

PÁTINAS PROTECTORAS DEL COBRE EN ESCULTURAS Y PIEZAS ORNAMENTALES DEL PATRIMONIO CULTURAL

¹Herrera Quintero L. K., ²Guiamet P. S. y ³Giudice C. A.

¹ Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja, Sevilla, España, e-mail lkaren@icmse.csic.es

² INIFTA (UNLP/CONICET), calle 64 y 120, (1900) La Plata, Argentina, e-mail pguiamet@inifta.unlp.edu.ar

³ Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional La Plata / CIDEPINT (CIC-CONICET), calle 52 e/121 y 122, (1900) La Plata, Argentina, e-mail cagiudice@yahoo.com

RESUMEN

El cobre y sus aleaciones han sido materiales ampliamente utilizados para la construcción de esculturas y piezas ornamentales del patrimonio cultural por su capacidad de desarrollar pátinas protectoras en condiciones atmosféricas oxidantes que corresponden a un óxido cuproso color marrón y que posteriormente se oxida a óxido cúprico. Además, de acuerdo a las características ambientales, pueden formarse otros compuestos tales como sulfatos, nitratos, carbonatos, cloruros, etc. originando la denominada "pátina verde". Debido a la importancia de estas cubiertas protectoras en la preservación del patrimonio cultural se analizan sucesivamente la composición química, las propiedades termodinámicas y las técnicas de producción de diferentes pátinas naturales y artificiales. Finalmente se discuten distintos procedimientos para limpieza y tratamiento químico de la superficie metálica.

COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL BRONCE Y DE LAS PÁTINAS NATURALES

Las aleaciones de cobre más comunes son los latones (Cu-Zn), los cuproníqueles (Cu-Ni 70:30 o Cu-Ni 90:10) y los broncees (Cu con agregados de Sn, Al o Si). Las dos primeras son principalmente de uso industrial en tuberías de agua corriente, válvulas, intercambiadores de calor, alambres, mallas, etc. Los broncees que son también utilizados para la construcción de piezas diversas, estatuas y monumentos de valor cultural presentan características mecánicas de dureza y fuerza superiores a las otras aleaciones de cobre.

La Tabla 1 muestra la composición elemental de un bronce (valores promedio obtenidos en una capa superficial de 0,2 mm de espesor como máximo), utilizado en la construcción de una escultura de valor patrimonial que ha sido expuesto a una atmósfera urbana poluida por el tránsito vehicular; se observa en su composición la presencia de 0,80% de azufre proveniente precisamente de la contaminación del medio de exposición.

Tabla 1. Composición de la aleación
(Valores obtenidos por energía de dispersión de rayos X, EDX)

Elemento	%
Aluminio	0,96
Azufre	0,80
Estaño	4,20
Cobre	94,04

Debido a la formación espontánea de pátinas, el cobre y sus aleaciones tienen una buena resistencia a la corrosión atmosférica [1, 2]. La formación del óxido de cobre es muy rápida al inicio pero una vez que la película de óxido alcanza un espesor suficientemente elevado la velocidad de crecimiento disminuye considerablemente debido a la lenta difusión de los iones cobre desde la superficie metálica a través de la capa de óxido. El film formado, generalmente de color marrón, comienza a experimentar diversos cambios.

La reacción con la atmósfera, si bien lenta y gradual, genera productos de corrosión que continúan reaccionando con el tiempo. Por ejemplo, en ambientes fuertemente poluidos con compuestos de azufre como las atmósferas urbanas, se forma primeramente sulfuro cuproso de color negro que cambia a sulfuro cúprico de color azul. También pueden formarse sales de cobre básicas de color verde como los sulfatos de cobre, carbonato básico de cobre o bien cloruro de cobre en las atmósferas marinas como se describirá más adelante. Las pátinas naturales suelen también contener pequeñas cantidades de hierro proveniente del polvo de hierro silíceo o del hollín.

