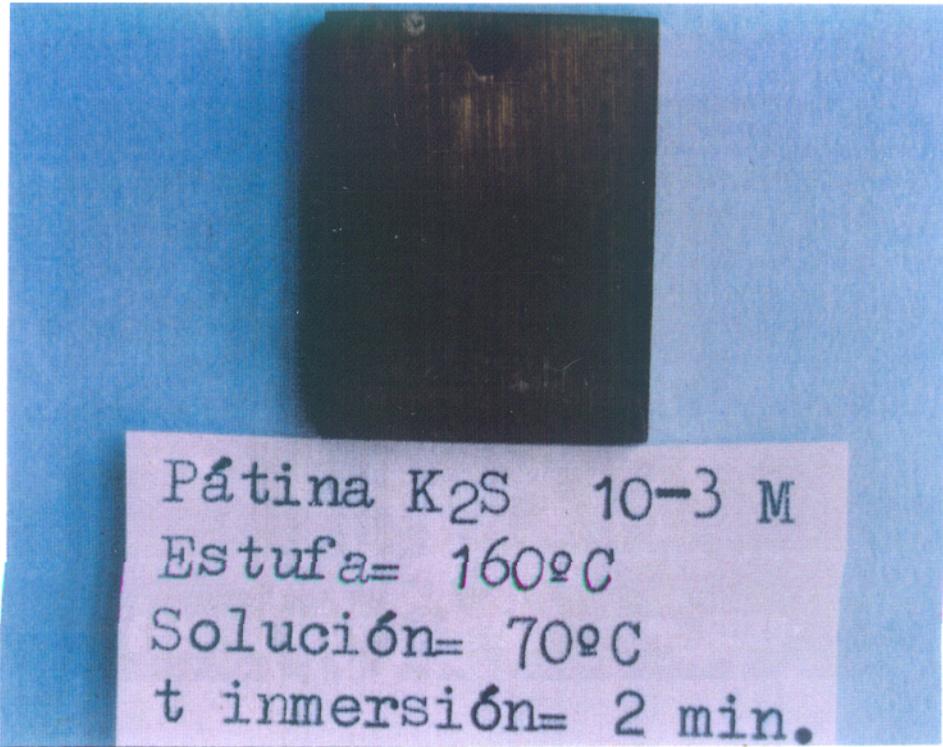


Fig. 7. Probeta del bronce A patinada con sulfuro potásico al 0,01%.

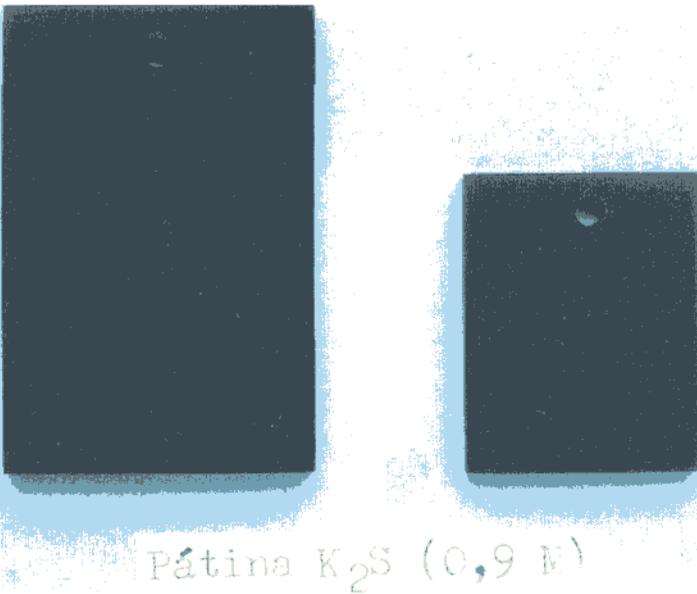


Fig. 8. Probetas del bronce A y B patinadas con sulfuro potásico al 10%.



Fig. 9. Microfotografía realizada con MEB (x4000). Se aprecia la estructura de la pátina obtenida con sulfuro potásico al 10%, sobre el bronce B.

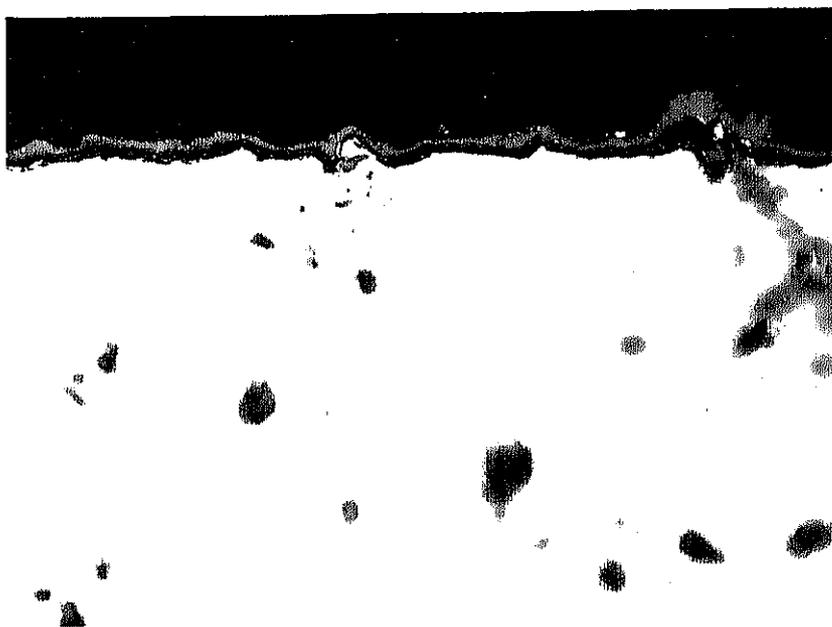


Fig. 10. Metalografía de una probeta patinada con sulfuro potásico al 10%.

IV.2. ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS

La Tabla XII muestra la velocidad de corrosión obtenida por pérdida de peso, de los bronce A y B con y sin pátina, en presencia de vapor de ácido acético. La velocidad de corrosión del bronce A patinado es mayor que en ausencia de pátina. Por el contrario, en el bronce B patinado se observa menor velocidad de corrosión.

Tabla XII. Velocidad de corrosión (mdd) de los bronce A y B, con y sin pátina, en presencia de vapor de ácido acético.

Vapor de ácido acético, ppm	Velocidad de corrosión, mdd			
	Bronce A		Bronce B	
	Sin pátina	Con pátina	Sin pátina	Con pátina
25	8,10	23,00	2,74	2,06
83	27,34	53,62	10,07	6,42
225	36,53	82,02	13,40	8,09

La Tabla XIII incluye los resultados sobre el efecto del vapor del ácido fórmico en la velocidad de corrosión de los bronce A y B, determinada por pérdida de peso, en presencia y ausencia de pátina. De nuevo, se observa que en el bronce B patinado, la velocidad de corrosión es menor. Tal efecto no se manifiesta en el bronce A.

Tabla XIII. Velocidad de corrosión (mdd) de los bronce A y B, con y sin pátina, en presencia de vapor de ácido fórmico.

Vapor de ácido fórmico, ppm	Velocidad de corrosión, mdd			
	Bronce A		Bronce B	
	Sin pátina	Con pátina	Sin pátina	Con pátina
50	10,90	45,20	0,02	1,00
157	15,01	71,29	3,70	1,50
314	34,19	76,98	5,64	1,79

La figura 11 muestra la velocidad de corrosión de los bronce A y B con y sin pátina, contaminados con cloruro de sodio. En ambos casos, la pérdida de peso es mayor en el bronce patinado que en el bronce sin patinar.

Las figuras 12 y 13 muestran la velocidad de corrosión de los bronce A y B con y sin pátina, respectivamente, en presencia de dióxido de azufre. Al contrario que en el bronce A, en el bronce B patinado la pérdida de peso es menor que sin patinar.

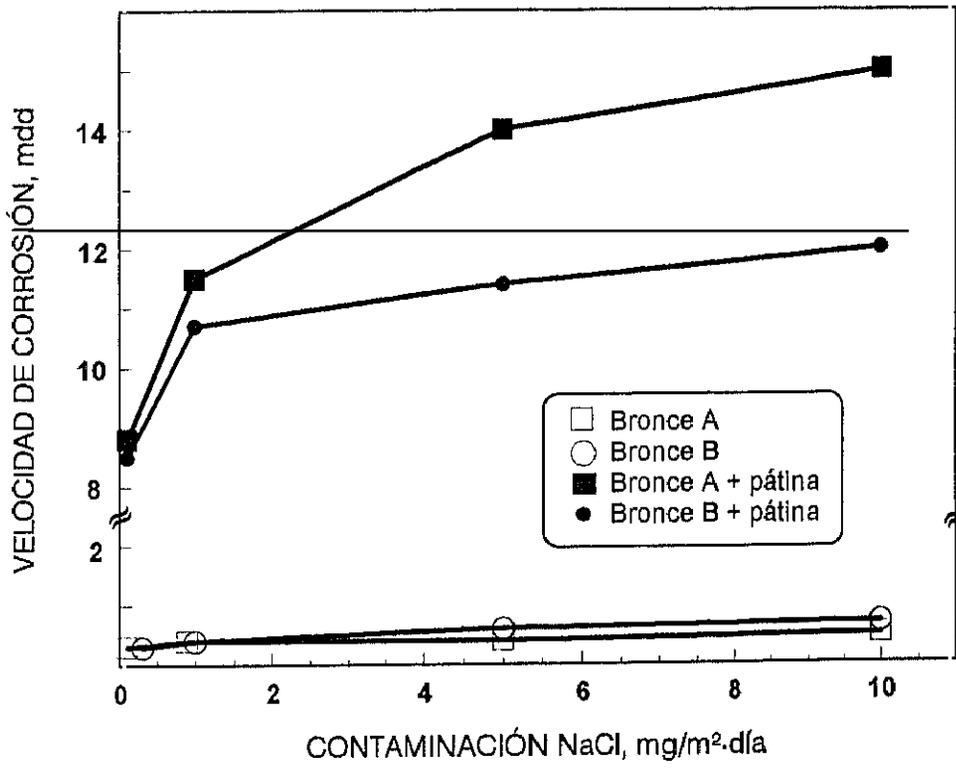


Fig. 11. Velocidad de corrosión frente a la concentración de NaCl, de los bronce A y B con y sin pátina.

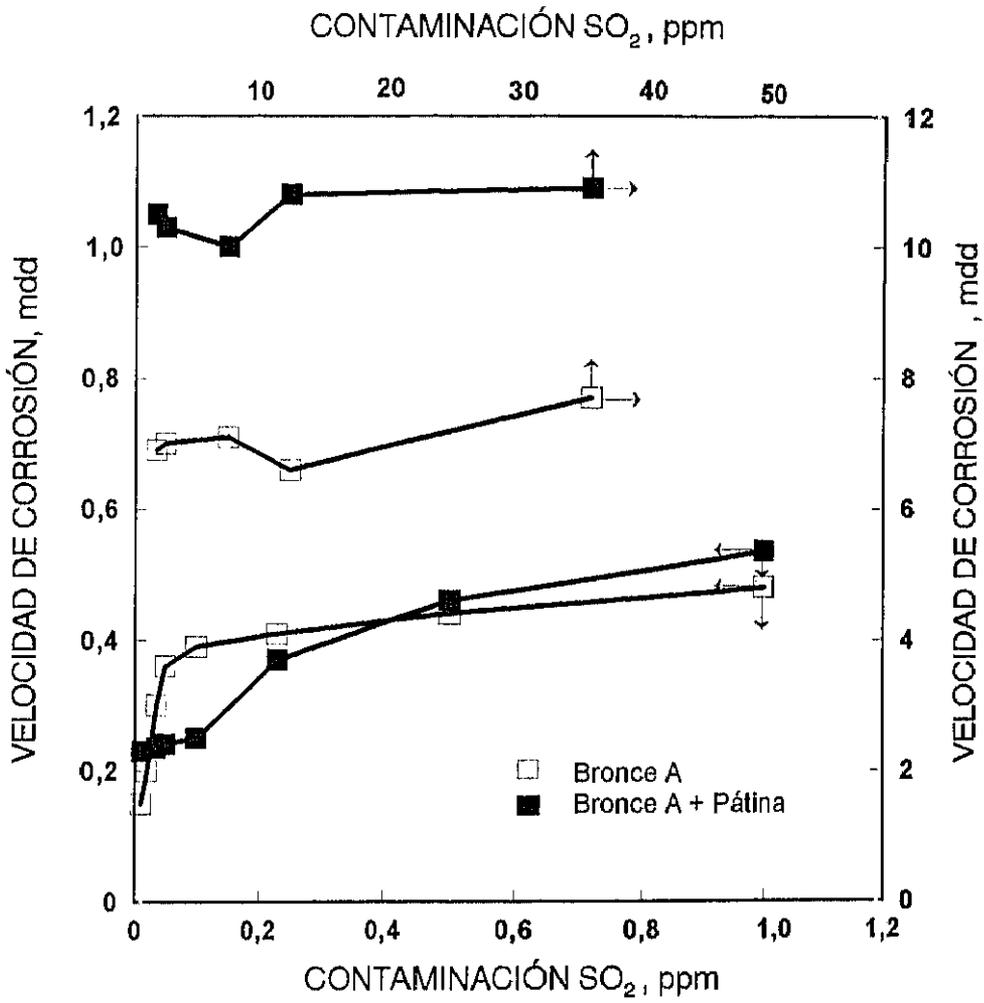


Fig. 12. Velocidad de corrosión del bronce A, con y sin pátina, frente al contenido de SO_2 .

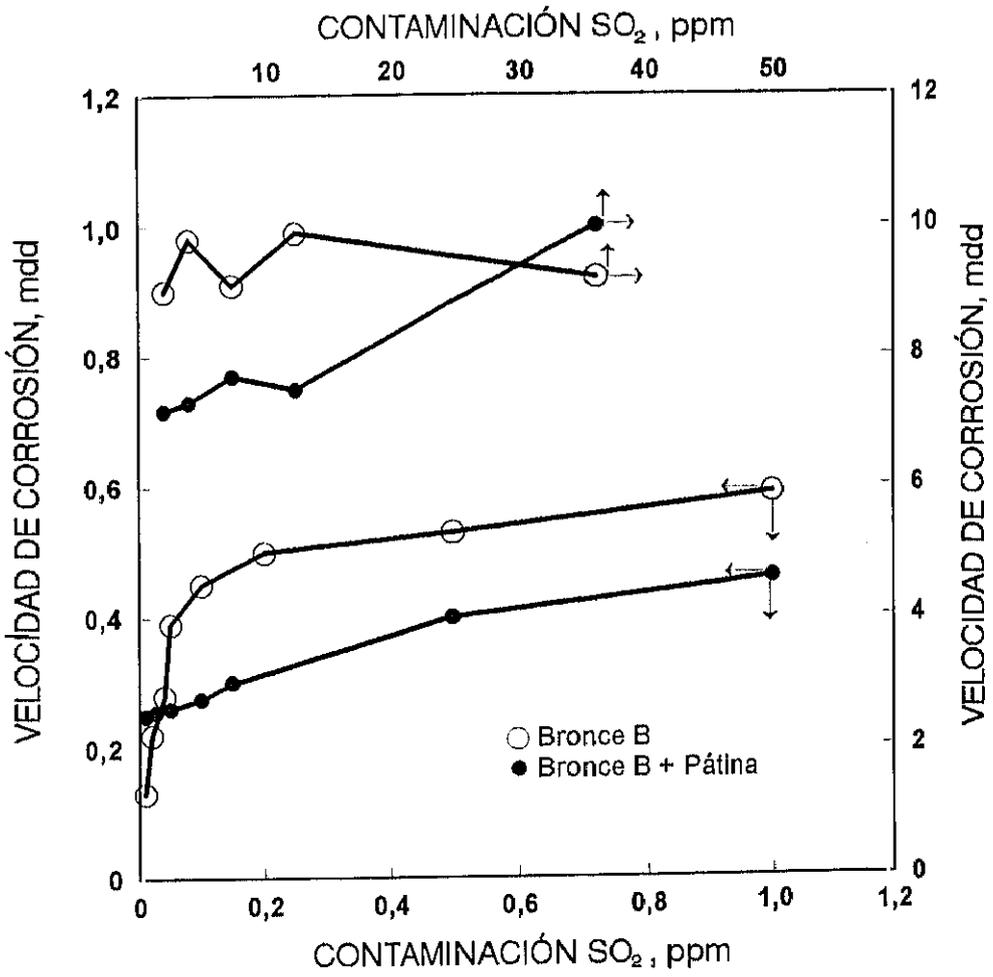


Fig. 13. Velocidad de corrosión del bronce B, con y sin pátina, frente al contenido de SO₂.

IV.3. REDUCCIÓN CATÓDICA DE LA PÁTINA FORMADA SOBRE EL BRONCE Y EL COBRE

La figura 14 muestra un voltamograma típico de una probeta del bronce A pulida mecánicamente, obtenido a una velocidad de barrido de potencial, ν , de 25 mV/s, utilizando como electrólito una disolución de acetato de sodio 0,1 M, desaireada con nitrógeno durante una hora.

La figura 15 muestra las curvas de reducción del cobre recién pulido, realizadas a distintas velocidades de barrido de potencial.

La figura 16 muestra las curvas de reducción del cobre sometido al tratamiento térmico en estufa a 160°C, durante una hora.

La figura 17 muestra los perfiles potenciodinámicos, potencial-densidad de corriente, del bronce A sumergido en HNO₃ al 10% durante 10 minutos y temperatura ambiente.

