

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA
DE PÁTINAS EN CAMPANAS
DE BRONCE DEL SIGLO XIX,
CATEDRAL DE CUERNAVACA,
MÉXICO

• *Fausto Rodríguez-Acuña* •

RESUMEN

El conjunto catedralicio de Cuernavaca, Morelos en México, concebido inicialmente como un convento del siglo XVI, es uno de los monumentos coloniales más tempranos de América continental. El conjunto está incluido en la lista patrimonial de la UNESCO. La torre de la catedral aloja una colección de ocho campanas históricas. Un subgrupo de tres campanas del siglo XIX fue analizado en este trabajo. La meta del estudio fue generar información preliminar utilizable en el diagnóstico de conservación de los artefactos. Dos de las campanas presentan una fractura, mientras la tercera se encuentra intacta. Se realizó una caracterización metalográfica, además de la evaluación mediante técnicas electroquímicas para evaluar el comportamiento de las pátinas formadas en las distintas superficies de las campanas. Los estudios se realizaron in situ directamente sobre los cuerpos de las piezas. Previamente se efectuaron experimentos preliminares utilizando un bronce moderno de composición química similar. El trabajo describe el comportamiento de un material antiguo expuesto a la atmósfera por un periodo prolongado. Los datos obtenidos sugieren una relación entre la composición de la aleación, especialmente el contenido de estaño y plomo, y las propiedades electroquímicas de los materiales. Las técnicas utilizadas incluyen medición del potencial como función del tiempo, curvas de polarización (potenciodinámicas), espectroscopía de impedancia electroquímica, ruido electroquímico y metalografías.

-evaluación electroquímica de campanas -

La catedral de Cuernavaca, originalmente un convento del siglo XVI, es uno de los monumentos coloniales más antiguos del Continente Americano. Debido a su importancia histórica, este conjunto arquitectónico y las piezas históricas de distintas épocas que alberga fue declarado Patrimonio Cultural de la Humanidad por la UNESCO en 1994 (Ríos, 1998).

En este trabajo se estudiaron tres campanas del siglo XIX alojadas en la torre de la catedral. La colección completa consta de ocho campanas. Concretamente se estudió tanto el metal de las campanas como las pátinas presentes en sus superficies con la finalidad de aportar información acerca de diagnóstico de conservación.

-EVALUACIÓN electroquímica de campanas -

Debido a las restricciones legales, el muestreo es limitado. Por lo tanto, también se elaboró una probeta con la misma composición química, el cual fue usado preliminarmente antes de evaluar el material histórico.

Los bronce son aleaciones de cobre que pertenecen a la familia de los metales antiguos y que presentan una gran resistencia a la corrosión atmosférica. Debido a su durabilidad, el bronce ha sido utilizado a través del tiempo en diversos trabajos de arte como esculturas y elementos arquitectónicos (Veleva et.al., 1996). El bronce desarrolla pátinas con colores característicos (que van del azul pálido y verde hasta el café oscuro y negro) cuando es expuesto a la acción atmosférica (Fonseca et.al., 2004). Dichas coloraciones son consideradas estéticas y deseables bajo ciertas circunstancias. Debido a que la formación de pátinas naturales toma varios años, éstas constituyen claves indirectas de la antigüedad de los objetos, así como una fuente de información arqueológica (Robbiola et.al, 1998). La presencia y la calidad de las pátinas en los elementos y monumentos históricos son factores de suma importancia en términos de conservación (Calvo, 1999).

●
Figura 1. Campana en el primer piso, lado norte. Fractura de la campana oeste en el segundo piso.

Las pátinas no reflejan de manera directa la composición de la atmósfera pero su composición y propiedades pueden mostrar un proceso acumulativo de los contaminantes a través del tiempo (Fitzgerald et.al., 1998). Los microclimas producen distintas pátinas sobre la superficie de un mismo objeto. Los compuestos de cobre son los componentes básicos de las pátinas naturales en bronce antiguos (Graedel et.al., 1987). Las pátinas son consideradas parte de la historia de los monumentos. Por lo tanto, dependiendo del enfoque y circunstancias se tiende a preservarlas a menos que su presencia sea dañina (Morissette, 1992).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CARACTERIZACIÓN METALÚRGICA Y QUÍMICA