Figura 1. Diagrama de Pourbaix para el cobre

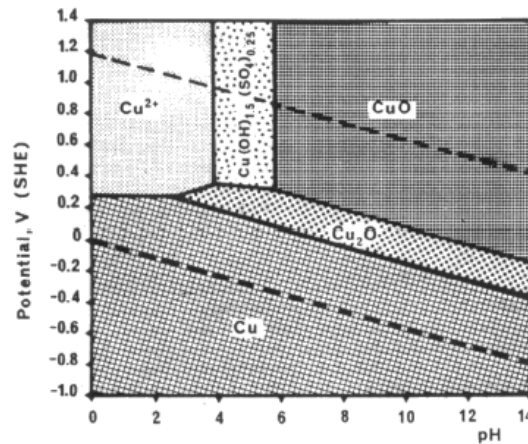
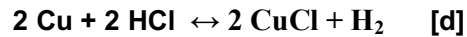
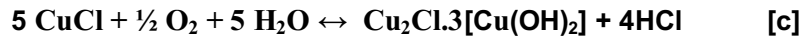
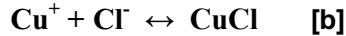
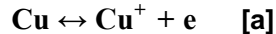


Figura 2. Reacciones de oxidación del metal base expuesto a la atmósfera



Desde un punto de vista termodinámico la pátina no puede producirse por debajo de un pH 4 como puede verse en el diagrama de Pourbaix de la Figura 1. Por encima de pH 6 el óxido de cobre es estable y la pátina no se forma.

La formación de una pátina natural toma un tiempo prolongado y no es uniforme lo cual explica el interés en la producción de pátinas artificiales y en la optimización de sus características protectoras [3, 4]. El proceso de formación de las pátinas artificiales es rápido y la superficie obtenida es homogénea con buena durabilidad. El proceso de patinado implica una limpieza preliminar de la superficie metálica (ver más adelante métodos de limpieza) que es luego oxidada antes de la aplicación de un gel de patinado de la manera más uniforme posible sobre el metal. Esto se facilita mediante la aplicación de una película de silicato de sodio para mejorar la adherencia. Este proceso es repetido varias veces para incrementar el espesor de la película que una vez en contacto con la atmósfera incrementa su adherencia con el tiempo. Gradualmente las pátinas artificiales a base de nitratos pueden cambiar a pátinas a base de sulfatos por contacto con el ambiente con lo cual se asemejan más a las pátinas naturales.

Lo primero que ocurre es la oxidación del metal base expuesto a la atmósfera para formar los iones cuproso (reacción a), Figura 2. En una atmósfera contaminada con iones cloruro, como la marina, se produce la formación del cloruro cuproso (reacción b), compuesto inestable que en presencia del oxígeno y de la humedad ambiental se transforma en el cloruro básico de cobre con la producción simultánea de ácido clorhídrico (reacción c). La presencia de este ácido hace que el cobre vuelva a reaccionar (reacción d) cerrando un ciclo entre las reacciones c-d que continúa hasta la consumición total del metal base. Este proceso sólo se detiene cuando las condiciones sean tales que no se forme el cloruro cuproso o bien desaparezca.

Sólo en caso de eliminarse el cloruro cuproso podría detenerse este proceso perjudicial denominado empíricamente como "enfermedad del bronce" [5]. Una medida efectiva para eliminarlo es efectuar lavados alcalinos y posteriormente con soluciones de benzotriazol como se indicará más adelante.

Para implementar una debida preservación posterior del bronce en una atmósfera agresiva, deberá cubrirse con un barniz o pintura protectora de tipo acrílico.

Hasta la década del '50 los métodos de patinado artificial no eran muy exitosos pero a partir de los '60 comenzó la utilización de la pátina gel conteniendo principalmente hidróxidos de cobre.