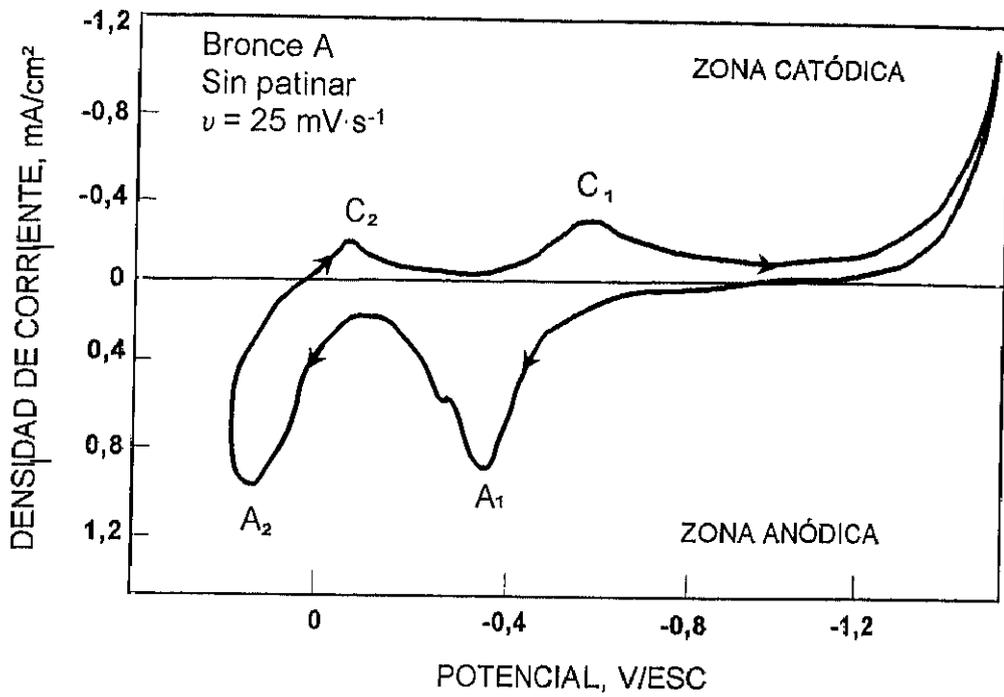


Fig. 14. Voltamograma típico de una probeta del bronce A pulida mecánicamente. El electrólito utilizado fue acetato de sodio 0,1M.

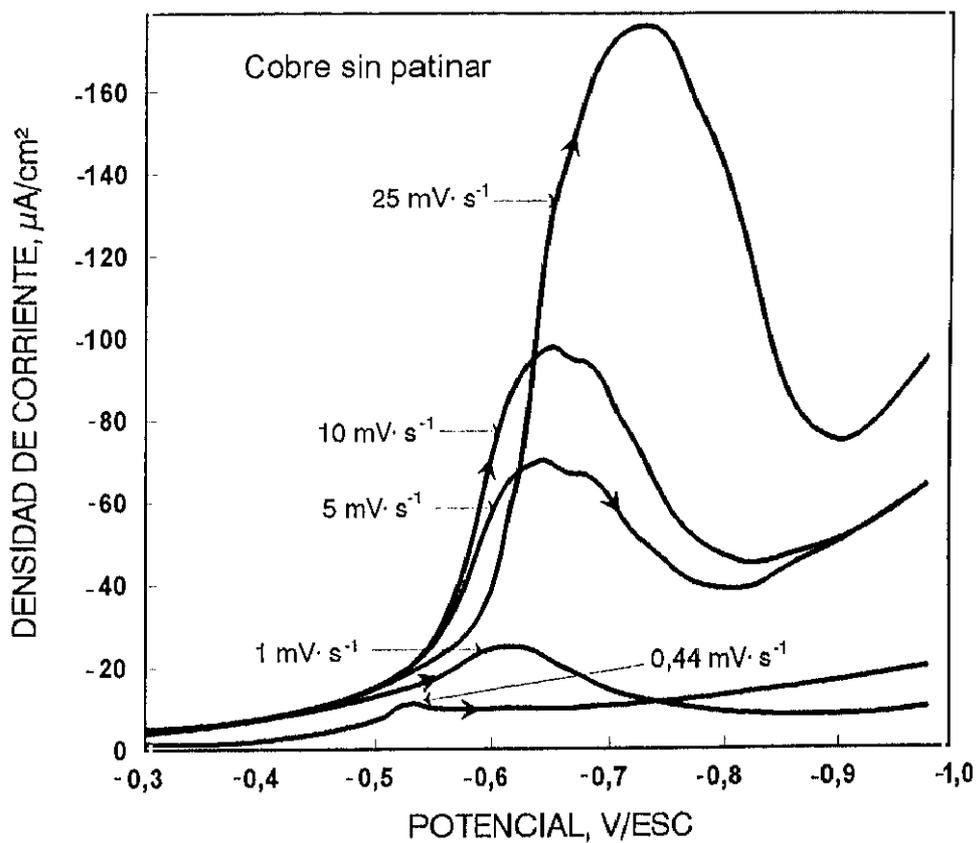


Fig. 15. Curvas de reducción, potencial-densidad de corriente, de probetas de cobre recién pulido.

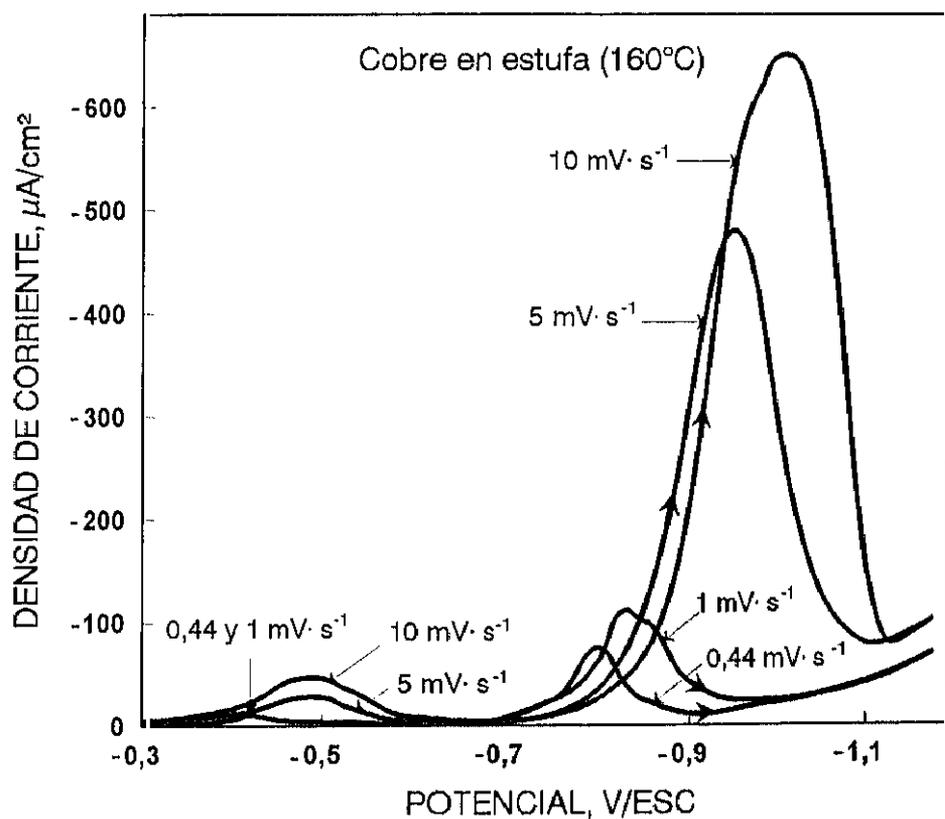


Fig. 16. Curvas de reducción catódica, potencial-densidad de corriente, del cobre sumergido en HNO_3 al 10% durante 10 min, y posteriormente sometido a tratamiento térmico en estufa a 160°C.



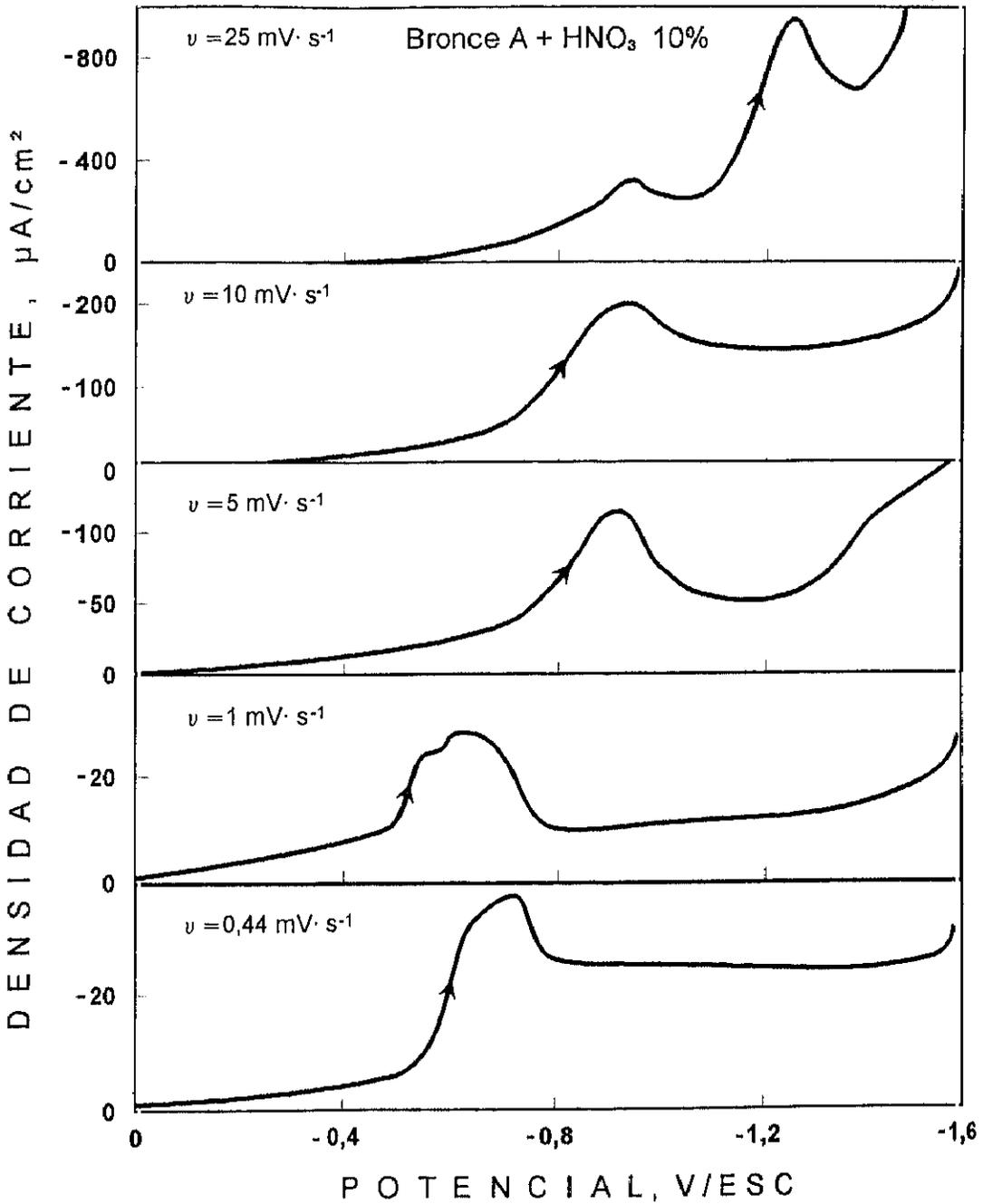


Fig. 17. Curvas de reducción, potencial-densidad de corriente, del bronce A pulido mecánicamente, y posteriormente sumergido en HNO_3 al 10%.

Las curvas de reducción, potencial-densidad de corriente, obtenidas con el bronce A, sumergido en HNO_3 al 10% durante 10 minutos y posterior tratamiento térmico en estufa a 160°C durante una hora, se incluyen en la figura 18. El color que presentaban las probetas era amarillo anaranjado.

En la figura 19 se pueden ver las curvas de reducción catódica, potencial-densidad de corriente, de probetas del bronce A sumergidas en sulfuro potásico al 0,01%. Se comprueba un comportamiento similar al que se aprecia en la figura 18. En ambos casos, el color de la superficie del bronce era amarillo anaranjado.

Las curvas potencial-tiempo para la limpieza catódica del bronce A, denotan una sólo región de reducción, figura 20, tanto para el bronce sometido a tratamiento térmico en estufa a 160°C durante una hora, como para el bronce con tratamiento térmico y posterior patinado con K_2S al 0,01%.

En la figura 21 se incluyen las curvas de reducción catódica del bronce A patinado con sulfuro potásico al 10%. El color de las probetas era negro intenso, de aspecto aterciopelado.

Las figuras 22 y 23 muestran una relación lineal entre la intensidad del pico catódico, I_{pc} , y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial, $v^{1/2}$, para probetas de cobre y del bronce A, respectivamente, sometidas a las distintas etapas de pulido mecánico, exposición en la atmósfera del laboratorio durante 7 días, inmersión en HNO_3 al 10% duran-

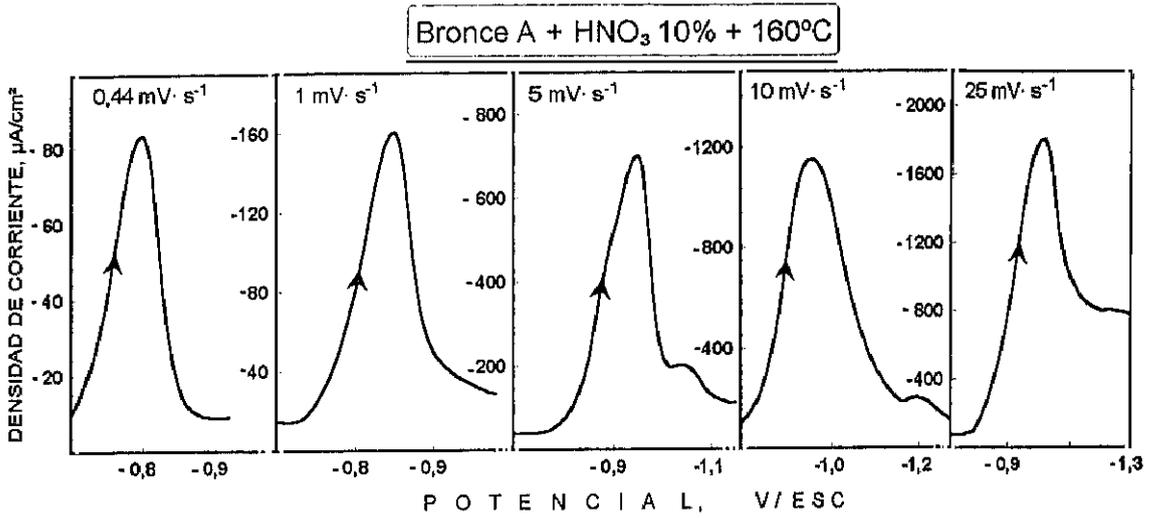


Fig. 18. Curvas de reducción, potencial-densidad de corriente, del bronce A sumergido en HNO₃ al 10% y sometido a tratamiento térmico en estufa a 160°C (condiciones experimentales idénticas a la figura 16).

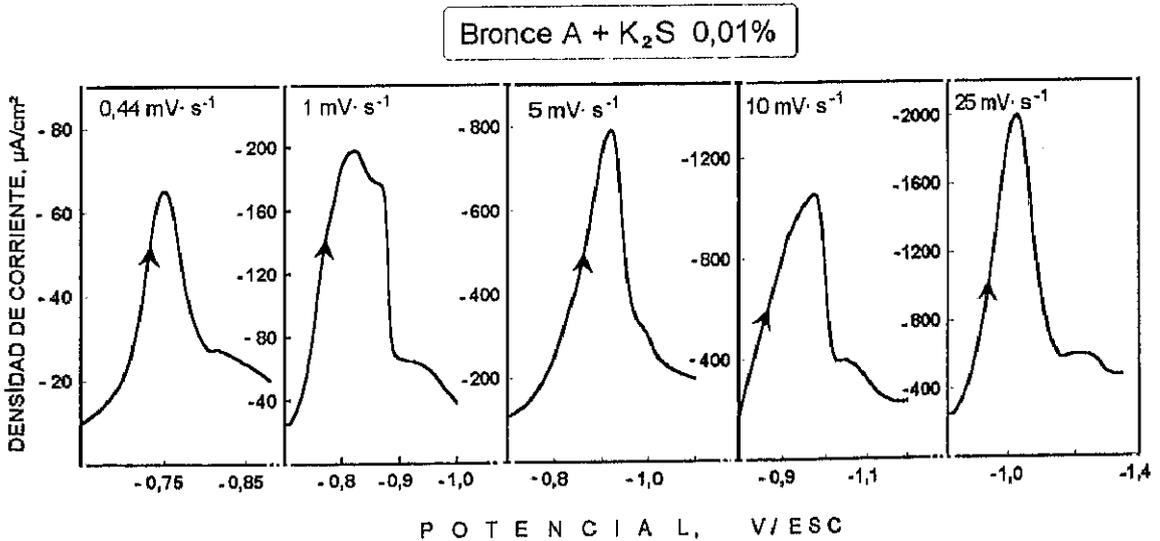


Fig. 19. Curvas de reducción, potencial-densidad de corriente, del bronce A sometido al proceso de preparación superficial y patinado en sulfuro potásico al 0,01%.