Se obtuvieron muestras de metal de cada una de las campanas estudiadas denominadas Campana A, Campana B y Campana C. Para cada una de ellas se establecieron tres superficies de análisis: superficie

interna (la que es golpeada por el badajo), superficie externa (la cara que da fuera del campanario) y superficie protegida (la que da al interior del campanario). Las muestras metálicas de cada campana fueron pulidas por medio de procesos metalográficos estandarizados. Para conocer la microestructura se utilizó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido; y la composición elemental se estableció por medio de la técnica de Espectrofotometría inducida con plasma. La tabla 1 muestra la composición química del material de las campanas obtenidas por espectrofotometría. El estaño y plomo fueron los mayores componentes de las aleaciones antiguas, en proporciones coherentes con la información de documentos históricos que indican que el porcentaje de estaño es alrededor de 25%. A partir de estos datos fue posible plantear la elaboración del bronce moderno.

-Evaluación electroquímica de campanas-

ELEMENTO/ CAMPANA	A	B	C	PORCEN- TAJE	BRONCE
Año de producción	1858	1842	1809		Colado
Estado de Conservación	Fracturada	Fracturada	Sin Fractura		
Cobre	72.5 %	74.5 %	72.5 %	73.2 %	73.26 %
Estaño	25 %	23 %	25.5 %	24.5 %	24.57 %
Plomo	2 %	2 %	1.5 %	1.8 %	1.45 %
Hierro	0.5%	0.5 %	0.5 %	0.5 %	0.46 %

TABLA 1. Composición química de las campanas de bronce por espectrofotometría

Las fuentes históricas no describen ningún tipo de tratamiento térmico en el proceso de manufactura de campanas. De acuerdo al diagrama de fases del cobre (Subramanian et.al., 1994), se esperaba tener una microestructura eutectoide con la composición de estaño señalada. El bronce moderno sí presenta dicha microestructura. Sin embargo, las muestras históricas de las campanas presentaron una solución

sólida. La Figura 2 muestra las microestructuras ópticas y las obtenidas por microscopía electrónica de los diferentes bronce.

Estas diferencias en microestructura pueden ser explicadas de dos maneras. La primera explicación se basa en que algunos detalles del proceso de manufactura de campanas no están completamente descritos en las fuentes históricas. La segunda posibilidad es el papel jugado por el volumen en el proceso de enfriamiento. Las diferentes velocidades de enfriamiento pueden explicar las diferencias de microestructura observadas.

-EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CAMPANAS-

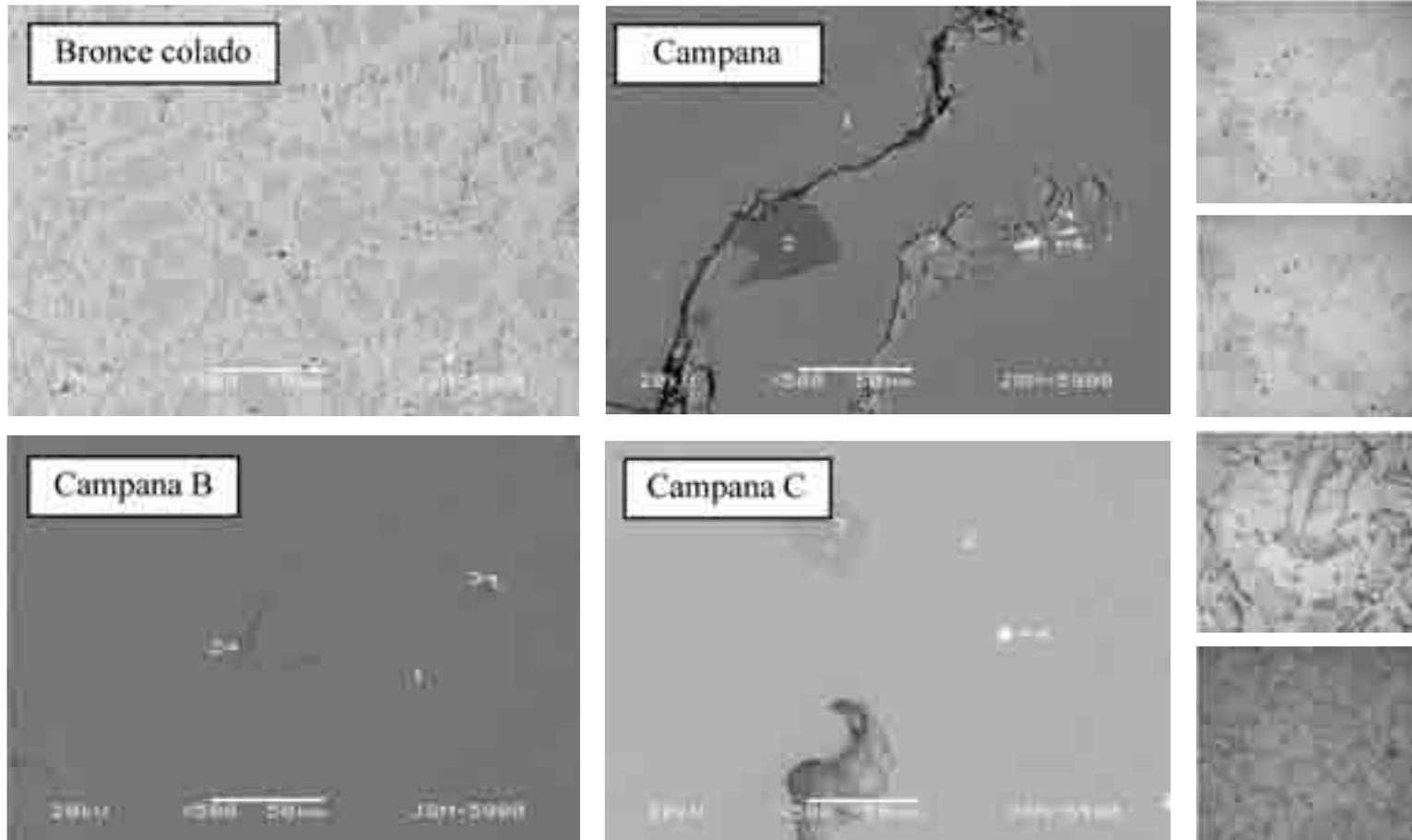


FIGURA 2. Microestructuras de bronzes. MEB 500X. Ópticas 100X. (Bronce colado, Campanas A, B y C en secuencia).

-EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CAMPANAS-

La Figura 3 presenta las pátinas de las diferentes superficies para cada una de las campanas. Las superficies expuestas muestran una coloración azul verdosa que está asociada a los sulfatos de cobre y al carbonato de cobre, compuestos comúnmente presentes en las áreas urbanas. Los colores verdes se observan en las superficies de las campanas que están en contacto con el agua de lluvia ácida. La atmósfera de la ciudad de Cuernavaca es una atmósfera urbana calibrada por los Estándares ISO (Mariaca et.al., 1999). Esta situación se debe a un cambio reciente por el crecimiento urbano, ya que hasta hace algunas décadas se le consideraba una atmósfera rural. Por lo anterior, ambas condiciones se deben tomar en cuenta para un correcto análisis de las campanas. Dichos artefactos han sido expuestos a diferentes condiciones por largos periodos de tiempo. Un importante cambio adicional se relaciona con la reciente actividad del volcán Popocatépetl.

Los colores de las pátinas de las superficies protegidas muestran tanto colores azules como negros con marcas cafés. Este es el caso intermedio de una

situación entre las superficies expuestas y las superficies internas donde pátinas cafés, amarillas y negras se asocian a los óxidos básicos de cobre observados.

