

EL COBRE PROTECTOR ARTIFICIAL Y NATURAL DE PIEZAS ORNAMENTALES HISTÓRICAS.

COPPER NATURAL AND ARTIFICIAL PROTECTOR OF HISTORICAL ORNAMENTAL PIECES.

Patricia Guiamet * **

RESUMEN

En la construcción de piezas ornamentales y objetos pertenecientes al patrimonio cultural histórico y arqueológico se han empleado el cobre y sus aleaciones por su capacidad de formar pátinas protectoras contra la corrosión en condiciones atmosféricas oxidantes. Las pátinas pueden ser el resultado de un ataque natural o artificial sobre el sustrato metálico y son a veces producidas como forma efectiva del acabado superficial o para lograr un envejecimiento artificial en piezas nuevas de valor artístico. Bajo determinados factores ambientales (temperatura, humedad, contaminantes atmosféricos, naturales, antropogénicos, lluvia, radiación solar), pueden formarse otros compuestos originando la denominada "pátina verde", que es estéticamente agradable, y constituida generalmente por sulfatos, nitratos, carbonatos, cloruros, etc. Debido a la importancia de estas cubiertas protectoras se analizan las diferentes técnicas de producción de pátinas artificiales y naturales conjuntamente con métodos de limpieza sobre la superficie de diferentes piezas patrimoniales. Finalmente se establece que para piezas ornamentales y objetos metálicos de valor histórico/arqueológico es importante evitar en lo posible procedimientos de intervención, lo cual lleva al concepto de Conservación Preventiva, garantizando la integridad de la pieza desde el punto de vista físico, histórico y arqueológico.

Palabras clave: patrimonio histórico, piezas ornamentales, pátinas artificiales y naturales, conservación.

RESUMO

Na construção de peças decorativas e objetos que pertencem ao patrimônio histórico e arqueológico foram usados cobre e suas ligas por sua capacidade de formar patinam protetora contra corrosão em condições oxidantes atmosféricas. As patinas podem ser o resultado de ataque natural ou artificial sobre o substrato de metal e por vezes são produzidas de forma tão eficaz ou acabamento de superfície para conseguir envelhecimento artificial em novas peças de valor artístico. De acordo com determinados fatores ambientais (temperatura, umidade, poluentes atmosféricos, antropogénicos,

* Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, CCT La Plata- CONICET. CC16, Suc 4, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

** Facultad de Ciencias Veterinarias, UNLP
pguiamet@inifta.unlp.edu.ar

chuva, luz solar), a formação de outros compostos que causam o chamado “patina verde”, que é esteticamente agradável e geralmente constituído por sulfatos, nitratos, carbonatos, cloretos, etc. Devido à importância destas capas de proteção diferentes técnicas de produção de pátinas artificiais e naturais são analisadas em conjunto com métodos de limpeza sobre a superfície de diferentes partes patrimoniais. Por último, afirma que é para peças de metal ornamental e objetos de histórico/arqueológico importante evitar, procedimentos de intervenção, o que leva ao conceito de conservação preventiva, garantindo a integridade da peça do ponto de física, histórica e arqueológica.

Palavras-chave: patrimônio histórico, peças ornamentais, pátinas artificiais e naturais, conservação.

ABSTRACT

In the construction of ornamental pieces and objects belonging to historical and archaeological heritage have been used copper and its alloys for their ability to form protective film against corrosion under oxidizing atmospheric conditions. The films may be the result of natural or artificial attack on the metal substrate and sometimes are produced as effectively or surface finish to achieve artificial aging in new parts of artistic value. Under certain environmental factors (temperature, humidity, atmospheric pollutants, natural, anthropogenic, rain, sunlight), they may form other compounds originate the so-called “green patina” which is aesthetically pleasing, and generally consisting of sulphates, nitrates, carbonates, chlorides, etc. Due to the importance of the importance of these protective films different production techniques of artificial and natural films are analyzed in conjunction with cleaning methods on the surface of different pieces of cultural heritage. Finally, it states that it is for ornamental metal parts and objects of historical/archaeological important to avoid as far as possible intervention procedures, which leads to the concept of preventive conservation, ensuring the integrity of the piece from the point of view physical, historical and archaeologically.

Keywords: historical heritage, ornamental pieces, artificial and natural films, conservation.