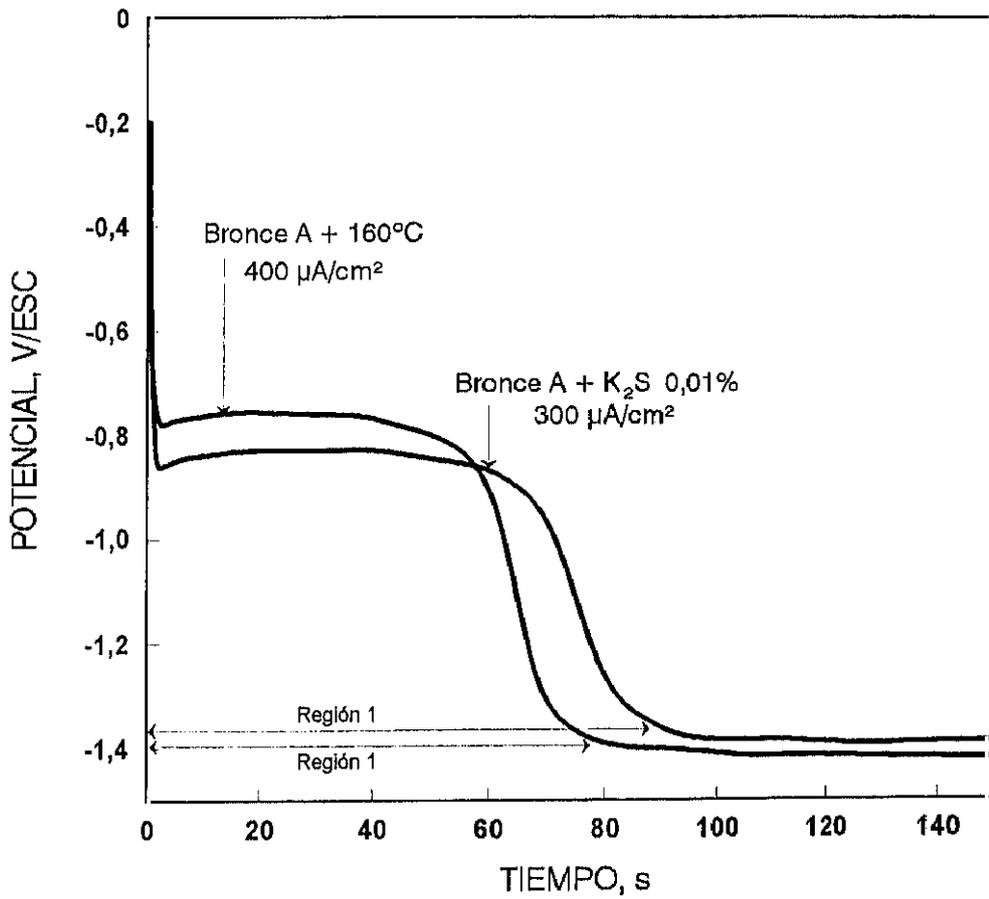


Fig. 20. Curvas de reducción, potencial-tiempo, para la limpieza catódica del bronce A.

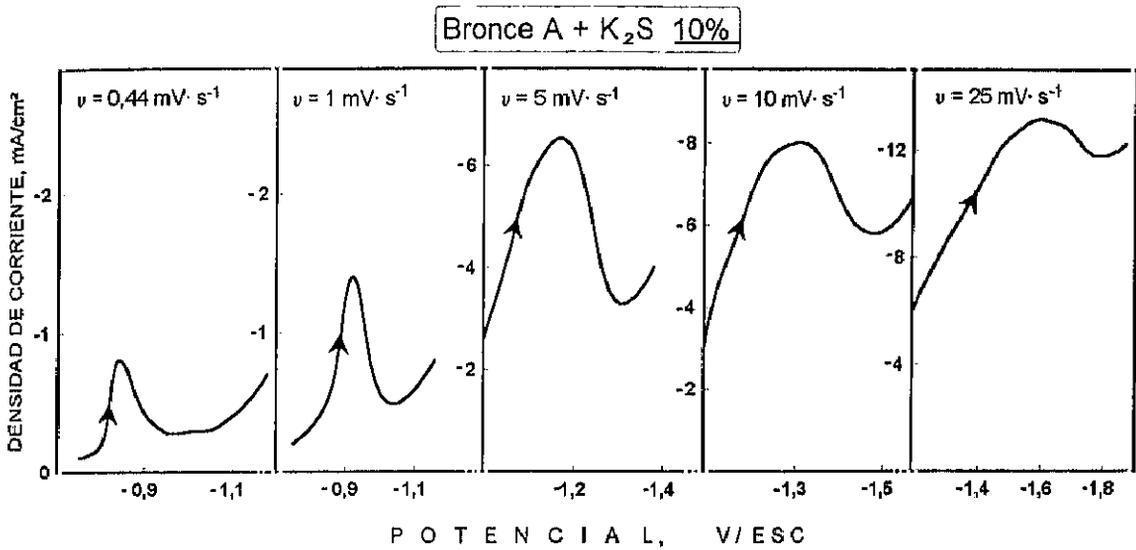


Fig. 21. Curvas de reducción catódica del bronce A sometido al proceso de preparación superficial y sumergido en sulfuro potásico al 10% (condiciones experimentales idénticas a la figura 19).

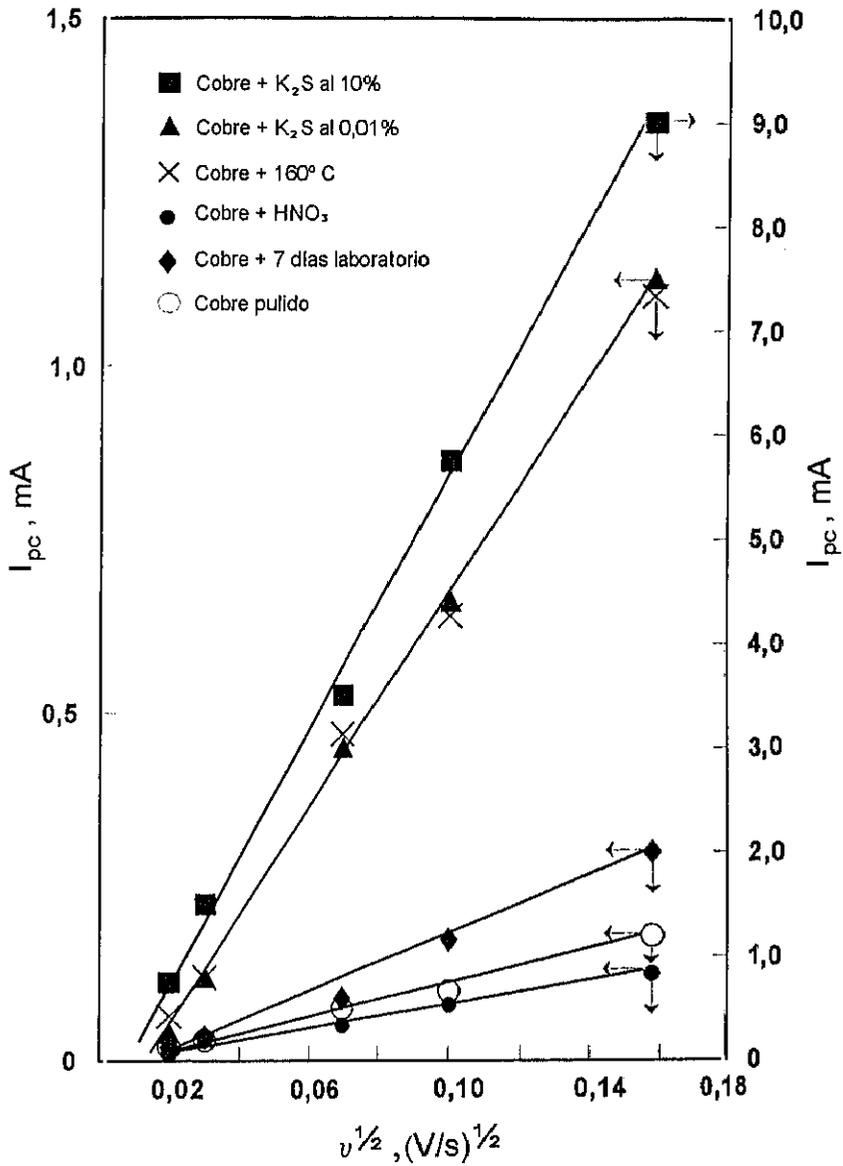


Fig. 22. Variación de la intensidad del pico catódico, I_{pc} , con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido del potencial, $v^{1/2}$, para probetas de cobre.

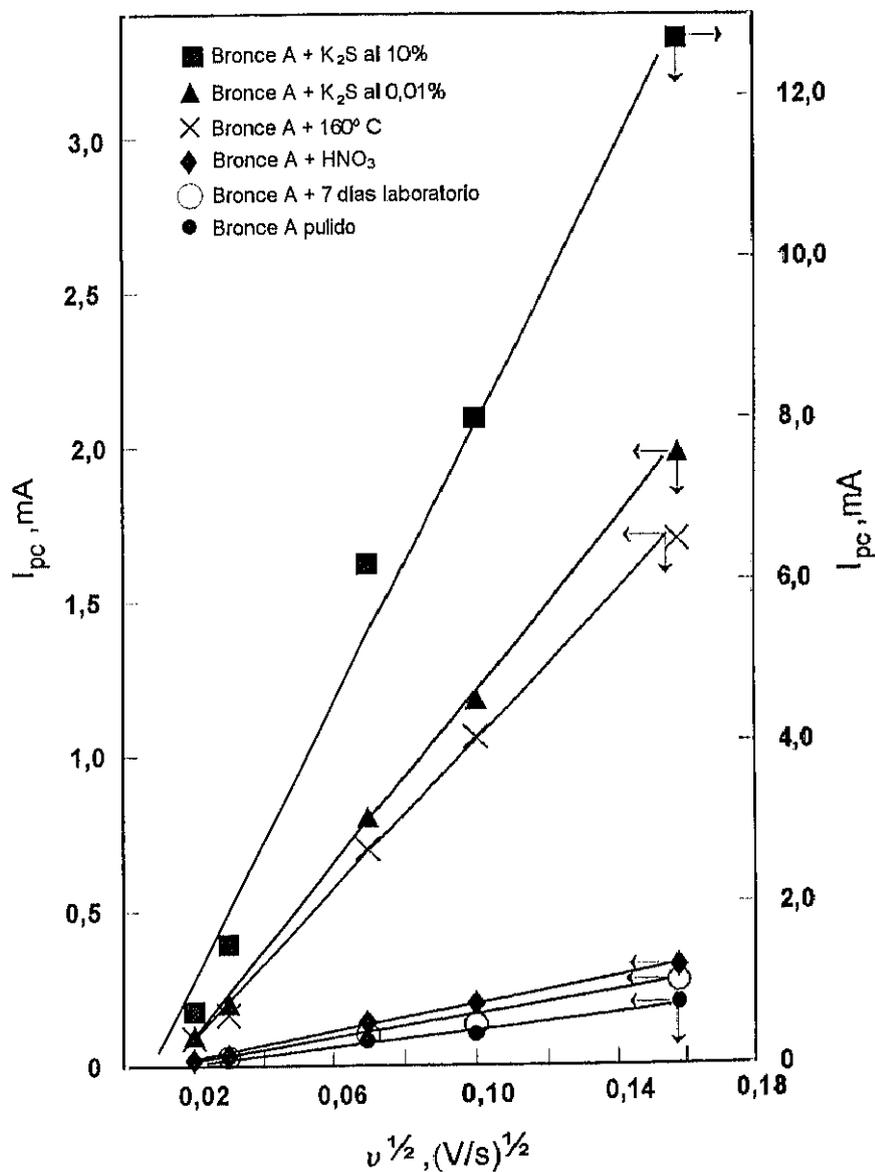


Fig. 23. Variación de la intensidad del pico catódico, I_{pc} , con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido del potencial, $v^{1/2}$, para probetas del bronce A.

te 10 minutos, tratamiento térmico en estufa a 160°C durante una hora y patinado con K_2S al 0,01 % y 10% durante tres minutos.

IV. 4. EFECTO DE LA CONTAMINACIÓN SOBRE EL BRONCE EN PRESENCIA Y AUSENCIA DE PÁTINA

La Tabla XIV muestra los compuestos químicos identificados mediante difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de infrarrojos (EIR), sobre los bronce A y B patinados, en presencia y ausencia de contaminación, después de 21 días de experimentación.

Tabla XIV. Compuestos químicos identificados mediante difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja (EIR), en bronce patinado (K₂S 10%), después de 21 días de experimentación.

Contaminación	Técnica DRX	Técnica EIR
Sin contaminar	Cu ₂ O, Cu ₂ S	
10 y 20 mg NaCl/m ² ·día	Cu ₂ O, Cu ₂ S	
0,10 y 7,30 ppm de SO ₂	Cu ₂ O, Cu ₂ S, PbO Cu ₅ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·5H ₂ O	
83 y 225 ppm de vapor de ácido acético	Cu ₂ O, Cu ₂ S, SnS ₂ , Cu(CH ₃ CO ₂) ₂ ·XH ₂ O	Cu(CH ₃ CO ₂) ₂ ·XH ₂ O
157 y 314 ppm de vapor de ácido fórmico	Cu ₂ O, Cu ₂ S	Cu ₂ O, Cu(HCO ₂) ₂

La figura 24 muestra las curvas de reducción catódica, potencial-tiempo, del bronce A en presencia y ausencia de pátina, expuesto a una atmósfera exenta de contaminación y 100% de HR. Las curvas se realizaron utilizando como electrólito una disolución 0,1M de acetato sódico desaireada con nitrógeno durante una hora, previa a la realización del ensayo de reducción catódica.

La figura 25 muestra las curvas de reducción catódica, potencial-tiempo, del bronce A contaminado con 20 mg NaCl/m²·día, en presencia y ausencia de pátina. Las curvas se realizaron con idéntico electrólito al utilizado en la figura 24. El nitrógeno se hacía pasar por el dispositivo experimental durante una hora antes de imponer la señal de intensidad. Se utilizaron probetas expuestas durante 21 días a la acción del NaCl, en una atmósfera saturada de humedad.

Las figuras 26 y 27 muestran las curvas de reducción catódica, potencial-densidad de corriente, del bronce A en presencia y ausencia de pátina, contaminado con cloruro de sodio durante 21 días.

La figura 28 muestra las curvas de reducción catódica, potencial-densidad de corriente, del bronce A sin patinar, expuesto a la acción de diferentes concentraciones de dióxido de azufre durante 21 días. Las curvas se realizaron utilizando como electrólito una disolución desaireada de acetato sódico 0,1M.

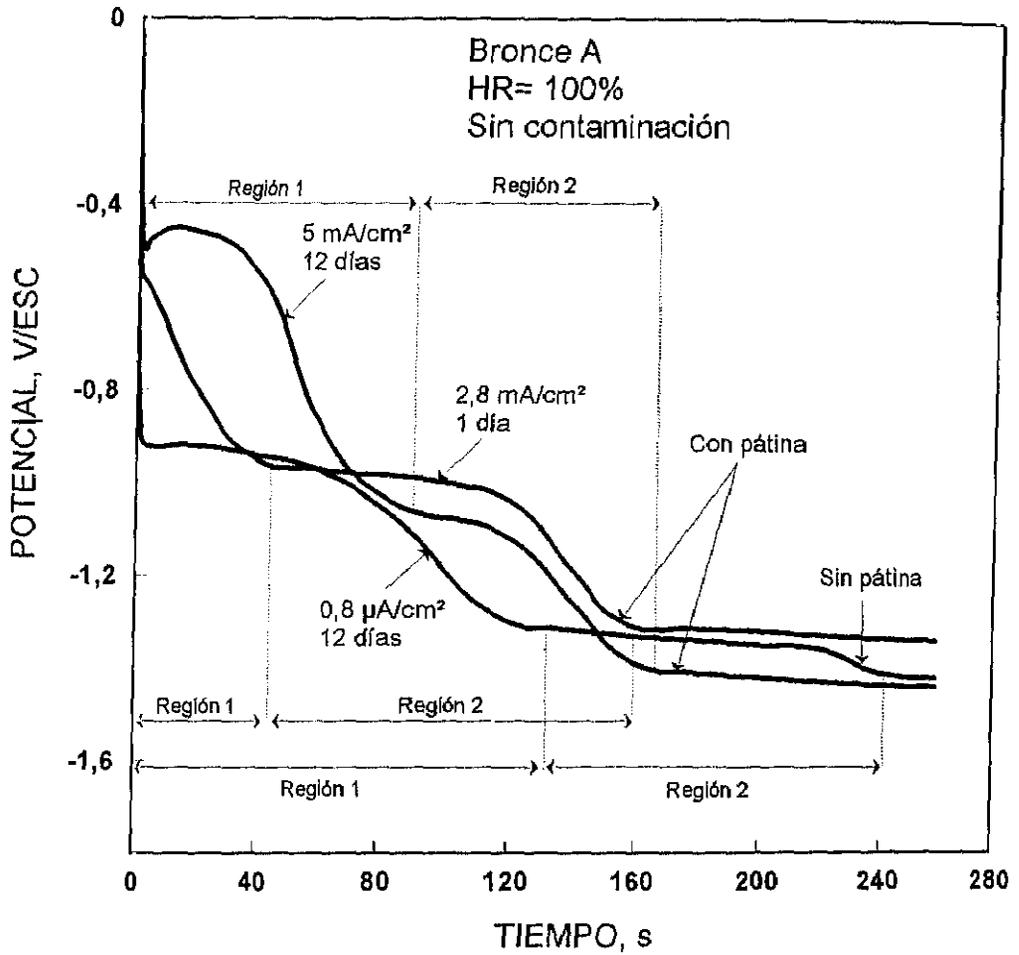


Fig. 24. Curvas de reducción catódica, potencial-tiempo, del bronce con y sin pátina, sin contaminar.

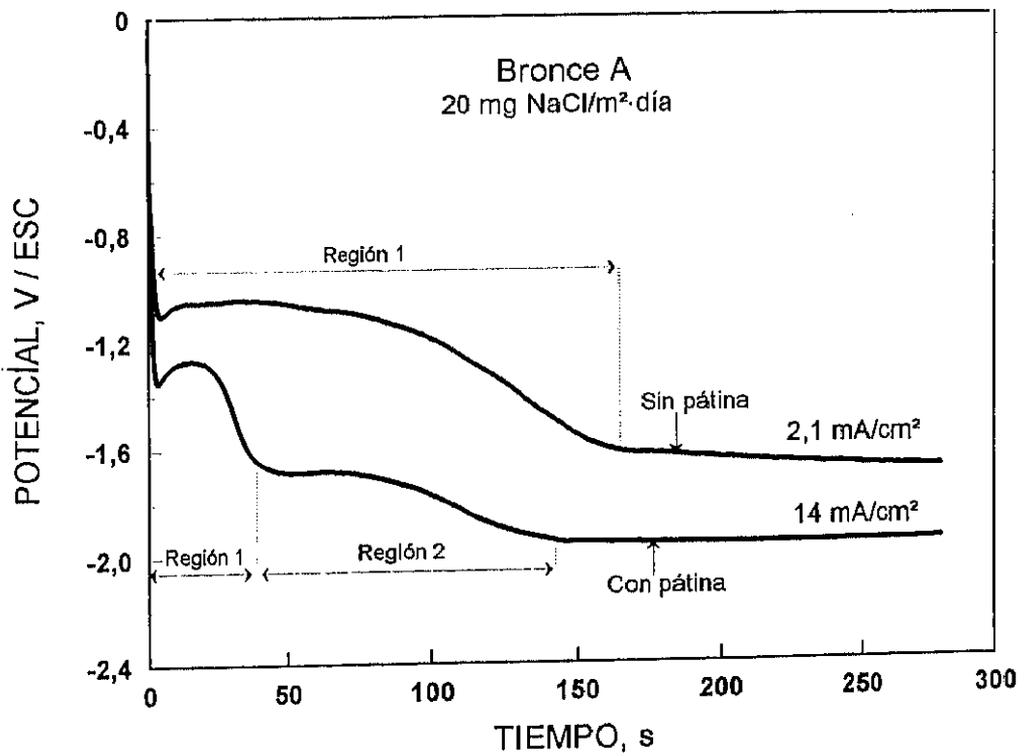


Fig. 25. Curvas de reducción catódica, potencial-tiempo, del bronce A con y sin pátina, contaminado con 20 mg NaCl/m²·día.