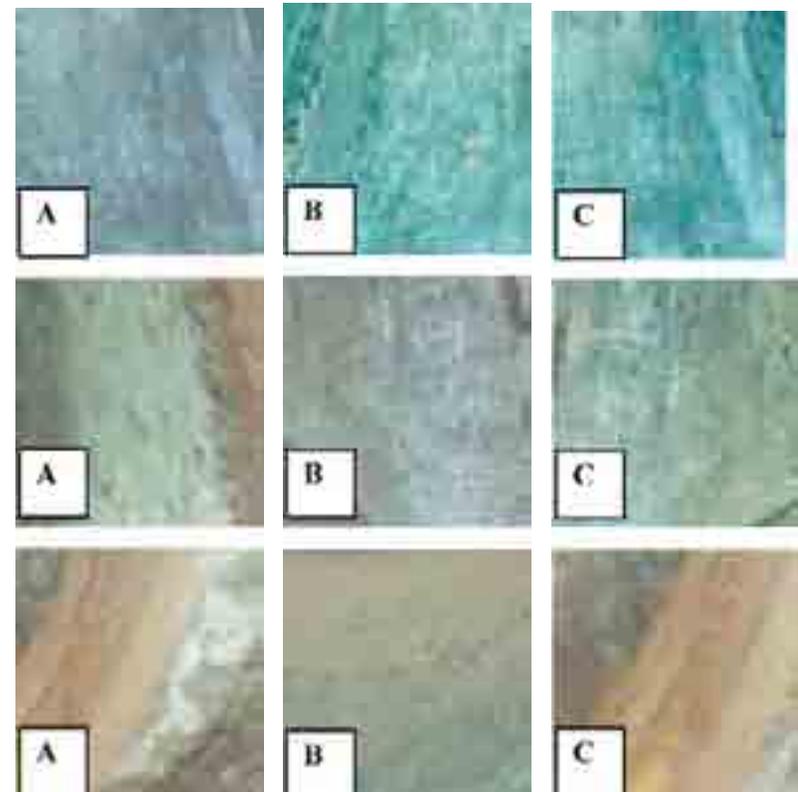


FIGURA 3. Pátinas de las diferentes superficies de las Campanas A, B y C. Línea superior superficies expuestas, Línea media superficies protegidas, Línea inferior superficies internas. (Área 1cm²)

-EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CAMPANAS-

Los productos de corrosión obtenidos de cada una de las superficies fueron analizados usando Difracción de Rayos X. En la Tabla 2 se muestran los compuestos cristalinos presentes en los productos de corrosión de las superficies de las campanas. Básicamente los óxidos de cobre prevalecen en las superficies internas, mientras que mezclas de óxidos y sulfatos de cobre se encuentran en las superficies protegidas. Los sulfatos y carbonatos de cobre se observan en las superficies expuestas, las cuales están directamente expuestas a los contaminantes y lluvia ácida. La disolución de la piedra caliza de los materiales de construcción de la catedral puede dar como resultado los propios agentes causantes de la presencia de carbonatos de cobre. Es importante mencionar que debido a la reciente actividad del volcán Popocatépetl, los compuestos de azufre se han incrementado en la atmósfera de Cuernavaca, aumentando también el fenómeno de lluvia ácida. Esta situación es la que puede explicar la presencia de sulfatos de cobre en los productos de corrosión.

CAMPANA	A	B	C
Superficie Interna	Cu ₂ O Cuprita CuO Tenorita SiO ₂ Silica	Cu ₂ O Cuprita CuO Tenorita	Cu ₂ O Cuprita CuO·3H ₂ O CaSO ₃ ·4H ₂ O
Superficie Protegida	Cu ₂ O Cuprita CuO·3H ₂ O CuSO ₄ ·4H ₂ O CaSO ₃ ·4H ₂ O	Cu ₂ O Cuprita CuO·3H ₂ O CuSO ₄ Calcocianita CaSO ₄ ·2H ₂ O Gypsum	Cu ₂ O Cuprita CuSO ₄ ·2H ₂ O CaSO ₄ ·2H ₂ O Gypsum CaSO ₃ ·4H ₂ O SiO ₂ Silica
Superficie Expuesta	CuCO ₃ CaCO ₃ Calcita	CuSO ₄ Calcocianita CaSO ₄ ·2H ₂ O Gypsum SiO ₂ Silica	Cu ₂ O Cuprita CuSO ₄ Calcocianita

TABLA 2. Productos de corrosión sobre las campanas de bronce

TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

La Figura 4 muestra los valores de potencial de los bronce en una solución 0.1M de borato de sodio. Se observa que el potencial de corrosión se vuelve más noble y estable después de 20 horas. Los bronce de las campanas A y B presentan valores más negativos que el bronce fabricado y que el de la campana C. Esta prueba sugirió desde un inicio que las campanas fracturadas presentan un comportamiento diferente al de la campana sin daño. El potencial de corrosión a circuito abierto parece estar directamente relacionado con el contenido de plomo en la aleación. Al aumentar el contenido de plomo, el potencial de corrosión es más activo. El crecimiento de una película pasiva sobre la superficie puede explicar este comportamiento produciendo con ello una menor corrosión a través del tiempo.