En muchos laboratorios del mundo [3, 4, 6], se ha ensayado la durabilidad de pátinas artificiales sobre superficies de cobre en condiciones de laboratorio y expuestas a una atmósfera marina. Las pátinas ensayadas contenían óxido de cobre oxidado (pátina marrón) o contenían nitrato o sulfato ya sea sin hierro (pátina azul) o con hierro (pátina verde).

En los ensayos de laboratorio se utilizó agua de lluvia artificial de características marcadamente ácidas (pH 3,15) con el objeto de probar la resistencia de la pátina a condiciones muy adversas. La composición química de las soluciones de agua de lluvia artificial se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición de agua de lluvia artificial

Agua de lluvia artificial	1	2	3
pH	3,15	4,30	5,00
Na⁺/μM	165	165	165
SO₄²⁻/μM	505	33	22
NO₃⁻/μM	71	71	71
Cl⁻/μM	71	71	71

En los ensayos de inmersión se midieron la evolución del Ec (potencial de corrosión) con el tiempo, los potenciales de óxido-reducción, el pH y la concentración de iones cobre en la solución. Se utilizaron soluciones de agua de lluvia artificial con valores de pH 3,15; 4,30 y 5,00.

Las muestras incluyeron láminas de cobre sin oxidar, con óxido cuproso y con óxido cúprico. Las pátinas ensayadas fueron a base de sulfatos o nitratos con y sin hierro. En la solución de agua de lluvia de pH 3,15 este valor se incrementó a 5,00 en sólo una semana de inmersión y si bien esto fue debido al efecto de la pátina la misma se destruyó parcialmente. En las soluciones de pH 4,30 ó 5,00 se detectaron muy pocos iones cobre en la solución y la pátina no mostró daños visibles en esas condiciones.

Los valores de Ec resultaron ser más bajos para el cobre mientras que las muestras cubiertas con pátinas a base de nitratos mostraron los valores de Ec más elevados. Las muestras con pátinas a base de sulfatos y nitratos sin hierro mostraron una marcada caída del potencial de corrosión al cabo de 20 semanas de inmersión.

El análisis del contenido de cobre disuelto en la solución de agua artificial mostró que los valores más altos se obtuvieron en presencia de muestras cubiertas con pátinas a base de

nitrate (without iron). The blue color of the coating began to disappear indicating its destruction. In the samples exposed to a natural marine atmosphere it was possible to state that after 6 months only the coatings based on sulfate with the addition of iron remained unaltered. The coatings based on nitrate and sulfate without iron had lost the characteristic blue color while the coating based on nitrate with iron completely lost the greenish color.

As conclusions of this study it can be affirmed that artificial coatings based on sulfate are more resistant than those based on nitrate. At pH values lower than 4,0 in rainwater the coating is damaged rapidly. In a marine environment the coatings based on sulfate with iron were the only ones resistant to the atmosphere after a half year of exposure.

MÉTODOS DE LIMPIEZA Y TRATAMIENTO QUÍMICO

In metal pieces of cultural heritage three types of treatments can be used:

- a) mechanical treatments
- b) electrochemical treatments
- c) chemical treatments

They can be used with the objective of improving the results when that is feasible. For the conservation of metal cultural goods mechanical methods do not constitute a very attractive alternative due to the wear they cause on the material but they conform a preliminary operation necessary in many cases to facilitate the action of chemical agents, to eliminate the by-products or to give the final termination of the applied treatment. Briefly they can be mentioned: polishing, grinding, brushing and the processes that apply air under pressure.

Electrochemical treatments are of limited application in pieces of cultural heritage because they are limited to the shape and size of the piece being impracticable in the case of sculptures or monuments of considerable dimensions.

Chemical methods that are based on the use of selective action solutions according to the metal or alloy to be treated and that seek the removal of corrosion products through the formation of complexes or chelates are very varied [7].