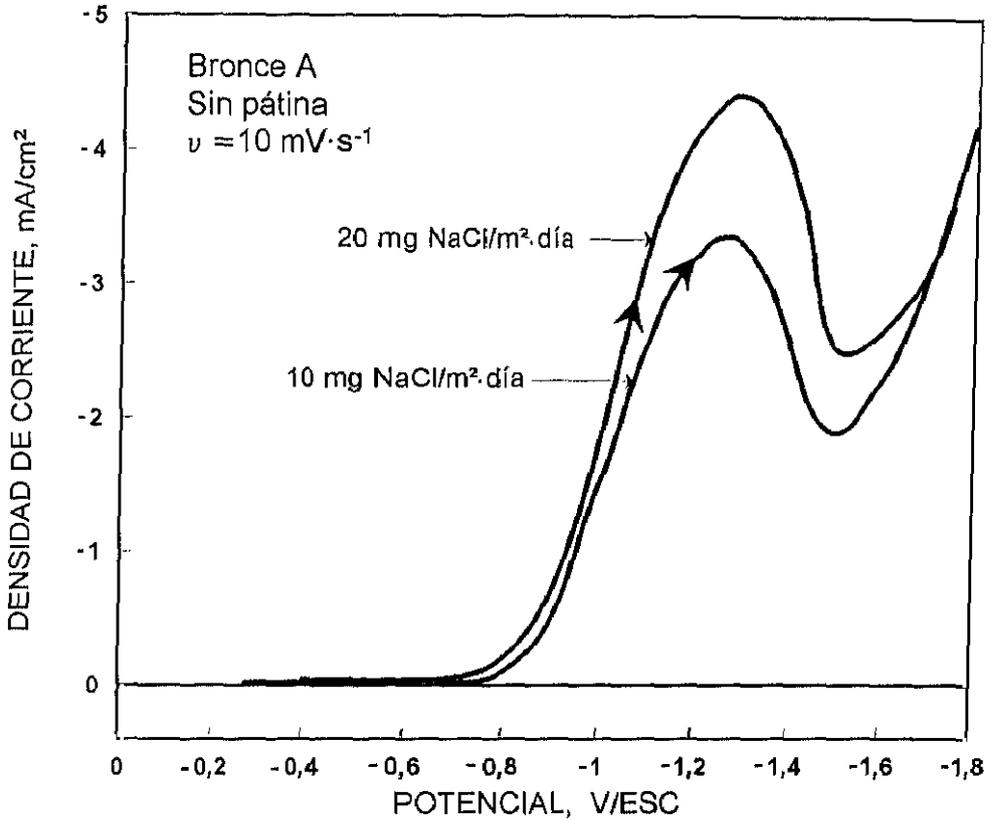


Fig. 26. Curvas de reducción del bronce A sin patinar, a HR del 100%. Tiempo de exposición: 21 días.

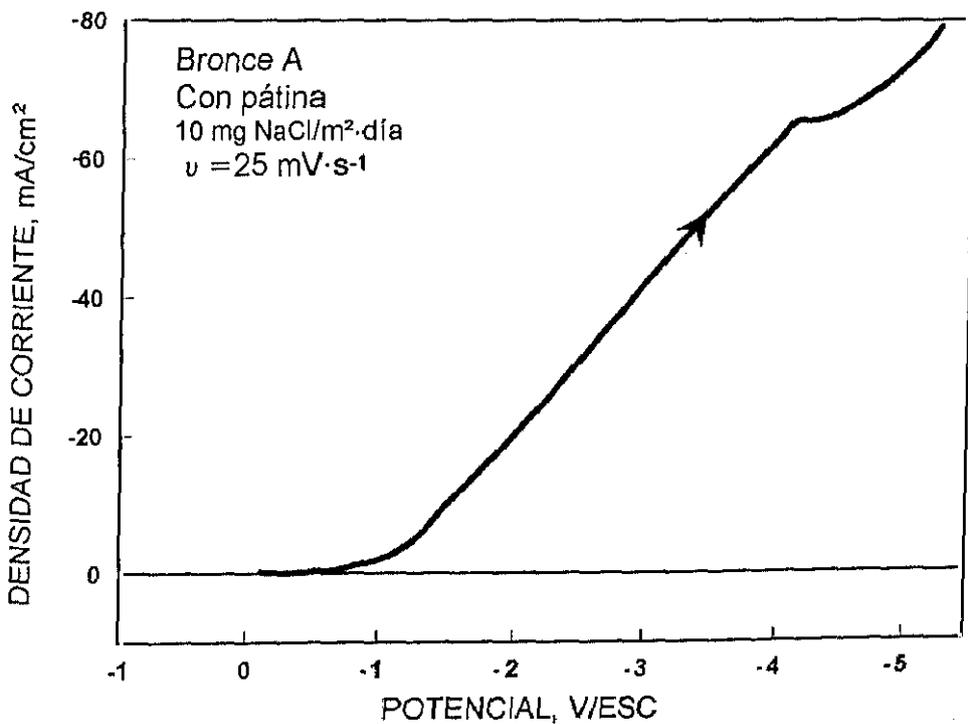


Fig. 27. Curvas de reducción del bronce A, patinado con K_2S al 10%, a HR del 100%. Tiempo de exposición: 21 días.

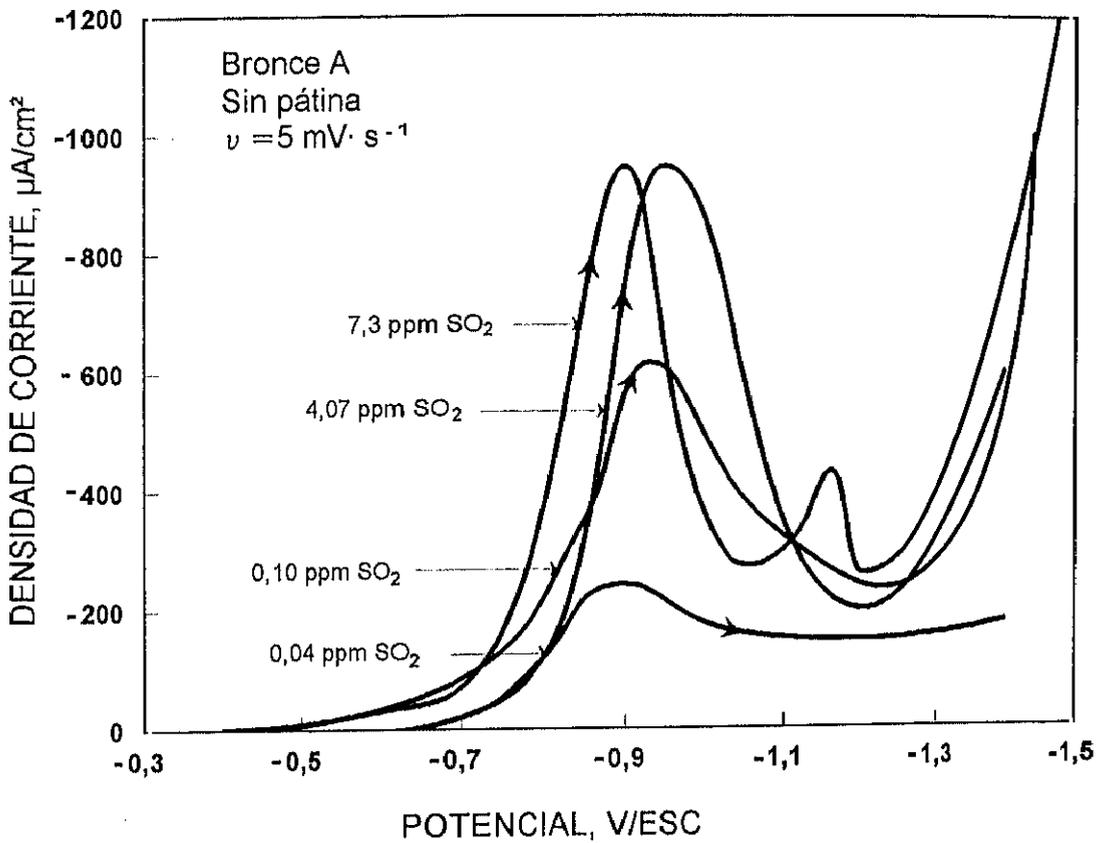


Fig. 28. Curvas de reducción catódica, potencial-densidad de corriente, del bronce A sin patinar, expuesto a la acción de distintas concentraciones de SO_2 durante 21 días.

La figura 29 muestra las curvas de reducción catódica, potencial-densidad de corriente, del bronce A patinado, en presencia de dos niveles de contaminación por dióxido de azufre.

La figura 30 muestra una curva de reducción catódica, potencial-tiempo, del bronce A sin patinar, expuesto durante 21 días a la acción de 225 ppm de vapor de ácido acético.

La figura 31 muestra las curvas de reducción catódica, potencial-densidad de corriente, del bronce A sin patinar, expuesto a la acción de 314 ppm de vapor de ácido fórmico durante 21 días.

Las figuras 32 y 33 muestran las microfotografías realizadas con un microscopio Reichert MeF 2A, a 500 aumentos, en probetas del bronce B sin patinar, contaminadas con 2,13 ppm y 12,68 ppm de SO_2 , respectivamente.

Las figuras 34 y 35, muestran las microfotografías realizadas con el microscopio citado anteriormente, a probetas del bronce B patinado con sulfuro potásico al 10%, contaminadas con 4,07 ppm y 12,68 ppm de SO_2 , respectivamente.

Las figuras 36 y 37, muestran los espectros realizados en probetas de los bronce A y B, respectivamente. Las condiciones experimentales a que fueron sometidas quedan reflejadas en dichas figuras.

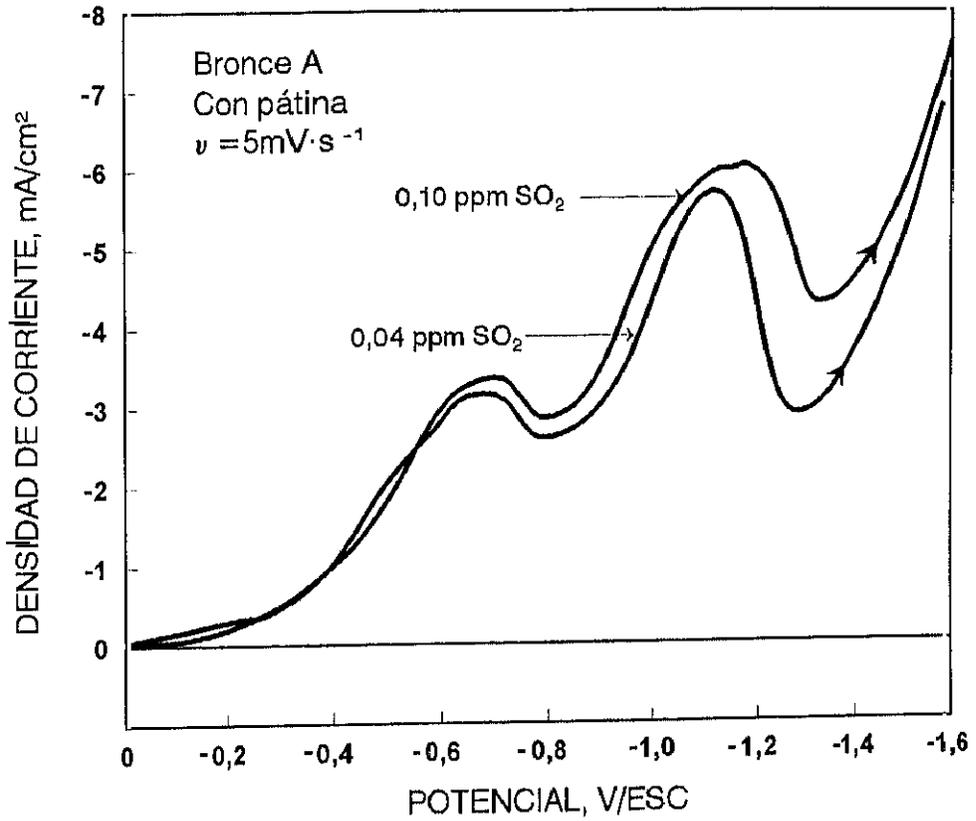


Fig. 29. Curvas de reducción catódica potencial-densidad de corriente, del bronce A patinado, en presencia de dos niveles de contaminación de SO_2 .

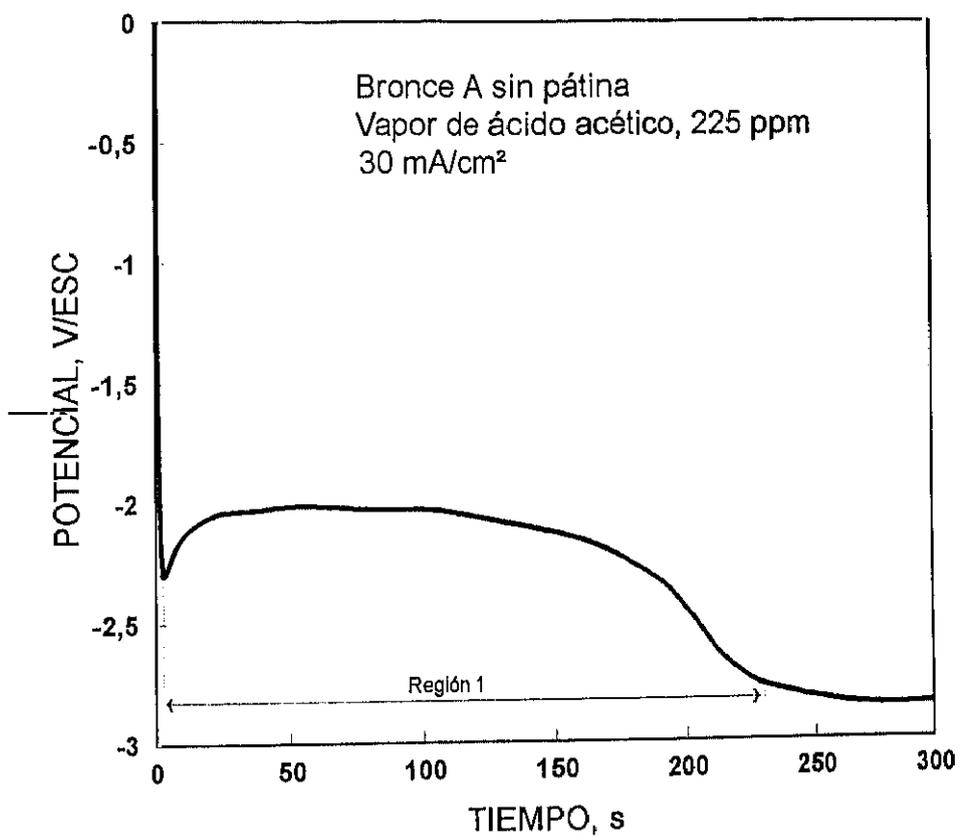


Fig. 30. Curva de reducción catódica potencial-tiempo, del bronce A sin patinar, expuesto a la acción de 225 ppm de vapor de ácido acético durante 21 días.

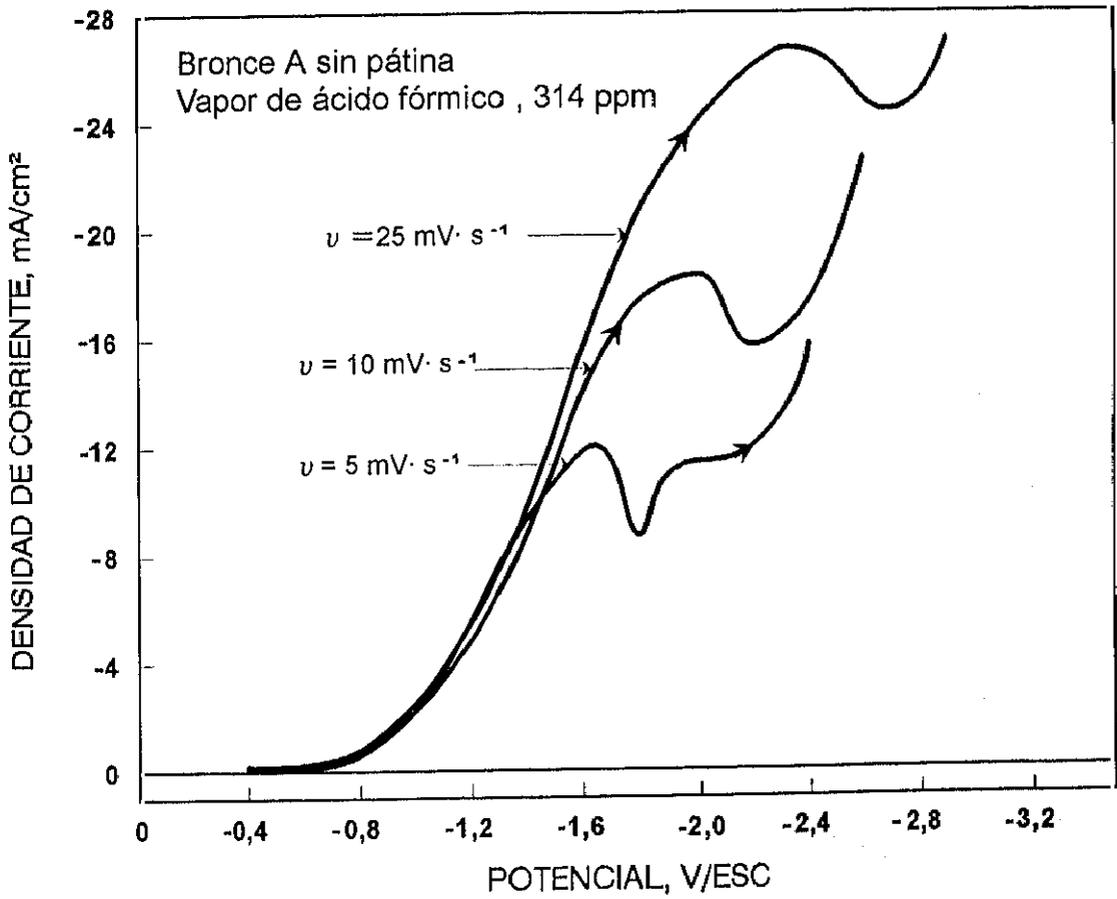


Fig. 31. Curvas de reducción catódica potencial-densidad de corriente, del bronce A sin patinar, expuesto a la acción de 314 ppm de vapor de ácido fórmico durante 21 días.