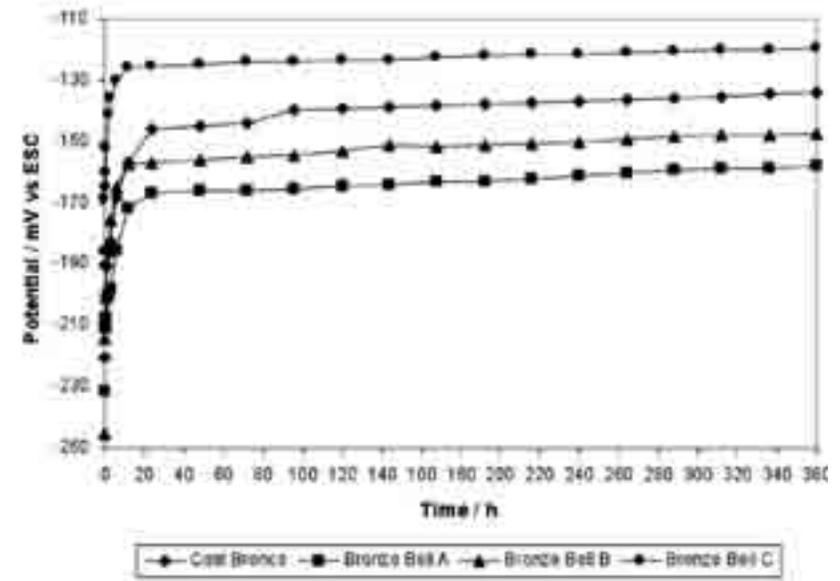


FIGURA 4. Potencial de corrosión como función del tiempo para los bronce.

-EVALUACIÓN electroquímica de campanas-

Por otro lado en la figura 5 se muestran las curvas de polarización para los bronce. El potencial de corrosión observado está directamente relacionado con el contenido de estaño. Al aumentar el contenido de estaño, el potencial es más activo.

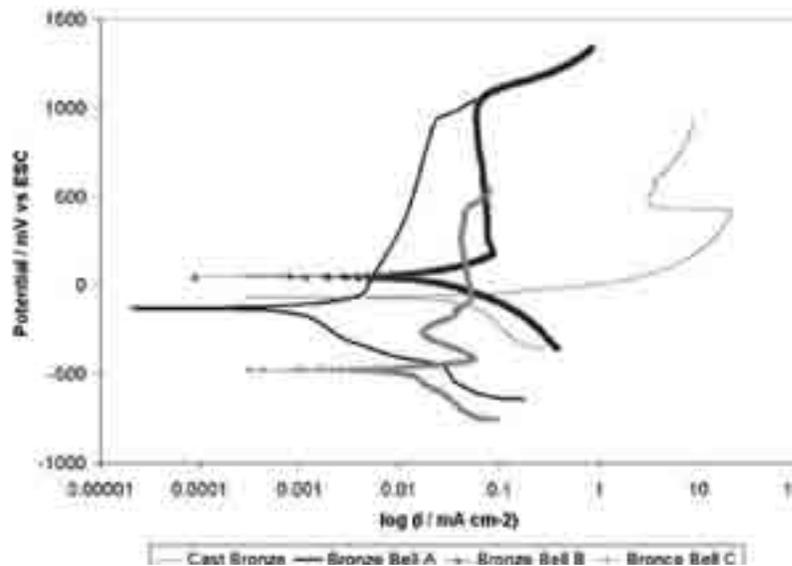


FIGURA 5. Curvas de polarización para los bronce estudiados.

Las mediciones de Impedancia Electroquímica y Ruido Electroquímico fueron realizadas in situ sobre las tres superficies de las tres campanas. Ambas técnicas proporcionaron valores de Resistencia a la

Transferencia de Carga, los cuales a su vez fueron utilizados para calcular los correspondientes valores de velocidades de corrosión. La Tabla 3 muestra los valores de transferencia de carga obtenidos por medio de Impedancia Electroquímica y, a su vez, la Figura 6 ejemplifica el espectro de Resistencia en Ruido para las tres superficies de la campana C.

CAMPANA	SUPERFICIE	Rtc (ohms)
B (23% Sn)	Expuesta	4550
	Protegida	5200
	Interna	45900
A (25% Sn)	Expuesta	40937
	Protegida	46667
	Interna	495000
C (25.5% Sn)	Expuesta	36185
	Protegida	44198
	Interna	777274

TABLA 3. Valores de la transferencia de carga para cada una de las superficies de las campanas estudiadas.