For each type of metal or alloy the restorer must consider that no method can be applied universally but that it must always be adapted to the specific material. Before the application of chemical methods it is necessary to carry out a detailed study of the surface with the appropriate instrument and a proper chemical characterization of the deposits present on the metal surface. For the chemical cleaning of copper and alloys such as bronze the complete immersion of the piece in the cleaning solution or the localized application can be used. The application time and the concentration of the reagent will depend on the surface conservation state of the object to be treated. There are indispensable steps such as degreasing of the surface and the elimination of previous coatings.

Once this elimination is achieved, the object must be removed from the treatment container and subjected to a rapid rinse. This step is indispensable when acid solutions have been used, proceeding in addition to the neutralization of the solution residues.

mediante la inmersión o frotado con una solución de bicarbonato de sodio en agua. Una vez efectuada la etapa de neutralización se debe proceder a un enjuague final.

En la Tabla 3 se incluyen diversas soluciones ácidas y alcalinas empleadas en la limpieza de aleaciones de cobre.

Las piezas deben extraerse de la solución de limpieza y proceder a su lavado, cepillando con solución de bicarbonato de sodio diluida, enjuagando con alcohol y acetona sucesivamente y dejando secar.

Tabla 3. Soluciones ácidas y alcalinas empleadas en la limpieza de aleaciones de cobre

Soluciones ácidas	
Ácido cítrico	2-10%
Ácido acético	25%
Ácido sulfúrico	5-10% (para un nivel de incrustación mayor, capas negras)
Ácido nítrico	1-10%
Ácido fórmico	5-20%
Soluciones alcalinas	
Agua amoniacal	3-10% (muy efectiva para el bronce dorado)
Sal de Rochelle	(para un nivel de incrustación mayor, piezas arqueológicas)
Hexametáfosfato de sodio	5-15% (fundamentalmente para eliminar depósitos calcáreos)
Carbonato de amonio	25% (para piezas colocadas en exteriores)

De ser necesario para asegurar la preservación de la superficie se puede aplicar algún tipo de recubrimiento protector adecuado.

Además de los tratamientos con las soluciones ácidas o alcalinas mencionadas en la Tabla 3 también se pueden utilizar mezclas de amoníaco-acetona en distintas proporciones, siendo una de las más comunes la fórmula en la cual agua, amoníaco y acetona se agregan en proporciones iguales o bien la que incluye también alcohol etílico.

El fundamento de la utilización de estas mezclas es aprovechar la acción limpiante del amoníaco sobre el metal base y la eliminación de las grasas y otras suciedades presentes por medio de los solventes.

Otra metodología de limpieza útil para piezas de reducidas dimensiones es la ultrasónica para la cual se usa generalmente una solución de tartrato de sodio y potasio al 5% aplicando frecuencias de 20 a 40 kilociclos/segundo de forma intermitente a una temperatura constante entre 40-70°C. Este tipo de tratamiento tiene una duración límite de aplicación no mayor de 5 minutos.

Como procedimiento de enjuague lo habitual es el uso de agua corriente, agua destilada o agua deionizada en abundancia para garantizar la remoción completa de vestigios de los reactivos químicos. El secado puede hacerse, según el caso (ubicación y tamaño de la pieza) mediante la aplicación de aire caliente o mediante el enjuague con solventes orgánicos miscibles en agua como el alcohol o la acetona.

Como ya se mencionó anteriormente la neutralización de residuos ácidos del tratamiento químico se puede efectuar con soluciones diluidas de bicarbonato de sodio o mediante el frotado con pastas de bicarbonato de sodio y agua.