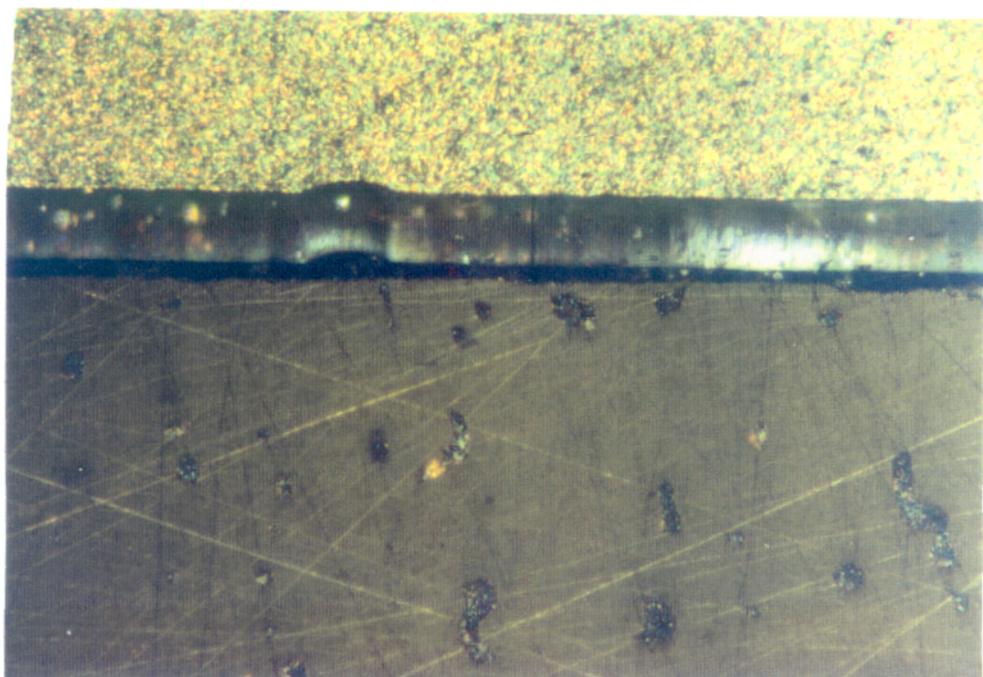


Fig. 32. Microfotografía (X500) de una probeta del bronce B sin patinar, contaminada con 2,13 ppm de SO_2 .

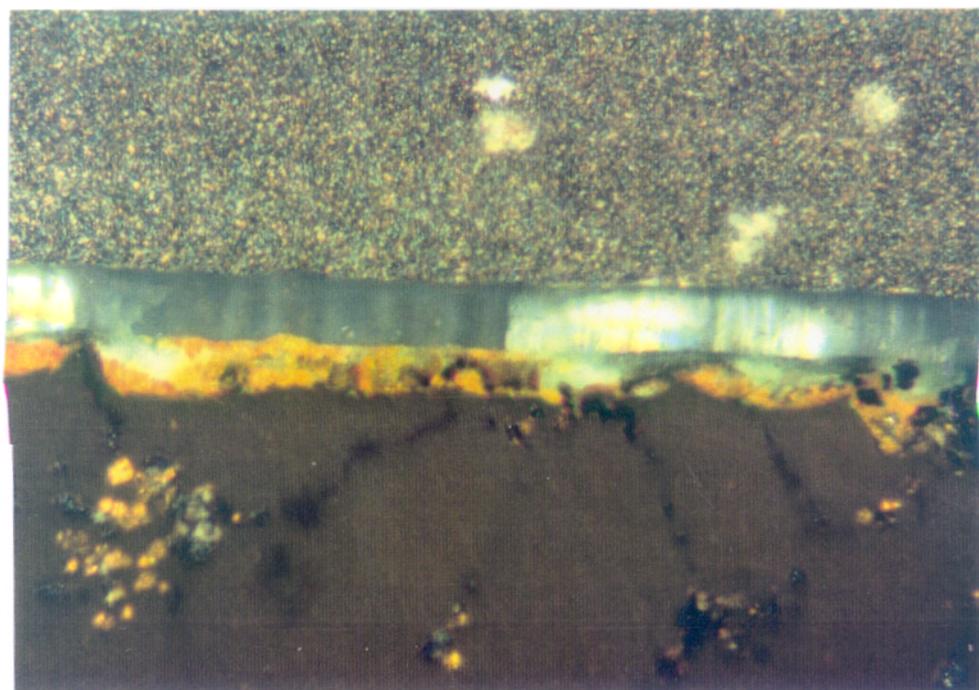


Fig. 33. Microfotografía (X500) de una probeta del bronce B sin patinar, contaminada con 12,68 ppm de SO_2 .

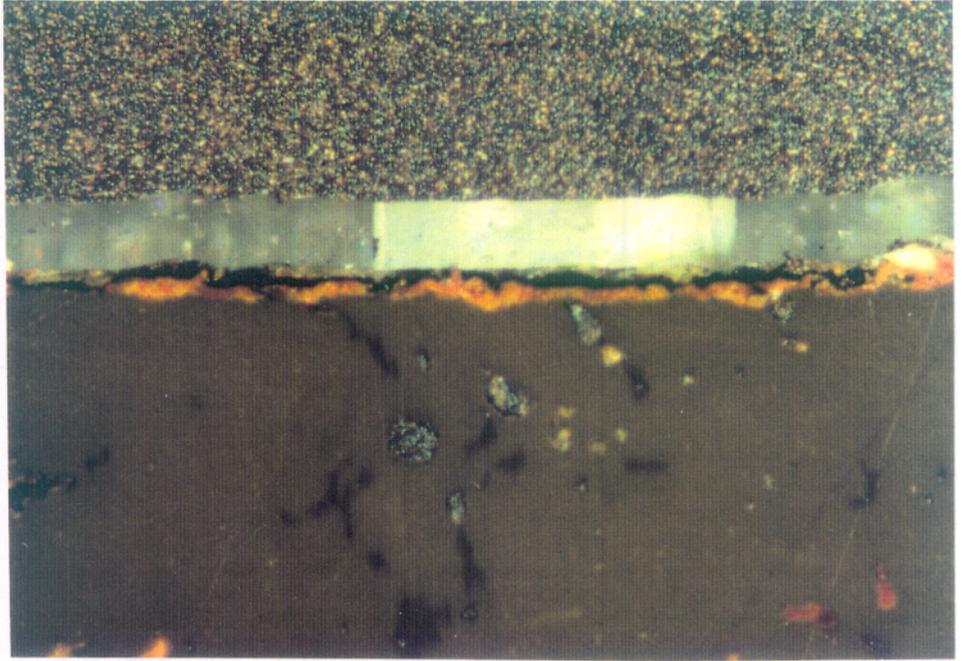


Fig. 34. Microfotografía (X 500) de una probeta del bronce B, patinada con K_2S al 10% y contaminada con 4,07 ppm de SO_2 .

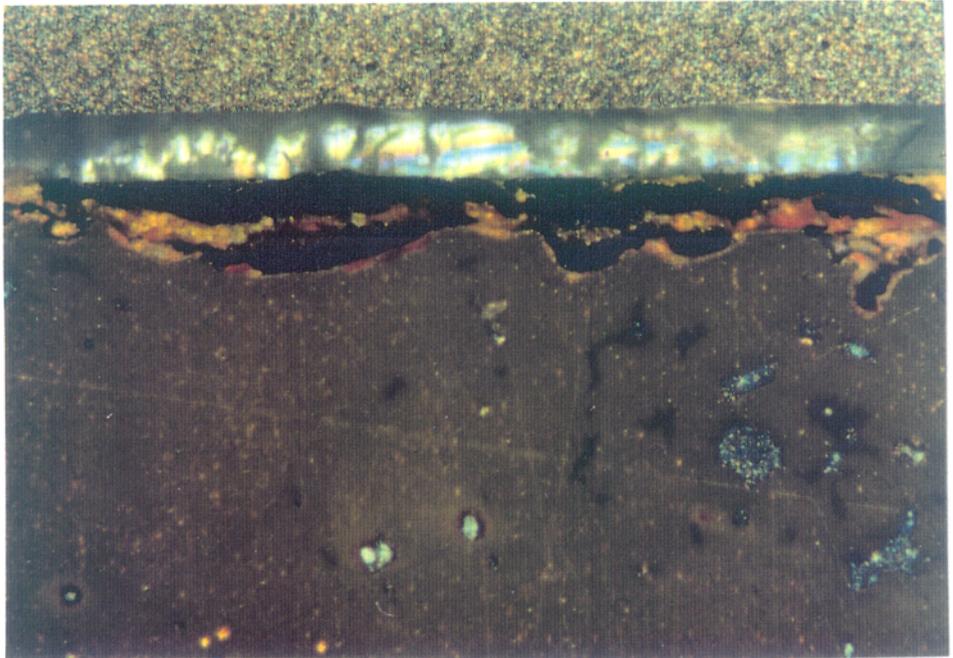


Fig. 35. Microfotografía (X 500) de una probeta del bronce B, patinada con K_2S al 10% y contaminada con 12,68 ppm de SO_2 .

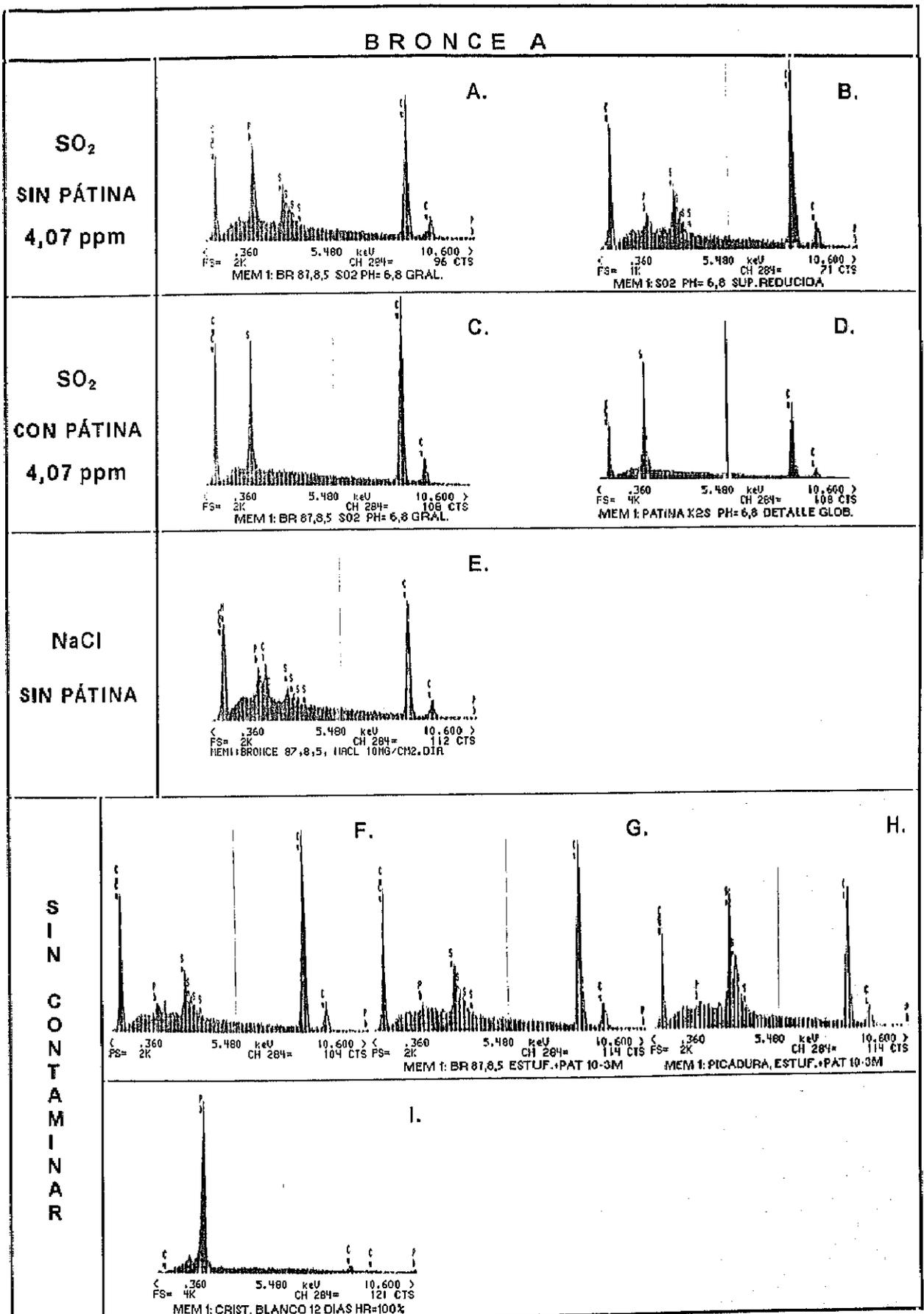


Fig. 36. Espectros realizados por MEB sobre probetas del bronce A.

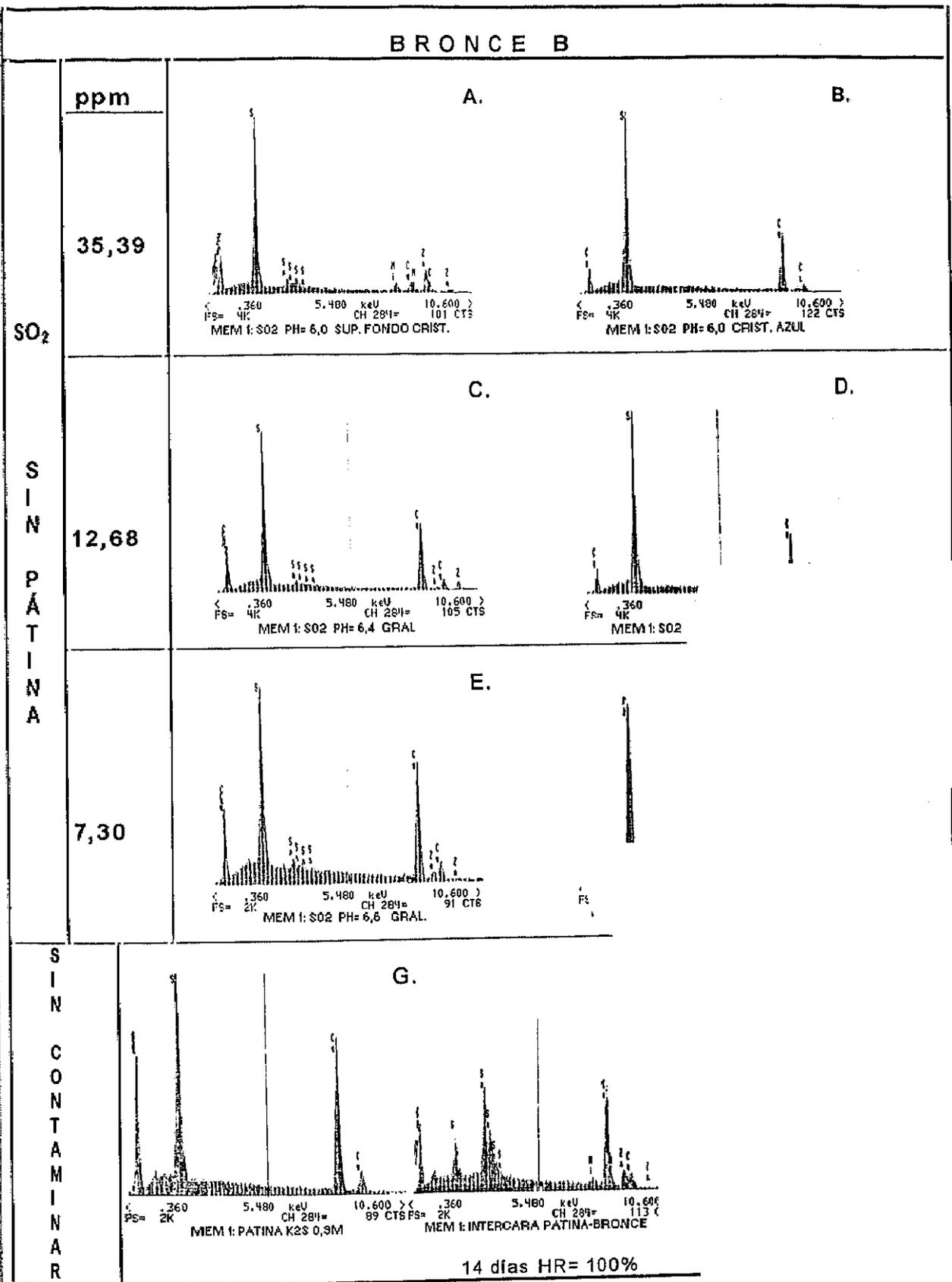


Fig. 37. Espectros realizados por MEB sobre probet.

La figura 38 muestra una microfotografía realizada con microscopio electrónico de barrido a 7000 aumentos, sobre un probeta del bronce A patinada con K_2S al 10%. Sobre ella se pueden observar unos compuestos esféricos aparecidos después de ser sometida a contaminación por SO_2 .