-EVALUACIÓN electroquímica de campanas-

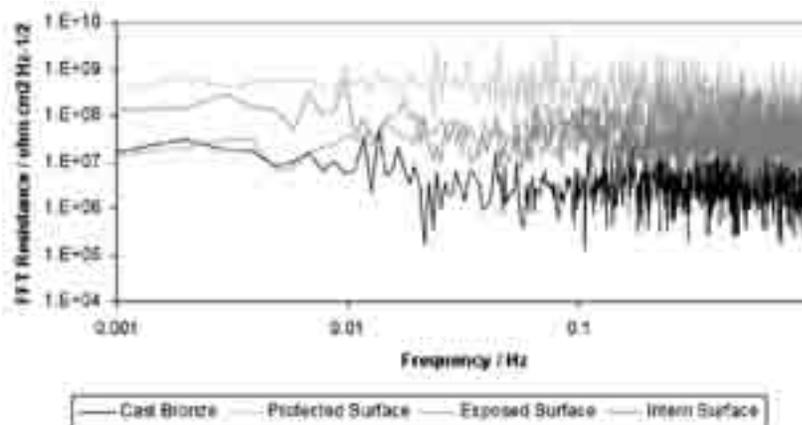
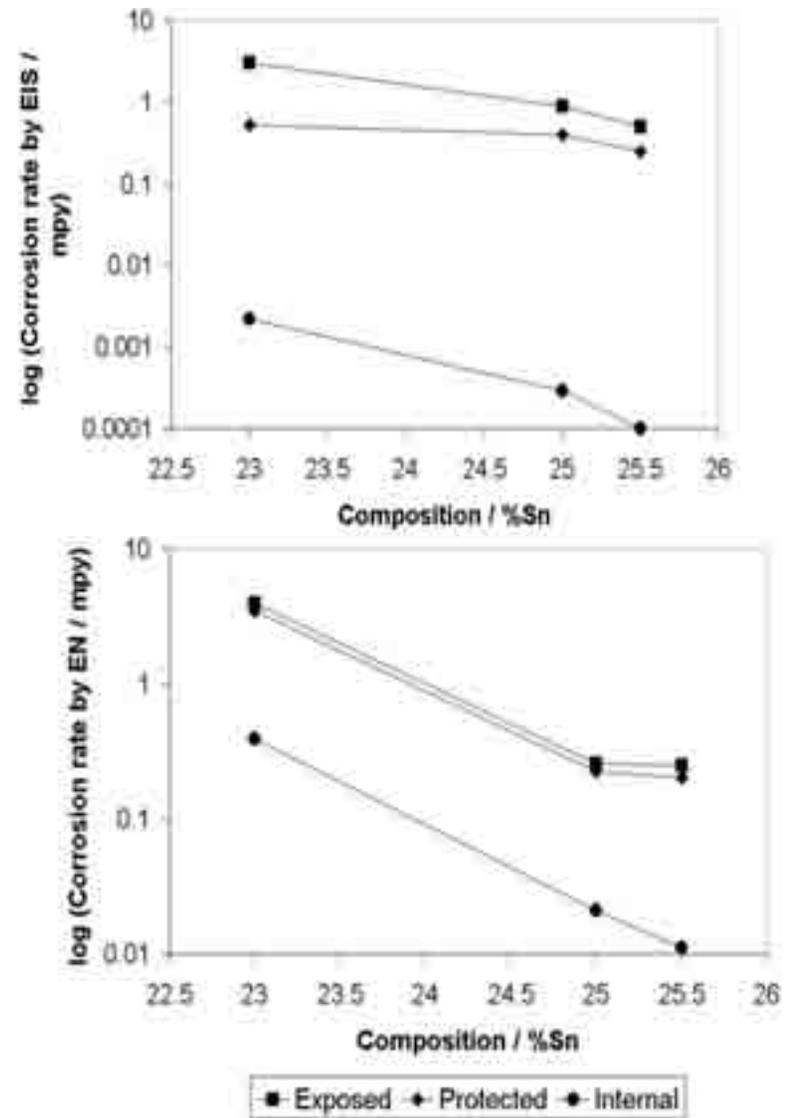


FIGURA 6. Espectro de Resistencia en Ruido para la Campana C.