Para garantizar la estabilidad de una pátina protectora, fundamentalmente si hay una contaminación con iones cloruro provenientes del medio ambiente, hay varias opciones posibles:

a) Aplicación de una solución de benzotriazol al 3% que forma un complejo insoluble entre este compuesto y los iones cúprico que cubren la superficie y evita la acción del oxígeno y la humedad.

b) Aplicación de una pasta de óxido de plata y alcohol cuidando de que tenga buen acceso a las cavidades de la pieza a tratar. Posteriormente se coloca el objeto en una atmósfera de humedad relativa del 80% aproximadamente. De esta forma el óxido de plata (Ag_2O) reacciona con el cloruro cuproso (CuCl) formando compuestos insolubles, el cloruro de plata (AgCl) y el óxido de cobre (Cu_2O).

c) Aplicación de una solución de sesquicarbonato de sodio mediante baños sucesivos en una solución de sesquicarbonato de sodio al 5% hasta que la solución quede libre de iones cloruro. La base de este tratamiento es la transformación del cloruro cuproso (CuCl) no protector en el óxido de cobre (Cu_2O) estable y protector. El enjuague final de las piezas puede hacerse con agua deionizada.

El tratamiento con benzotriazol o sesquicarbonato de sodio es recomendable en casos de ataque uniforme de la superficie metálica mientras que el uso de la pasta de óxido de plata es indicado cuando existe ataque localizado ("pitting").

La preservación final de la superficie una vez efectuada la limpieza se hace mediante la aplicación de cubiertas protectoras como las lacas acrílicas, lacas de celulosa, soluciones hidrofobizantes e incluso productos naturales como ceras microcristalinas, parafinas, lanolinas, etc.

CONSIDERACIONES FINALES

Se debe establecer que para los objetos metálicos de valor cultural es importante procurar evitar procedimientos de intervención lo cual lleva al concepto de Conservación Preventiva.

Una capa de productos de corrosión puede contener datos de valor arqueológico importante en cuyo caso debe ser mantenida y no removerse indiscriminadamente.

El restaurador debe procurar preservar la mayor cantidad de datos diagnósticos posibles siempre que permanezcan estables químicamente, preservando las superficies originales, las formas y las dimensiones del objeto en cuestión.

Dos conceptos importantes que deben ser respetados por el restaurador son el principio de mínima intervención y el principio de la reversibilidad del tratamiento, garantizando la integridad de la pieza desde el punto de vista físico, histórico y arqueológico.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado en parte por la Red XV-E de CYTED (Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo) y en parte por el proyecto PICT 13-06782 de la Secretaría de Ciencia y Tecnología (SECyT), Argentina.

REFERENCIAS

- [1] Baboian R., Cliver E.B., *Materials Performance*. 25, 1986, 12 pp.
- [2] Morcillo M., Almeida M.EM. Corrosión y protección de metales en las atmósferas de Iberoamérica, "Corrosión atmosférica del cobre", M. Morcillo et al., Eds. CYTED, Madrid 1998. Parte I, 43 pp.
- [3] Virtanen J., Aromaa J., Forsén O., Korpinen T. "Durability of artificial patina on copper", Proc. 15th International Corrosion Congress, paper 041, (CD Rom), Granada, España 2002, 6 pp.
- [4] Cortés J.F., Rodríguez F.J. "Effect of relative humidity on the formation of artificial patina on copper substrate", Proc. 15th International Corrosion Congress, paper 657, (CD Rom), Granada, España 2002, 5 pp.
- [5] Lago D., de Miranda L., Sathler L. "Artificial patina process applied to bronze structures under climates conditions of Rio de Janeiro City", Proc. 15th International Corrosion Congress, Granada, paper 526, (CD Rom), España, 2002, 8 pp.
- [6] do Lago D.C.B., D. Sc. Thesis, Federal University of Rio de Janeiro, Department of Metallurgical and Materials Engineering 2001, 32 pp.
- [7] Cepero Acán A.C. Recopilación de Materiales Científicos, Centro Nacional de Conservación, Restauración y Museología "Principios científicos del deterioro de los objetos de arte metálicos y de sus tratamientos de conservación", II Parte: Los principios de la limpieza y conservación de los objetos de arte metálicos (CENCREM), CD-Rom, La Habana, Cuba 2002.