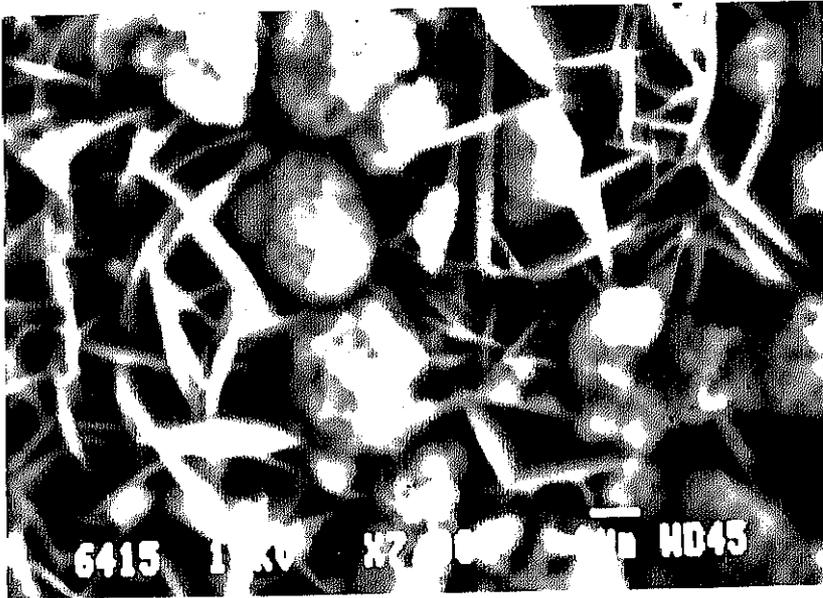


Fig. 38. Microfotografía realizada con MEB (x7000) sobre compuestos esféricos sobre la pátina (K_2S al 10%).

V. DISCUSIÓN

V. DISCUSIÓN

Resulta sorprendente la falta de información existente sobre la importancia de las diferentes etapas a que se somete el bronce durante el proceso de patinado artificial. Así, como se ha indicado anteriormente, algunos parámetros con influencia en la obtención de una pátina uniforme y consistente son: la preparación superficial del bronce, el tratamiento térmico a que se somete el material, y finalmente, también son importantes, la concentración y la temperatura de la disolución de sulfuro potásico utilizado en la etapa final del patinado artificial.

V.1. ASPECTO VISUAL DE LA PÁTINA

Las figuras 7 y 8 muestran el aspecto de la pátina obtenida con disolución de K_2S al 0,01% y 10%, respectivamente. La comparación de estas figuras permite afirmar que utilizando K_2S de distinta concentración, se puede obtener pátina con espesor y color distintos. Sin embargo, en el caso de la figura 7, el aspecto visual del bronce después del patinado con K_2S al 0,01%, era similar al que presentaba la probeta recién sacada de la estufa, de lo que se deduce que, el color de la pátina, en igualdad de tiempo de inmersión y de temperatura de la disolución de patinado, necesita de un cierto umbral de concentración de sulfuro potásico a partir del cual se obtiene una pátina consistente.

La microfotografía de la figura 9, obtenida por microscopio electrónico de barrido (MEB), muestra la topografía superficial típica del bronce B patinado. El bronce A mostró un aspecto similar. Su estructura porosa induce a pensar en un carácter poco protector de este tipo de pátina, de elevada superficie aparente.

Se realizaron ensayos manteniendo las probetas en la estufa (160°C) durante diferentes tiempos, y posteriormente se sumergieron en K_2S al 0,01%. Dependiendo del tiempo de estancia en la estufa el color de las probetas variaba, pasando del amarillo al naranja, magenta, púrpura, etc. Es lógico pensar que los colores más oscuros se corresponden con mayores espesores de óxido. Si bien, para la concentración de K_2S (0,01%) ensayada, las probetas presentaban un aspecto similar al que ofrecían una vez retiradas de la estufa.

V.2. CORROSIÓN DEL BRONCE

V.2.1. Efecto del vapor de los ácidos acético y fórmico

Las Tablas XII y XIII muestran la velocidad de corrosión de los bronce A y B, en presencia y ausencia de pátina, sometidos a la acción del vapor de los ácidos de acético y fórmico. Estos resultados obtenidos por pérdida de peso, manifiestan una elevada velocidad de corrosión de los dos bronce.

Los resultados de difracción de rayos X (DRX) mostraron la formación de Cu_2O (cuprita), Cu_2S (sulfuro cuproso), SnS_2 (sulfuro de estaño) y $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (acetato de cobre hidratado) sobre bronce patinado, en presencia de vapor de ácido acético (Tabla XIV). En presencia de vapor de ácido fórmico, la técnica DRX mostró la formación de Cu_2S y otro compuesto difícilmente identificable, que con la técnica de espectroscopía infrarroja (EIR), resultó ser $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2$ (formiato de cobre), detectándose además, Cu_2O (Tabla XIV). Estos resultados concuerdan con los de Vernon ⁽⁷¹⁾ y Donovan ⁽¹⁸⁾, para el cobre.

En presencia de los vapores de acético y fórmico, la velocidad de corrosión del bronce B patinado, es menor que sin pátina (Tablas XII y XIII). Por el contrario, con el bronce A patinado, la velocidad de corrosión es mayor que en ausencia de pátina. Dado que las condiciones experimentales fueron aparentemente idénticas para ambos bronce, este

comportamiento diferente podría ser asociado a la distinta composición química de los bronce ensayados y al pequeño carácter protector de los compuestos formados sobre el bronce A.

La elevada velocidad de corrosión que muestran las Tablas XII y XIII, es particularmente alta en el caso del vapor del ácido acético. En presencia de éste, se forman rápidamente productos que contienen acetato, lo que hace pensar que pequeñas cantidades de vapor de ácido acético son capaces de producir elevadas velocidades de corrosión (14). Al mismo tiempo, una acidez relativamente intensa del ácido fórmico ($pK_a = 3,75$) en la película de agua adsorbida sobre la superficie del bronce, puede estimular el proceso de corrosión. Finalmente, la acción del ácido fórmico como reductor, favorece la corrosión del sustrato de bronce (56).

Con las probetas de los bronce A y B sin patinar y en presencia de la mayor concentración de vapor de ácido fórmico, se formaba una capa de productos de corrosión compacta de color granate (óxido cuproso), sobre la que crecían cristales azules muy adherentes (formiato de cobre). Por el contrario, en presencia de vapor de ácido acético, los cristales que se desarrollaban sobre la capa granate, eran verdes, abundantes y menos adherentes (acetato de cobre). Pasados unos días de experimentación, los cristales azules y verdes que se habían formado sobre la capa de óxido cuproso, estaban rodeados de zonas exentas de cristales, las cuales podrían actuar como zonas catódicas, favoreciendo el proceso de corrosión. Después de 20 días de experimentación, toda la superficie del bronce estaba cubierta de cristales de acetato o formiato.

Con las probetas patinadas, en ambos casos, con acético y fórmico, la pátina se exfoliaba y se desprendía del bronce. En aquellas zonas donde la pátina permanecía adherida, esta tenía en determinadas zonas un aspecto azulado claro, más evidente en probetas sometidas al vapor del ácido acético. Esto puede deberse a que el vapor de ácido acético produce mayor velocidad de corrosión que el vapor de ácido fórmico (Tablas XII y XIII).

V.2.2. Contaminación con NaCl

La figura 11 muestra la velocidad de corrosión de los bronce A y B contaminados con cloruro de sodio. El comportamiento de ambos bronce sin patinar es similar, se produce una velocidad de corrosión en torno a 0,5 mdd. La velocidad de corrosión no aumenta a medida que lo hace la concentración del ion cloruro, aquella es independiente de la cantidad de contaminante.

Es conocido que el NaCl es higroscópico, lo cual acelera la corrosión debido a que favorece la formación de electrólito cuando hay humedad en el ambiente (2). En este estudio la humedad relativa fue próxima al 100%.

Cuando el NaCl se depositó sobre la superficie de los bronce A y B sin patinar, el aspecto cromático de la superficie fue cambiando, empezando por un ligero empañado, pasando por una tonalidad amarilla, hasta llegar a una tonalidad rojiza o granate, sobre la que crecían unos

cristales verdes que se situaban siempre en los bordes de la mancha rojiza. En ocasiones, se observaron picaduras debajo de los cristales verdes una vez que se decapaban las probetas. El análisis por difracción de rayos X mostró solamente Cu_2O , de color rojo.

Productos de corrosión de color verde, similares a los que se acaban de citar, formados sobre cobre que había sido contaminado con agua de mar, se han atribuido a $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (atacamita) (71). Estos resultados de la bibliografía inducen a pensar que, aunque la atacamita no se ha detectado por las técnicas de DRX y EIR en la presente investigación, no se puede descartar por completo su existencia, de hecho se detecta cloro con la técnica MEB, como se aprecia en el espectro E de la figura 36.

La formación de las picaduras citadas podría interpretarse como que el ion cloruro rompe la capa pasiva heterogénea de Cu_2O existente sobre la superficie del bronce, formando CuCl (nantocoita) de color verde-azulado claro, en pequeñas manchas. Al absorber la humedad de la atmósfera del desecador, éste se convierte en CuCl_2 (cloruro cúprico), que por hidrólisis gradual forma ácido clorhídrico, que es el verdadero cáncer del metal, provocando la formación de $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (cloruro básico de cobre o atacamita) (66).

En presencia de partículas de cloruro de sodio (figura 11), no se observa efecto protector de la pátina sobre los dos bronces A y B ensayados. El bronce A patinado muestra mayor velocidad de corrosión que el bronce B patinado.

Debido a la estructura porosa de la pátina (figura 9), el ion cloruro puede participar en el mecanismo anódico de disolución del bronce.

V.2.3. Contaminación por SO₂

Las figuras 12 y 13 muestran la velocidad de corrosión de los bronce A y B, en presencia y ausencia de pátina, obtenida por pérdida de peso, contaminados con dióxido de azufre. Se observa que a medida que aumenta la concentración de SO₂, la velocidad de corrosión llega a un estado prácticamente estacionario, independiente de la cantidad de contaminante. Este comportamiento podría estar asociado con la formación de Cu₅(SO₄)₂(OH)₆·5H₂O (Tabla XIV). Es conocido que un compuesto similar, Cu₄(SO₄)(OH)₆ (broncantita) ejerce protección al sustrato de bronce, (3). Como ocurría en presencia de vapor de los ácidos acético y fórmico (Tablas XII y XIII), en el bronce B con pátina, la velocidad de corrosión es menor que cuando no está patinado. Sobre este diferente comportamiento de los dos bronce estudiados no se ha encontrado descripción similar alguna en la bibliografía. De nuevo, la explicación dada para el vapor de los ácidos acético y fórmico, es la que parece más verosímil en presencia de contaminación por SO₂.

El aspecto visual de las probetas del bronce B sin patinar al final del ensayo, para la mayor concentración de SO₂, era el de una espesa capa de color naranja oscuro, Cu₂O y PbO, sobre la que crecían cristales grandes de un color azul intenso, Cu₅(SO₄)₂(OH)₆·5H₂O, compuestos detectados por difracción de rayos X. Los espectros B y D realizados por

MEB (figura 37) sobre los cristales azules, muestran un alto contenido en cobre y azufre, confirmando los resultados obtenidos por DRX.

Las probetas de los bronce A y B patinadas, finalizado el ensayo con SO_2 , tenían la pátina muy poco adherida a la superficie, se desprendía fácilmente, y los restos de pátina no desprendidos mantenían en su mayoría la tonalidad negra. La técnica de DRX mostró que los compuestos formados después del ensayo eran Cu_2O y $\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, además del Cu_2S propio de la pátina. El desprendimiento de la pátina puede deberse al crecimiento de los cristales de sulfato y Cu_2O , que en su desarrollo hacen un efecto de cuña que empuja al sulfuro cuproso, desprendiéndose (figura 39).

De la observación de las figuras 32-35, realizadas sobre probetas del bronce B, en ausencia y presencia de pátina, se puede comprobar como a mayor concentración de SO_2 (y por tanto, a menor pH), el espesor de la capa de productos de corrosión aumenta.

Asimismo, es de interés observar cómo el Cu_2O atraviesa la pátina o cómo se desarrolla en el interior de la misma, confiriendo a esta capa una estructura tipo sandwich, lo que corrobora la teoría de la permeabilidad de la pátina de Cu_2S y la difusión de los iones cobre hacia el exterior, reafirmando este razonamiento con la figura 38, en la que se aprecian unos compuestos esféricos sobre la pátina, los cuales, según el espectro D de la figura 36 realizado por MEB, podrían corresponder a óxido cuproso (63).

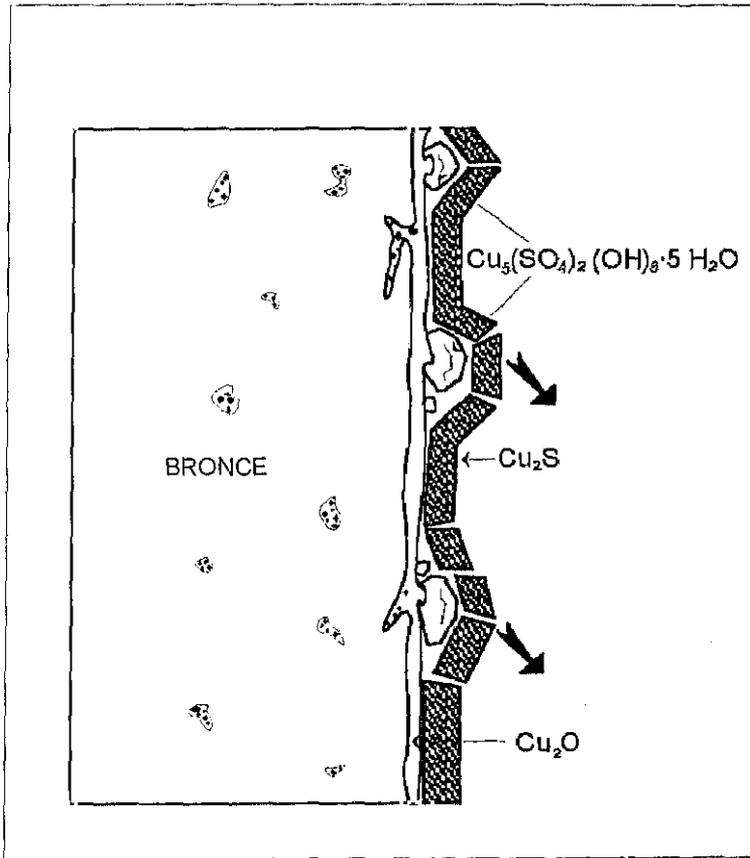


Fig. 39. Acción mecánica de empuje de los cristales de sulfato básico de cobre sobre la pátina.

Para explicar el mecanismo por el cual el dióxido de azufre acelera la corrosión de los materiales metálicos, se han propuesto, principalmente, dos teorías. Una de ellas, la más ampliamente aceptada, está asociada al proceso anódico y a la formación de productos sólidos de corrosión (2). Así, tras una primera etapa de captación de SO_2 de la atmósfera por el metal, tiene lugar la oxidación del SO_2 por el oxígeno de la atmósfera y su disolución en la capa de humedad produce SO_3 y ácidos sulfuroso y sulfúrico, que reaccionan con el metal dando lugar a compuestos insolubles.

La segunda teoría, propuesta por Rozenfeld (56), se basa en la actuación del SO_2 acelerando el proceso catódico. Según este autor, el SO_2 es un despolarizante catódico que puede no sólo oxidarse, sino también, reducirse sobre los metales. Para comprender el efecto que el SO_2 puede tener en el proceso de corrosión metálica comparado con el O_2 , considerado como un gran despolarizante catódico, basta indicar que la solubilidad del SO_2 en el agua es unas 2600 veces mayor que la del O_2 . Por tanto, aunque el contenido de SO_2 en la atmósfera sea pequeño, su efecto en la corrosión puede ser del mismo orden que el del O_2 (22).

Como se ha dicho anteriormente, las figuras 12 y 13 muestran que la velocidad de corrosión de los bronce A y B con y sin pátina, llega a un estado prácticamente estacionario a medida que aumenta la concentración de SO_2 . Estos resultados podrían ser interpretados por la teoría, más ampliamente aceptada, del proceso anódico y la precipitación de sulfato de cobre básico hidratado. Es posible la formación de Cu_2O (Tabla XIV), el cual posteriormente, por la acción del SO_2 , el O_2 de la atmósfera del

desecador y el agua de la película adsorbida de electrólito forman $\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Tabla XIV), el cual dificulta el proceso de corrosión (3).

V.3. REDUCCIÓN CATÓDICA DE LA PÁTINA

La figura 14 muestra un voltamograma típico de una probeta del bronce A pulida mecánicamente, utilizando como electrolito una disolución desaireada de acetato de sodio 0,1 M y realizado a una velocidad de barrido de potencial de $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. En la obtención del voltamograma se partió del potencial en circuito abierto, y primeramente, se obtuvo la zona catódica (dirección negativa), posteriormente, se realizó la zona anódica (dirección positiva). En la zona anódica, puede verse un primer pico (A_1) a $-0,4 \text{ V/ESC}$ próximo al potencial de formación del óxido de cobre (I) ($-0,46 \text{ V}$). Un segundo pico anódico (A_2) se forma alrededor de $-0,15 \text{ V/ESC}$, que corresponde a un compuesto de cobre (II) (16). Consecuentemente, en la posterior reducción catódica, aparecerán los correspondientes picos de reducción de los óxidos cúprico (C_2) y cuproso (C_1). Con el cobre, cuyos resultados no se incluyen, se obtuvo un voltamograma similar. Así, no es arriesgado afirmar que el perfil del voltamograma obtenido con el bronce, puede atribuirse al cobre de la aleación base.

Hay que destacar la gran cantidad de carga asociada a los picos anódicos (superficie de la zona anódica), comparada con la carga de los picos catódicos (superficie de la zona catódica). Como se ha indicado anteriormente, es probable que el pico A_1 indique la oxidación del cobre metálico a cobre (I), e igualmente englobe los procesos de oxidación del estaño y plomo presentes en la aleación. Así, el pico A_2 es debido, no

solamente a la conversión del Cu_2O a CuO , sino también a la conversión del cobre metálico subyacente. También, pasa cobre a la disolución de acetato sódico, probablemente debido a la formación de especies solubles como el $\text{CuO}\cdot\text{OH}^-$, excediendo la carga anódica neta sobre la carga catódica neta ⁽⁹⁾.