Finalmente, en la Figura 7 se presentan las velocidades de corrosión en milipulgadas por año para cada una de las superficies de las tres campanas en función del contenido de estaño. Los resultados obtenidos por ambas técnicas muestran tendencias muy similares. La velocidad de corrosión disminuye cuando el contenido de estaño se incrementa. Además, dicha velocidad de corrosión decrece como función de las condiciones de exposición: Expuesta > Protegida > Interna.

FIGURA 7 (A la derecha). Velocidades de corrosión obtenidas por impedancia electroquímica (arriba) y ruido electroquímico (abajo) como función del contenido de estaño.



CONCLUSIONES

La duplicación experimental del metal de las campanas usando la misma composición química y basada en las fuentes históricas no fue posible. Se obtuvo una microestructura eutectoide en lugar de la solución sólida encontrada en las campanas. Esto implica que el proceso de manufactura de estos elementos permanezca con una pregunta abierta. La diferencia de volumen entre las probetas de bronce moderno y la de los cuerpos de las campanas puede jugar un papel en los resultados observados debido a diferentes velocidades de enfriamiento.

La campana más antigua y que no se encuentra fracturada mostró un comportamiento electroquímico diferente, sugiriendo con ello que la composición química tiene un impacto directo en la durabilidad de este tipo de artefactos. Las causas de la fractura de las otras dos campanas se pueden atribuir, como primera opción, a procesos de corrosión-fatiga basándose en la exposición a elementos contaminantes nitrogenados durante parte de su historia. Sin embargo, no se encontró evidencia que respalde esta aseveración.

Los contenidos de plomo y estaño en las aleaciones de bronce están relacionados a las velocidades de corrosión. El potencial de corrosión a circuito abierto parece estar relacionado con el contenido de plomo, pues se observa que al incrementarse el contenido de plomo, el potencial de corrosión es más activo. Debido a esto, el potencial de picado se encuentra directamente relacionado con el contenido de este metal.

El potencial de corrosión también se encuentra directamente relacionado con el contenido de estaño. Mientras más estaño presente en la aleación, la velocidad de corrosión disminuye. En términos de conservación, esto significa que una campana histórica puede presentar una mayor resistencia a la corrosión cuando el contenido de estaño es mayor. Esta información es muy útil para establecer una intervención prioritaria dentro de un número de artefactos históricos.

Todos los materiales presentan condiciones pasivas y el rango de potencial pasivo parece estar relacionado con el contenido de plomo en la aleación.

Los datos de impedancia sugieren que el proceso de corrosión dentro de las condiciones experimentales es una combinación controlada por transferencia de carga y un proceso de difusión a través de la película protectora pasiva.

La principal forma de ataque localizada es por picadura en la capa pasiva, especialmente en las superficies internas de las campanas. La velocidad de corrosión está en función del contenido de estaño y de las condiciones contextuales de exposición.

BIBLIOGRAFÍA

CALVO, A.

1999 *Conservación y Restauración. Materiales, técnicas y procedimientos de la A a la Z.*
Ediciones del Serbal, España.

FITZGERALD, K.P., NAIRN, J. AND A. ATRENS

1998 *Corros. Sci.* 2029:2050.

FONSECA, ITE; PICCIOCHI, R; MENDOÇA M.H. ET AL.

2004 *Corros. Sci.* 547:561.

GRAEDEL, TE; NASSAU, K. AND J.P. FRANEY.

1987 *Corros. Sci.* 639:657.

MARIACA, L; GENESCA, J; URUCHURTU, J. ET AL.

1999 *Corrosividad Atmosférica MICAT-México,*
México Plaza y Valdés.

MORISSETTE, JR.

1992 *Sauvegarde des monuments de bronze.*
Ministère des Affaires Culturelles, Canada.

RIOS SZALAY, A.

1998 *World Heritage in Mexico.* México, Fondo Editorial de la Plástica Mexicana.

ROBBIOLA, L; BLENGINO, J.M. AND C. FIAUD.

1998 *Corros. Sci.* 2083:2111.

SUBRAMANIAN, P.R; CHAKRABARTI, D.J. AND DE LAUGHLIN.

1994 *Phase Diagram of Binary Copper Alloys.* ASM International, USA.

VELEVA, L; QUINTANA, P; RAMANAUSKAS, R. ET AL.

1996 *Electrochim. Acta* 1641:1645.