INTRODUCCION

El cobre y el bronce han sido materiales metálicos ampliamente utilizados para la construcción de monumentos, esculturas y piezas del patrimonio histórico por su capacidad de desarrollar pátinas generalmente de color verde que son protectoras contra la corrosión (Barboian y Cliver 1986; Marabelli 1987) Las propiedades protectoras de las pátinas sobre el cobre y aleaciones radica en las características fisicoquímicas de la película protectora y en el mayor o menor grado de agresividad del medio ambiente con el cual están en contacto. El proceso

de desarrollo de la pátina lleva un extendido período de contacto que dependerá de las características ambientales, de la humedad relativa y de la concentración y tipo de contaminantes atmosféricos. La humedad relativa es importante en el desarrollo de óxidos, carbonatos o sulfatos que varía en atmósferas rurales o industriales (Cortés y Rodríguez 2002). Desde el punto de vista de su naturaleza química la composición de las pátinas y su tiempo de formación varía según la ubicación geográfica de las piezas o monumentos sobre las cuales están formadas.

Según las características ambientales, también pueden formarse otros compuestos del cobre como sulfatos, nitratos, carbonatos y cloruros, etc. El conjunto de estos productos de corrosión se denomina "pátina verde".

Si bien el proceso de oxidación del cobre ocurre en menos de un año, la formación natural de la "pátina verde" demora varios años y está constituida principalmente por sulfatos de cobre. En un ambiente libre de azufre es posible que la "pátina verde" nunca se forme. En contacto con la atmósfera la superficie del cobre se oxida formando una película de óxido cuproso de color marrón que se oxida posteriormente a óxido cúprico.

Debido al valor histórico y artístico que confieren las pátinas sobre las piezas patrimoniales de cobre o bronce, el estudio de su producción y características protectoras ha sido investigado en especial por la ingeniería de los materiales (Lago *et al.* 2002)

El estudio de las pátinas formadas espontáneamente sobre monumentos y esculturas expuestos a la atmósfera es de gran importancia en el proceso de restauración a seguir, no existiendo en la literatura especializada un consenso sobre la metodología y reglas generales de aplicación (Lago *et al.* 2002).

La producción de pátinas artificiales se puede lograr con la aplicación en frío o en caliente de sales de cobre que permiten lograr diferentes colores de cubiertas verdosas, azuladas, rojizas, anaranjadas, violeta o marrones (Virtanen *et al.* 2002).

El estudio científico de la caracterización de las pátinas formadas sobre bronce ha sido realizado en gran parte mediante la utilización del análisis por difracción de rayos X (DRX) y ha permitido sintetizar productos artificiales en escala de laboratorio desarrollando sistemas de protección basados en la aplicación de productos sintéticos.

COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL BRONCE

Pátinas naturales y artificiales

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

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 de durezas superiores a las otras aleaciones de cobre.

En la Tabla 1 se muestra la composición elemental de una aleación utilizada en la construcción de una escultura de bronce de valor patrimonial que ha sido expuesta a una atmósfera urbana poluïda por el tránsito vehicular.

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 poluïdos 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 en zonas urbanas debido al aumento

Elemento	%
Aluminio	0,96
Azufre	0,8
Estaño	4,2
Cobre	94,04

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

de la contaminación del medio ambiente (Figuras 1 y 2) 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.

Desde un punto de vista termodinámico la pátina no puede producirse por debajo de pH 4 según Pourbaix (Herrera Quintero *et al.* 2009). Por encima de pH 6 el óxido de cobre es estable y la pátina no se forma.

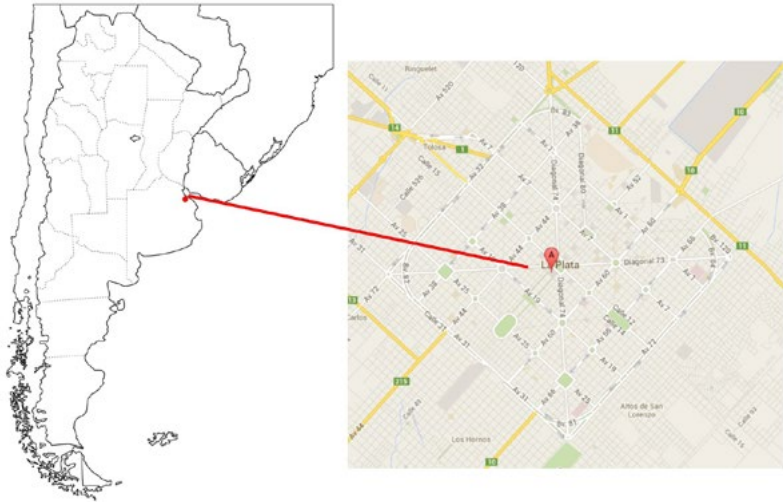


Figura 1. Ubicación de la zona



Figura 2. Catedral de La Plata, Argentina (izq.). Pátina natural de cobre (der.)