El proceso es extremadamente complejo, hay dos picos anódicos muy pronunciados, lo que implica una alternancia entre el proceso de disolución del metal y la formación de películas pasivas. La película pasiva formada en A_1 puede deberse al Cu_2O formado, de carácter poco conductor, lo que impide que prosiga la disolución metálica al actuar como una barrera para la transferencia de electrones ⁽⁹⁾.

La figura 15 muestra las curvas de reducción de probetas de cobre recién pulido, a diferentes velocidades de barrido de potencial. Principalmente, se observa un único pico catódico, entre -0,55 y -0,8 V/ESC correspondiente a la reducción del óxido cuproso ($\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu}$). Este pequeño pico se atribuye a capas delgadas de óxido sobre cobre ⁽¹⁶⁾. En ocasiones, aparece un doblete catódico, pero su presencia no es sistemática. Lo cual induce a pensar que probablemente se ha reducido alguna especie química, aunque por la información disponible, es aventurado apostar por un determinado compuesto.

Asimismo, puede verse que cuando aumenta la velocidad de barrido de potencial, ν , el pico se desplaza hacia valores más negativos del potencial (figura 15). La modificación de la posición de los picos en un voltamograma, se ha relacionado con una ordenación o reestructuración

de las películas de óxido durante un proceso de envejecimiento, resultando más difícil reducirlas, y en consecuencia, es necesario un sobrepotencial adicional para eliminar los compuestos reconstruidos (26,43).

En la figura 16 se aprecian los picos de reducción de probetas de cobre sometidas al tratamiento térmico en estufa a 160°C durante una hora. El color que mostraban las probetas era anaranjado oscuro. Los picos situados en el intervalo de -0,82 a -1,0 V/ESC, están bien definidos, probablemente debido a la estructura de grano fino de la película de óxido formado a 160°C. De acuerdo con Evans (20) sobre el cobre se desarrollan fácilmente películas de Cu_2O a esta temperatura. En la figura 16, también se observa un pico más pequeño entre -0,4 y -0,5 V/ESC, región de potencial donde tiene lugar la reducción del CuO . En la bibliografía se han encontrado resultados similares (13, 16, 39, 63, 64, 66). Entre los diferentes autores, existe unanimidad en admitir la formación de una capa mixta formada por óxido de cobre (I) sobre la que se desarrolla óxido de cobre (II).

Los resultados obtenidos con cobre en la presente investigación, se podrían esquematizar de acuerdo con la estructura duplex de la figura 40. La distribución de los óxidos sería una primera capa interna de Cu_2O adyacente al cobre base, sobre la que se desarrolla una segunda capa, externa de CuO . Dependiendo de las condiciones experimentales, la capa externa puede ser exclusivamente de CuO , o bien, una capa mixta de $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$, (66). Asimismo, la capa interna de óxido puede estar forma-

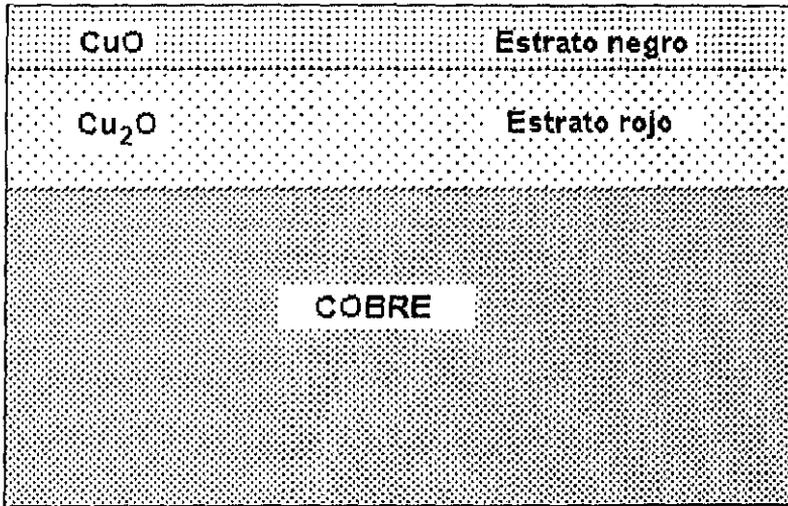


Fig. 40. Estructura duplex de las capas de óxidos formadas sobre el cobre.

da por Cu_2O o un óxido no estequiométrico, Cu_xO , que tiene la misma estructura cristalográfica que el Cu_2O (39). Los resultados obtenidos con el bronce A parecen indicar que el modelo de estructura propuesto para el cobre, no se cumple en el bronce.

Pops y Hennessy (55) proponen el orden de reducción de los óxidos contrario al descrito anteriormente, primero se reduce el Cu_2O , y posteriormente, tiene lugar la reducción del CuO . Según estos autores, durante el proceso de reducción catódica el hidrógeno difunde hacia el interior de la capa de óxidos y reacciona primeramente con la capa interna de Cu_2O , y una vez finalizada la reducción del Cu_2O , tiene lugar el inicio de la reducción de la capa externa de CuO . No obstante, Pops y Hennessy no aportan resultados experimentales sobre el proceso.

En la figura 17 pueden verse las curvas de reducción, potencial-densidad de corriente, de probetas del bronce A sometidas a tratamiento en una disolución de HNO_3 al 10% durante 10 minutos. Se observa la formación de un pequeño pico que se desplaza hacia potenciales más negativos a medida que aumenta la velocidad de barrido de potencial. A la mayor velocidad de barrido utilizada, $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, aparece un segundo pico adicional a potenciales más negativos.

En la figura 18, correspondiente al bronce A sumergido en la disolución de HNO_3 al 10% y posterior tratamiento térmico en estufa a 160°C durante una hora, aparece un pico catódico bien definido en el intervalo de $-0,8$ a $-1,1 \text{ V/ESC}$, (37).

En la figura 19, pueden verse las curvas de reducción catódica de probetas del bronce A, sometidas al último tratamiento de patinado: sumergidas en disolución de K_2S al 0,01%, a $70^\circ C$, durante tres minutos. Se observa un comportamiento parecido al de la figura 18. En ambos casos, el color de la superficie era similar, amarillo anaranjado. Contrastando los espectros F y G de la figura 36, para probetas sometidas a estas condiciones, se comprueba que no existe diferencia alguna entre ambos, no reflejándose ningún contenido de azufre sobre las probetas patinadas con K_2S al 0,01%, lo que indica que se necesita una mayor concentración de sulfuro potásico para conseguir una pátina de Cu_2S .

La figura 20 muestra dos curvas galvanostáticas realizadas con dos probetas del bronce A, sometidas al tratamiento térmico en estufa a $160^\circ C$ y, una de ellas, adicionalmente, se sometió al procedimiento de patinado con K_2S al 0,01%. Ambas curvas muestran una sola región de reducción (Región 1), se aprecia una caída pronunciada del potencial seguida de un amplio rellano, después del cual se produce un nuevo descenso en el potencial. La estabilización de éste coincide con la aparición de burbujas de hidrógeno sobre la superficie del electrodo, lo que indica que el óxido ha desaparecido de la superficie del bronce.

A partir de la Ley de Faraday ⁽²⁰⁾ se calcularon los espesores de la capa de óxido, suponiendo para el cálculo una densidad media de la capa de óxido igual a la del Cu_2O , de $6,0 \text{ g/cm}^3$ ^(36, 55). El espesor resultó ser de unos 50 nanómetros, aproximadamente. Este resultado coincide con espesores obtenidos con cobre calentado a $178^\circ C$ ⁽⁶³⁾.

La carga en las distintas curvas de reducción catódica, Q_c , está comprendida entre 3,0 y 80 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, lo que indica que la cantidad de productos formados sobre el bronce, aumenta desde la primera etapa con probetas recién pulidas, hasta la última etapa de patinado, por inmersión en K_2S al 10%. Así, se obtienen espesores de pátina de 50 nanómetros (figura 20) y 2-6 micrómetros (figura 10).

La figura 21 incluye las curvas de reducción catódica del bronce A patinado con K_2S al 10%, utilizando como electrólito una disolución desaireada de acetato de sodio 0,1M. El color de las probetas era negro intenso y de aspecto aterciopelado. Se observa un sólo pico de reducción, poco pronunciado, que se desplaza hacia potenciales más catódicos a medida que aumenta la velocidad de barrido del potencial. De acuerdo con la bibliografía (23, 48, 62, 70), esta capa se atribuye a sulfuro cuproso. El aspecto aterciopelado que presentaban las probetas, indica una mayor porosidad del Cu_2S frente a la que presenta el Cu_2O , así el volúmen de sulfuro formado, es mayor que el volúmen del óxido de cobre superficial (62). Esto provoca grandes tensiones en la intercara metal-sulfuro, lo que ocasiona la rotura y fracturas en la capa de sulfuro.

Un parámetro característico de las curvas de reducción, es la intensidad de corriente del pico catódico, I_{pc} . Las figuras 22 y 23 muestran una relación lineal entre I_{pc} y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial, $\nu^{1/2}$, para el cobre y el bronce A estudiados, respectivamente.

Aplicando la ecuación $I_{pc} = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot \nu^{1/2}$, utilizada para calcular el coeficiente de difusión (1,37), donde n es el número de

electrones; A es el área de la probeta en cm^2 ; D es el coeficiente de difusión en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; C es la concentración del electrolito en g/cm^3 ; y ν es la velocidad de barrido de potencial en mV/s ; se obtuvieron valores del coeficiente de difusión del orden de $1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, para probetas del bronce A y el cobre patinados en K_2S al 10%; y del orden de $1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para el resto de las condiciones ensayadas. Por tanto, cuanto más porosa es la pátina, su coeficiente de difusión es mayor. Así, de manera indirecta, y con el inconveniente práctico de ser algo laboriosa, se puede conocer el poder protector de la pátina.

Se analizó mediante absorción atómica la cantidad de cobre, estaño y plomo disueltos en la disolución de acetato de sodio utilizada en la reducción catódica de la pátina, el resultado fue de 67,5% Cu, 0,8% Pb y 5,7% Sn. Esto hace pensar, que en las curvas de reducción, potencial-densidad de corriente, alguno de los procesos de reducción de los compuestos del plomo o del estaño, fundamentalmente este último, debería ser apreciado.

V.4. REDUCCIÓN CATÓDICA DE LA PÁTINA EN PRESENCIA Y AUSENCIA DE CONTAMINACIÓN

Las tres curvas galvanostáticas del bronce A de la figura 24, obtenidas en disolución desaireada de acetato de sodio 0,1M, después de 1 y 12 días de exposición a una atmósfera exenta de contaminación, y con una humedad relativa del 100%, muestran dos regiones de reducción catódica, Región 1 y Región 2, a elevado y bajo potencial, respectivamente.

La curva obtenida con bronce sin patinar, muestra una meseta, Región 1, a $-0,9$ V/ESC aproximadamente, que por el aspecto visual de la probeta podría corresponder a la reducción del Cu_2O , seguida de un pronunciado descenso del potencial hasta el primer punto de inflexión, a $-1,3$ V/ESC, aproximadamente. La Región 2 se formó con anterioridad al segundo punto de inflexión del potencial. Después de este segundo punto de inflexión, el potencial se estabilizó debido al desprendimiento de burbujas de hidrógeno, indicando que todos los productos de corrosión existentes sobre el bronce se habían reducido y la superficie aparecía limpia. Durante la formación de la Región 2, sobre el bronce se observaban los cristales blancos desarrollados sobre las probetas después de exponerse 12 días a una HR del 100%. Así, esta región podría ser debida a la reducción de algún compuesto de plomo, como el carbonato de plomo de color blanco, poco soluble; el espectro I. de la figura 36 corrobora esta opinión. Las probetas se sometieron a este ensayo de

reducción catódica recién lijadas, por lo que no tuvieron tiempo para desarrollar una película de Cu_2O con el suficiente espesor que taponara los lugares por donde se segregaba el plomo.

La figura 41 muestra un esquema del fenómeno que se acaba de mencionar. Después de la reducción de los compuestos de la superficie, en las zonas donde había cristales blancos con cierto grosor, se apreciaba una superficie plana de color plateado. Lo que indicaba la reducción del carbonato de plomo a plomo metálico.

En la curva obtenida con bronce patinado, después de 1 día de experimentación (figura 24), la primera región de reducción (Región 1), muestra sólo una pequeña meseta inicial, seguida de una caída de potencial en el primer punto de inflexión que llega a $-0,95$ mV/ESC, aproximadamente, donde comienza la segunda región de reducción (Región 2). El segundo rellano fue amplio, después de la caída de potencial del mismo, en el segundo punto de inflexión, tuvo lugar la formación de hidrógeno, en torno a $-1,3$ V/ESC. Como se muestra en la Tabla XIV, la Región 1 y la Región 2, podrían ser atribuidas a la reducción de Cu_2O y Cu_2S , respectivamente. Finalmente, la figura 24 incluye una tercera curva de reducción del bronce patinado, después de 12 días de experimentación, los compuestos formados sobre el bronce y los puntos de inflexión se desplazan hacia tiempos mayores y potenciales más negativos. Estos fenómenos se interpretan como un aumento del espesor de la capa de productos formados sobre el bronce (43).

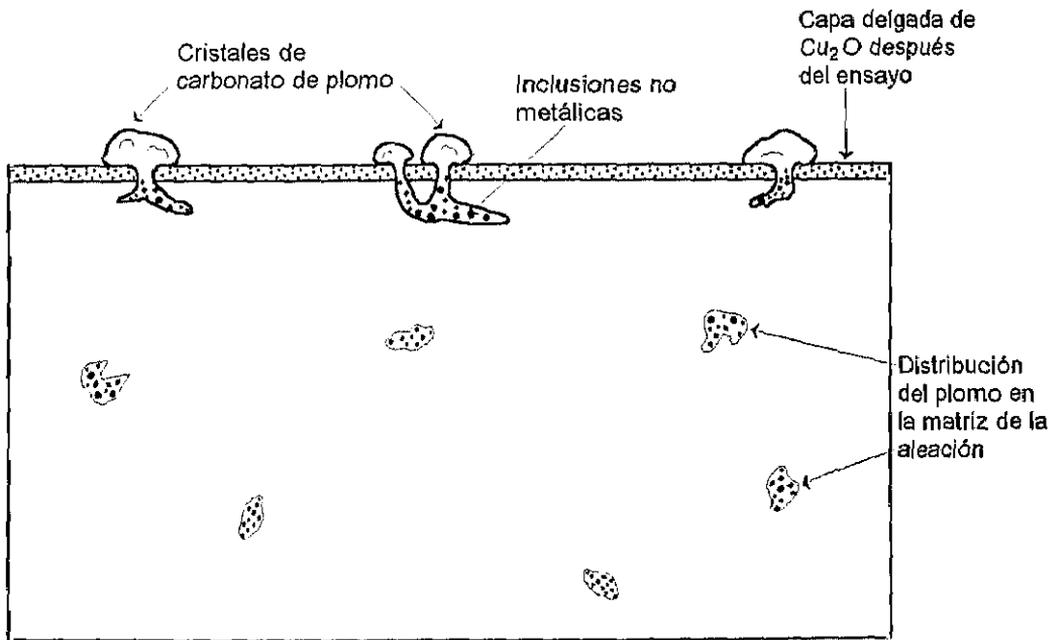


Fig 41. Aspecto de una probeta de bronce A expuesta a una atmósfera de 100% de HR, exenta de contaminación.

En la figura 25 pueden observarse dos curvas galvanostáticas realizadas con el bronce A, con y sin pátina, contaminado con 20 mg NaCl/m²-día. La curva obtenida con el bronce sin pátina muestra una única región de reducción (Región 1). Por el contrario, con bronce patinado se forman dos regiones de reducción; en este caso, se necesita una densidad de corriente elevada, 14 mA/cm², para producir la reducción de la capa de productos de corrosión. De acuerdo con la Tabla XIV, esta capa de productos de corrosión podría estar formada por Cu₂O y Cu₂S.

Los voltamogramas obtenidos durante la reducción del bronce A sin patinar, contaminado con 10 y 20 mg NaCl/m²-día, mostraron sólo un pico principal de reducción, el cual estaba poco definido, próximo a -1,3 V/ESC (figura 26), que se atribuye al Cu₂O. La densidad de corriente del pico aumentó al pasar de 10 a 20 mg NaCl/m²-día. En el bronce patinado, se obtuvo un pico próximo a -4,0 V/ESC (figura 27) y fue similar para las dos concentraciones de NaCl estudiadas. Este único pico se puede atribuir a la reducción del Cu₂S, no apreciándose otros, como pudiera ser el del Cu₂O subyacente. De la observación de las figuras 26 y 27, se puede concluir que la elevada densidad de corriente del pico catódico en bronce patinado, enmascara la presencia de picos más pequeños que pudieran existir debidos a los óxidos de cobre.

La figura 28 muestra las curvas de reducción, potencial-densidad de corriente, del bronce A sin patinar, expuesto a la acción del dióxido de azufre durante 21 días. A baja concentración de SO₂, se define sólo un pico catódico, ancho; a medida que aumenta la concentración de SO₂, el pico catódico se define mejor. Para la concentración de 7,30 ppm de SO₂

se definen dos picos catódicos, uno próximo a $-0,9$ V/ESC, de mayor intensidad, y el otro a $-1,15$ V/ESC, menos pronunciado. La formación de estos dos picos podría ser interpretada como la reducción de Cu_2O y $\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Así, la concentración de $7,30$ ppm de SO_2 podría ser suficiente para formar el compuesto $\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Con el bronce patinado y expuesto a la acción del dióxido de azufre, se obtuvieron dos picos de mayor intensidad que los anteriores (figura 29), en este caso, el segundo pico, a aproximadamente $-1,3$ V/ESC, es más pronunciado que el primero, y en ocasiones, presenta un doblete que se atribuye al $\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, identificado con DRX (Tabla XIV).