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.

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 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. 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.

Se ha ensayado la durabilidad de pátinas artificiales sobre superficies de cobre en condiciones de laboratorio y expuestas a una atmósfera marina (Virtanen *et al.* 2002). 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 (Virtanen *et al.* 2002).

Agua de lluvia artificial					
	pH	Na ⁺ /μM	SO ₄ ²⁻ /μM	NO ₃ ⁻ /μM	Cl ⁻ /μM
1	3,15	165	505	71	71
2	4,3	165	33	71	71
3	5	165	22	71	71

Tabla 2. Composición de agua de lluvia artificial

En ensayos de inmersión se midieron: la evolución del potencial de corrosión (en adelante E_c) 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, 4,3 y 5,0.

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 3,5 este valor se incrementó a 5,0 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 4,3 o 5,0 se detectaron muy pocos iones cobre en la solución y la pátina no mostró daños visibles en esas condiciones.

Los valores de E_c resultaron ser más bajos para el cobre mientras que las muestras cubiertas con pátinas a base de nitratos mostraron los valores de E_c 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 obtenían en presencia de muestras cubiertas con pátinas a base de nitratos (sin hierro). El color azul de la cubierta comenzaba a desaparecer indicando su destrucción. En las muestras expuestas a una atmósfera marina natural se pudo constatar que después de 6 meses sólo las pátinas a base de sulfato con el agregado de hierro permanecían sin alteración. Las pátinas a base de nitrato y sulfato sin hierro habían perdido el color azulado característico mientras que la pátina a base de nitrato con hierro perdía completamente el color verdoso.

MÉTODOS DE LIMPIEZA

En las piezas metálicas del patrimonio cultural se pueden utilizar diferentes tipos de tratamientos, entre los que se pueden mencionar: I) tratamientos mecánicos, II) tratamientos electroquímicos, III) tratamientos químicos.

Pueden utilizarse los tres con el objetivo de mejorar los resultados cuando eso sea factible.

Para la conservación de bienes culturales metálicos los métodos mecánicos no constituyen una alternativa muy atractiva por el desgaste que causan sobre el material, pero constituyen una operación preliminar

necesaria en muchos casos para facilitar la acción de los agentes químicos, eliminar los subproductos o para dar la terminación final del tratamiento aplicado. Brevemente pueden mencionarse el pulido, el esmerilado, el cepillado y los procesos que aplican aire a presión (Giudice 2003).

Los tratamientos electroquímicos son de aplicación restringida en piezas del patrimonio cultural pues están limitados a la forma y tamaño de la pieza siendo impracticables en el caso de esculturas o monumentos de dimensiones considerables.

Se describirán los métodos químicos que se basan en el uso de soluciones de acción selectiva según el metal o aleación a tratar y que procuran la remoción de los productos de corrosión mediante la formación de complejos o quelatos.

Para cada tipo de metal o aleación el restaurador debe considerar que ningún método puede ser aplicado universalmente sino que debe ser siempre adaptado al material específico en cuestión. Antes de la aplicación de los métodos químicos es necesario un estudio pormenorizado de la superficie con el instrumental adecuado y una debida caracterización química de los depósitos presentes sobre la superficie metálica.

Para la limpieza química del cobre y aleaciones como el bronce puede utilizarse la inmersión completa de la pieza en la solución limpiadora o la aplicación localizada. El tiempo de aplicación y la concentración del reactivo dependerán del estado de conservación superficial del objeto a tratar. Hay etapas indispensables como el desengrasado de la superficie y la eliminación de recubrimientos anteriores. Una vez lograda esta eliminación el objeto debe sacarse del recipiente de tratamiento y someterlo a un enjuague rápido. Este paso es imprescindible cuando se han utilizado soluciones ácidas (tabla 3) procediendo además a la neutralización de los vestigios de solución mediante la inmersión en una solución de bicarbonato de sodio por ejemplo, o mediante el frotado con una pasta 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 se procede a su lavado, cepillando con solución de bicarbonato de sodio diluida enjuagando con alcohol y acetona sucesivamente.

Además de los tratamientos con las soluciones ácidas o alcalinas (Sal de Rochelle para piezas arqueológicas) 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 se incluye Agua, Amoníaco y Acetona en proporciones iguales (3-A 1:1:1) o

Acido cítrico	2-10%
Acido acético	25,00%
Acido sulfúrico	5-10% (para un nivel de incrustación mayor, capas negras)
Acido nítrico	1-10%
Acido fórmico	5-20%

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

bien la fórmula Agua, Amoniaco, Acetona y Alcohol etílico se agregan en proporciones iguales (4-A).