La figura 30, muestra una curva potencial-tiempo para el bronce A sin patinar, expuesto a la acción de 225 ppm de vapor de ácido acético durante 21 días. La probeta presentaba numerosos cristales verdes, identificados como $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (Tabla XIV). Los cristales verdes de acetato de cobre se solubilizaron en la disolución de acetato de sodio $0,1\text{M}$ durante la hora en que se desaireó esta disolución con nitrógeno. En la figura 30 se observa una única región, amplia, que por el aspecto visual corresponde a la reducción del Cu_2O , de color granate.

La figura 31 muestra las curvas de reducción catódica del bronce A sin patinar expuesto a la acción de 314 ppm de vapor de ácido fórmico, durante 21 días de ensayo. Las curvas se obtuvieron en solución de acetato sódico $0,1\text{M}$ desaireada con nitrógeno durante una hora. La forma de las curvas potenciodinámicas indica que, a medida que aumenta la velocidad de barrido de potencial, el pico de reducción cambia hacia

potenciales más negativos. Este comportamiento se asocia con un proceso de difusión (1).

VI. CONCLUSIONES

VI. CONCLUSIONES

1. El método experimental propuesto para simular en el laboratorio la contaminación por el vapor de los ácidos acético y fórmico es un procedimiento sencillo, basado en la ley de Raoult. Asimismo, a través de la constante de disociación del dióxido de azufre, gas parcialmente soluble, se ha calculado el nivel de contaminante en la atmósfera del desecador. Finalmente, el procedimiento utilizado para contaminar con cloruro de sodio, es un método clásico en los estudios acelerados de corrosión atmosférica.
2. Las dos técnicas electroquímicas utilizadas, voltametría (curvas de reducción potencial-intensidad) y reducción utilizando una densidad de corriente constante (curvas potencial-tiempo), permiten estudiar los distintos parámetros con influencia en el proceso de patinado artificial del bronce.
3. Las pátinas obtenidas sobre los bronce A (87% Cu, 8% Sn, 5% Pb) y B (85% Cu, 5% Sn, 5% Pb, 5% Zn) con sulfuro potásico al 10%, no presentaron diferencias estructurales. No obstante, la composición de los bronce tiene cierta influencia en el proceso de formación de la misma, obteniéndose mejores acabados en el bronce A.

4. La disolución utilizada en el tratamiento químico del bronce, sulfuro potásico, presentó buen comportamiento en la obtención de pátinas homogéneas. Siendo muy buena la reproducibilidad de los ensayos realizados.
5. La concentración de la disolución de sulfuro potásico junto con la temperatura y el tiempo de inmersión, permiten obtener pátinas de color y espesor distintos. No obstante, una concentración de sulfuro potásico del 0,01% es insuficiente para obtener el color negro en la superficie del bronce. Los espesores de pátina obtenidos con la concentración de K_2S al 10% son de 2-6 micrómetros.
6. Los resultados muestran que los principales compuestos formados sobre cobre y bronce patinados artificialmente son: Cu_2O y Cu_2S , si bien, para el cobre, ocasionalmente, pueden encontrarse trazas de CuO . En presencia de contaminación por SO_2 , los principales productos de corrosión en probetas no patinadas son Cu_2O y $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 5H_2O$, y en el caso de probetas patinadas, estos mismos y Cu_2S . En el caso de contaminación por vapor del ácido acético se encontraron fundamentalmente, Cu_2O y $Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot xH_2O$, y Cu_2S en probetas patinadas. Los principales productos encontrados en probetas contaminadas por vapor del ácido fórmico fueron Cu_2O y $Cu(HCO_2)_2$, además del Cu_2S en probetas patinadas. Finalmente, en probetas contaminadas con $NaCl$, las especies detectadas fueron Cu_2O y Cu_2S . Por tanto, el tipo de contaminación a que se someten las probetas de bronce determina la clase de productos de corrosión que sobre ellas se desarrollan.

7. Prácticamente, no se ha encontrado efecto del estaño y del plomo en el proceso de patinado artificial del bronce A, y en cuanto a los ensayos de reducción catódica, no parece determinante la presencia de los mismos en la aleación.

8. Se ha observado distinta velocidad de corrosión de los bronce A y B, con y sin pátina, sometidos a la acción de los diferentes contaminantes, ofreciendo en general, menor velocidad de corrosión el bronce B con y sin pátina que el bronce A. Se ha observado la gran agresividad del vapor de los ácidos acético y fórmico, produciendo mayor velocidad de corrosión el vapor del ácido acético. En cuanto al SO_2 hay que destacar el distinto comportamiento entre el bronce A y el B, pues aún siendo del mismo orden las velocidades de corrosión, en el bronce A patinado la velocidad de corrosión es mayor en presencia de pátina, por el contrario, en el bronce B la pátina ofrece cierta protección. Finalmente, en el caso de contaminación con NaCl, las velocidades de corrosión son similares para ambos bronce sin pátina. Cuando hay pátina, el bronce A presenta mayor velocidad de corrosión.

9. Existe una relación lineal entre la intensidad del pico catódico, a la cual se reducen la especies químicas desarrolladas sobre el bronce, y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial, lo que permite conocer la difusión de especies químicas a través de la pátina. Así, a través del coeficiente de difusión puede conocerse el poder protector de la pátina, comprobándose que cuanto más porosa es ésta, mayor es el coeficiente de difusión.

10. La caracterización de la pátina a través de las técnicas electroquímicas utilizadas, resulta más sencilla en probetas sin someter al tratamiento con sulfuro potásico al 10%. Factores como el espesor de la pátina y la velocidad de barrido de potencial, influyen en el potencial de reducción de las especies químicas y la intensidad de los picos catódicos, resultando compleja la interpretación de los resultados.

11. Los óxidos formados sobre el cobre presentan una estructura duplex. Una primera capa interna de Cu_2O adyacente al cobre base, sobre la que se desarrolla una capa externa de CuO . Por el contrario, los resultados obtenidos en bronce no permiten asegurar que se cumpla este tipo de estructura.

VII. PROBLEMÁTICA PENDIENTE

VII. PROBLEMÁTICA PENDIENTE

Con la realización de la presente tesis doctoral, como es habitual cuando se inicia una nueva línea de investigación, más que resolver puntos concretos y cerrar temas de forma definitiva, han surgido numerosas preguntas a las que sería deseable dar respuesta. Así, tendría interés:

1. Comprobar el efecto de la preparación superficial de las probetas para conseguir una buena adherencia de la pátina al substrato de bronce. Sería interesante estudiar el desengrase catódico, dado que en ocasiones el desengrase del bronce no se realiza con la rigurosidad deseada, quedando restos de impurezas que pueden tener influencia en el posterior proceso de patinado artificial.
2. Realizar un estudio en profundidad sobre los compuestos formados sobre el bronce durante las diferentes etapas del proceso de patinado artificial, utilizando la técnica de análisis de superficie ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), denominada también XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Con esta poderosa técnica sería posible superar las limitaciones encontradas con los métodos electroquímicos utilizados. De esta forma, se podría conocer el efecto del estaño, plomo y cinc en la formación de la pátina, lo cual, tiene una importancia práctica enorme, ya que puede indicar las propiedades de la pátina formada sobre monumentos de bronce expuestos al exterior. En este sentido, podría ser interesante estudiar los procesos de

pasivación del bronce y la aparición de dobletes en algunas curvas de reducción catódica, que son difíciles de interpretar utilizando sólo las técnicas electroquímicas.

3. Exponer probetas de bronce directamente a la atmósfera natural para estudiar el efecto de la contaminación. Para tal fin, se debería disponer de dos tipos de probetas. Unas, como las aquí utilizadas, para analizar mediante diferentes técnicas los compuestos formados, y otras, de especial diseño, que permitieran cuantificar la velocidad de corrosión del bronce en diferentes condiciones ambientales, en presencia de humedad, lluvia, etc.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) BARD, A.J. y FAULKNER, L.R., "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications", John Wiley, Nueva York, (1980), p. 218.
- (2) BARTON, K., "Protection Against Atmospheric Corrosion", John Wiley and Sons, Londres, (1973), pp. 15-73.
- (3) BAXTER, J.P., GRUNZE, M. y KONG, C.W., *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. 16, (1988), p. 1123.
- (4) BERTOCCI, U., *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 125, nº 10, (1978), p. 1599.
- (5) BOUSCAREN, R. y ALLEMAND, N., *Pollution Atmosphérique*, Jul.-sep., (1989), pp. 273-281.
- (6) BOUSCAREN, R., *Pollution Atmosphérique*, Jul-Sep.,(1989), pp. 269-272.
- (7) BRACHERT, T. "La Pátina nell Restauro delle Opere d'Arte", Nardino Editore, Florencia, (1990).
- (8) "Los Bronces Romanos en España", (Catálogo-exposición), Ministerio de Cultura, Dirección. Gral. de Bellas Artes y Archivos, Madrid, (1990), p.160.
- (9) BURKE, L.D., AHERN, M.J.G. y RYAN, T.G., *J. Electrochem. Soc.*, Vol.137, (1990), p. 553.
- (10) CALVO, R., "Prontuario Metalotécnico", Tomo II: Aplicaciones, INTA, (1963).
- (11) CHAWLA, S.K. y PAYER, J.H., *Corrosion*, Vol. 46, nº 10, (1990), pp: 860-865.

- (12) CHAWLA, S.K. y PAYER, J.H., *J. Electrochem. Soc.*, Vol.137, (1990), p.60.
- (13) CHAWLA, S.K., RICKETT, B.I., SANKARRAMAN, N y PAYER, J.H., *Corros. Sci.*, Vol. 33, nº 10, (1992), pp. 1617-1631.
- (14) CLARKE, S.G. y LONGHURST, E.E., *J. Appl. Chem.*, Vol. 11, (1961), pp. 435-443.
- (15) "La Conservation Préventive de la Pierre", (Museos y Monumentos. XVIII), UNESCO, Ginebra, (1982).
- (16) DEUTSCHER, R.L. y WOODS, R., *J. Appl. Electrochem.*, Vol.16, (1986), p. 413.
- (17) Diccionario Universal de Arte. Ed. Argos-Vergara, Tomo I, Barcelona, (1979).
- (18) DONOVAN, P.D., "Protection of Metals from Corrosion in Storage and Transit", Ed. Ellis Horwood Limited, John Wiley, Londres, (1986), pp. 78-100.
- (19) Enciclopedia Universal Ilustrada Europeo-Americana, Ed. Espasa-Calpe, Madrid-Barcelona, (1968), p. 953.
- (20) EVANS, U.R., "Metallic Corrosion Passivity and Protection", Ed. Edward Arnold, Londres, (1948), pp. 64 y 156-157.
- (21) EVANS, U.R., "The Corrosion and Oxidation of Metals: Scientific Principles and Practical Applications", E. Arnold, Londres, (1960), pp. 22 y 517.
- (22) FELIU, S. y MORCILLO, M., "Corrosión y Protección de los Metales en la Atmósfera", Ed. Bellaterra, Barcelona, (1982), p. 52 y 60.
- (23) FIAUD, C. y GHIMOUZ, N., *Br. Corr. J.*, Vol.24, (1989), p. 279.
- (24) FIAUD, C., SAFAVI, M. y VEDEL, J., *Werks. Korros.*, Vol. 35, (1984), pp. 361-366.

- (25) FRANCE-LANORD, A., "Métaux Anciens. Structure et Caractéristiques. Fiches Techniques", ICCROM, Roma, (1980), p. 39.
- (26) GENNERO DE CHIALVO, M.R., MARCHIANO, S.L. y ARVIA, A., *J. Appl. Electrochem.*, Vol.14, (1984), p.165.
- (27) GETTENS, R.J., "Recent Advances in Conservation", Ed. G. Thomson, Butterworths, IIC, Londres, (1963), pp. 89-92.
- (28) GOMARA, E. y MARTÍNEZ, M., *Qímica e Industria*, Vol. 37, nº 6, (1991), pp. 477-479.
- (29) GRAEDEL, T.E., *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 14, nº 4, (1994), p. 924.
- (30) GRAEDEL, T.E., McCROY-JOY, C. y FRANEY, J.P., *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 133, nº 2, (1986), pp. 452-453.
- (31) GRAEDEL, T.E., NASSAU, K. y FRANEY, J.P., *Corros. Sci.*, Vol. 27, nº 7, (1987), pp. 639-657.
- (32) HISCOX, G.D. y HOPKINS, A.A., "El Recetario Industrial", Ed. Gustavo Gili, Barcelona, (1987), p. 141.
- (33) KIRK, R., Enciclopedia de Tecnología Química. Unión Topográfica Editorial Hispano-Americana, Méjico, (1962), pp. 131 y 1019.
- (34) KLOCKMANN y RAMDOHR, "Tratado de Mineralogía", Ed. Gustavo Gili, Barcelona, (1955).
- (35) KNOTKOVA-CERMAKOVA, D. y VICKOVA, J., *Br. Corros. J.*, Vol. 6, (1971), pp. 17-22.
- (36) KRISHNAMOORTHY, P.K. y SIRCAR, S.C., *Oxid. Met.*, Vol. 2, (1970), pp. 349-360.
- (37) KÜZECI, E. y KAMMEL, R., "Process Control and Automation in Extractive Metallurgy", Ed. E.H. Partelpoeg y D.C. Himmesocte, The Minerals, Metals & Materials Society, (1988), p. 55.

- (38) LEIDHEISER, H. Jr, "The Corrosion of Copper, Tin, and Their Alloys", John Wiley, Nueva York, (1971), pp. 71-125.
- (39) LENGLET, M., KARTOUNI, K. y DELAHAYE, D., *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 21, (1991), p. 697.
- (40) LEONI, M., "Elementi di Metallurgia Applicata al Restauro delle Opere d'Arte", Ed. Opus Libri, Florencia, (1984), pp. 81-91.
- (41) LORA, F. de, y MIRÓ, J., "Técnicas de Defensa del Medio Ambiente", Vol. I y II, Ed. Labor, Barcelona, (1978), pp. 326 y 1027.
- (42) MALTESE, C., "Las Técnicas Artísticas", Manuales Arte Cátedra, Madrid, (1985), p. 42.
- (43) MARTINS, M.E. y ARVIA, A.J., *J. Electroanal. Chem.*, Vol.165, (1984), p. 135.
- (44) MATTSSON, E. y HOLM, R., "Atmosferic Corrosion", Ed. W.H. Ailor, John Wiley, Nueva York, (1982), pp. 365-381.
- (45) MIRAVED, J. J., "Metales y Aleaciones no Férricas", ETSI Minas, Madrid, (1963), p. 25.
- (46) MOREIRA, A.H., BENEDETTI, A.V., CABOT, P.L. y SUMODJO, P.T.A., *Electrochim. Acta*, Vol. 38, (1993), p. 981.
- (47) MOUREY, W., "La Conservation des Antiquités Métalliques". L.C.R.R.A. Draguignan, (1987), pp. 57-58.
- (48) MURATA, K., IKEDA, S. UTSUNOMIYA, T. y YASUI A., *Talanta*, Vol. 23, (1976), p. 529.
- (49) NASSAU, K., GALLAGHER, P.K., MILLER, A.E. y GRAEDEL, T.E., *Corros. Sci.*, Vol. 27, nº 7, (1987), pp. 669-684.
- (50) NASSAU, K., MILLER, A.E. y GRAEDEL, T.E., *Corros. Sci.*, Vol. 27, nº 7, (1987), pp. 703-719.

- (51) Norma ASTM G1-88, "Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens".
- (52) NORTH, N. A., *Corros. Australas.*, Vol. 10, nº 5, (1985), pp. 8-10.
- (53) OPILA, R.L., *Corros. Sci.*, Vol. 27, nº 7, (1987), pp. 685-694.
- (54) PLINIO, "Textos de Historia del Arte", Ed. Visor, Colección: La balsa de la Medusa, Madrid, (1987), pp. 22, 32 y 33.
- (55) POPS, H. y HENNESSY, D.R., *Wire J.*, Vol. 10, nº 3, (1977), pp. 50-57.
- (56) REINHARD, G. y IRMSCHER, Chr., *Werks. Korros.*, Vol. 32, (1981), pp. 377-381.
- (57) ROBBIOLA, L. y HURTEL, L.P., *Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie*, Vol. 88, nº 12. (1991), p. 809.
- (58) ROZENFELD, I.L., "Atmospheric Corrosion of Metals", Editor E.C. Greco, NACE, Houston, Texas (1972), pp. 25 y 126.
- (59) SAIZ-JIMÉNEZ, C., Ponencia presentada en el Encuentro Europeo sobre Patrimonio Histórico Artístico y Contaminación, Madrid, (1992), pp. 107-112.
- (60) SANS, R. y PABLO, J. de., "Ingeniería Ambiental: Contaminación y Tratamientos", Ed. Marcombo, Barcelona, (1989), pp. 13-65
- (61) SEINFELD, J H., "Contaminación Atmosférica. Fundamentos Físicos y Químicos", Instituto de Estudios de Administración Local, Madrid, (1978).
- (62) SHARMA, S.P., *J. Electrochem. Soc.*, Vol.127, (1980), p. 21.
- (63) SHIMIZU, K., KOBAYASHI, K., THOMPSON, G.E. y WOOD, G.C., *Corros.Sci.*, Vol. 36, (1994), p. 621.
- (64) STREHBLOW, H.H. y TITZE, B., *Electrochim. Acta*, Vol.25, (1980), p. 836.

- (65) SU, Y-Y. y MAREK, M., *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 141, (1994), pp. 940-942.
- (66) SUTTER, E.M.M., FIAUD, C. y LINCOT, D., *Electrochim. Acta*, Vol.38, (1993), p. 1471.
- (67) TAYLOR, H.S., "A Treatise on Physical Chemistry", D. Van Nostrand, Nueva York, (1931), pp. 359-361.
- (68) TELLECHEA, D.I., "Enciclopedia de la Conservación y Restauración", Ed. Technotransfer, R.L., Argentina, (1981).
- (69) TOMASHOV, N.D., "Theory of Corrosion and Protection of Metals. The Science of Corrosion", Macmillan Company, Londres, (1966), pp. 370-373.
- (70) VEDEL, J. y SOUBEYRAND, M., *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 127, (1980), p. 1730.
- (71) VERNON, W.H.J., *J. Chem. Soc.*, Londres, (1934), pp. 1853-1859.
- (72) VOGEL, A.I., "Química Analítica Cualitativa", Ed. Kapelusz, Buenos Aires, (1969), p. 761.