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

Como procedimiento de enjuague lo habitual es el uso de agua corriente, agua destilada o agua de-ionizada 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 y en especial si hay una contaminación con iones cloruros del ambiente, hay varias opciones posibles:

1- aplicación de una solución de benzotriazol al 3% que forma un complejo insoluble entre este compuesto y los iones cúpricos que cubre la superficie y evita la acción del oxígeno y la humedad,

2- 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),

3- 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 cloruros. 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 de-ionizada.

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 (e.g. 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.

Como consideraciones finales sobre este tema debemos establecer que para los objetos metálicos de valor cultural es importante procurar evitar procedimientos de intervención lo cual lleva al concepto de Conservación Preventiva (Cepero Acán 2002).

CONCLUSIONES

Como conclusiones de este estudio puede afirmarse que las pátinas artificiales a base de sulfato son más resistentes que las de base nitrato. A valores de pH menores de 4.0 en el agua de lluvia la pátina se daña rápidamente. En ambiente marino las pátinas a base de sulfato con hierro fueron las únicas resistentes a la atmósfera luego de medio año de exposición.

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 posible 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.

Recibido: 14 de abril de 2016

Aceptado: 4 de julio de 2016

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP 11N713) y CONICET PIP 0200. Al †Dr. H. A. Videla por su aporte científico.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Barboian, R. y E. B. Cliver
1986. Corrosion on the Statue of Liberty. *Materials Performance* 25: 80-81.
- Cepero Acán, A. C.
2002. 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 .
- Cortés, J. F. y F. J. Rodríguez
2002 Effect of relative humidity on the formation of artificial patina on copper substrate. *Proceedings 15th International Corrosion Congress, Frontiers in Corrosion Science and Technology*, paper 657 (CD Rom): 3781-3785, Granada, España.
- Giudice, C.
2003. Patrimonio Cultural.: limpieza, consolidación y pretratamiento con biocidas. 1º *Jornadas Iberoamericanas sobre biodeterioro del patrimonio cultural iberoamericano. Prevención, restauración y preservación*. CYTED, Colombia.
- Herrera Quintero, L. K., Guimet P. y C. A. Giudice
2009. Pátinas protectoras del cobre en esculturas y piezas ornamentales del patrimonio cultural. 1er. *Congreso Iberoamericano y VIII Jornadas Técnicas de Restauración y Conservación del Patrimonio*, La Plata, Argentina. (CD Rom)
- Lago, D., Miranda L. y L. de Sathler
2002. Artificial patina process applied to bronze structures under climates conditions of Río de Janeiro City. *Proceedings 15th International Corrosion Congress, Frontiers in Corrosion Science and Technology*, paper 526 (CD Rom): 3136-3143, Granada, España.

Marabelli, M.

1987. *Conservation of Metal Statuary and Architectural Decoration in Open-Air Exposure*, ICCROM, Roma.

Virtanen, J., Aromaa J., Forsén O. y T. Korpinen

2002. Durability of artificial patina on copper. *Proceedings 15th International Corrosion Congress, Frontiers in Corrosion Science and Technology*, paper 041, (CD Rom): 697-702, Granada, España.

BREVE CURRÍCULUM VITAE DE LA AUTORA

Patricia Sandra Guiamet es Licenciada con Grado en Biología y Doctora en Ciencias Naturales por la Universidad Nacional de La Plata, y Bacterióloga Clínica e Industrial por la Universidad Nacional de La Plata. Se desempeña como docente en la Facultad de Ciencias Veterinarias de UNFL.

Ha realizado como becario posdoctoral diversas estancias en centros de Investigación: laboratorio del Departamento Solos de la Universidad de Río grande do Sul, Faculdade de Agronomia, en el Departamento de Ingeniería y Ciencia de los Materiales de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad Politécnica de Madrid, en UFRGS Brasil, en Applied Environmental Microbiology Group of School of Chemistry Physics and Radiography en la Universidad de Portsmouth , UK.

Su principal actividad investigadora se ha centrado en el estudio de la interacción entre los microorganismos y los materiales, y más concretamente en el Biodeterioro y Biocorrosión de materiales de importancia industrial y patrimonial.

Ha dictado cursos en diferentes países de Latinoamérica y ha sido invitada a conferencias internacionales. Ha participado y ha sido director en 26 Proyectos de Investigación, que han sido financiados por UNLP, CONICET, CIC, MINCYT, ROYAL SOCIETY, NATIONAL SCIENCE FOUNDATION, THE BRITISH COUNCIL, CITMA. Actualmente es la Directora del Grupo de Investigación de Biodeterioro de Materiales de INIFTA.