

ESTUDIO DEL TRIFOSFATO
PENTASÓDICO (STP) PARA
SU USO COMO AGENTE DE
LIMPIEZA DE PRODUCTOS DE
CORROSIÓN DEL COBRE

- ♦ *Laura Verónica Balandrán González*
- ♦ *Manlio Favio Salinas Nolasco* ♦

RESUMEN

La presente contribución estudia al trifosfato pentasódico mediante espectrofotometría de líquidos, con el objetivo de conocer las cantidades relativas de cobre asociadas al trifosfato pentasódico en cinco diferentes condiciones de pH, lo cual permitió determinar la concentración mínima y máxima del producto asociado por coordinación entre ambos compuestos, así como el valor pH adecuado para llevar a cabo la reacción de complejación metal-ligando más eficiente. Esta investigación muestra los resultados preliminares sobre la búsqueda en la justificación analítica para la limpieza de bienes culturales de cobre.

-TRIFOSFATO STP PARA LIMPIEZA DE COBRE-

Una revisión bibliográfica relacionada con la limpieza de bienes culturales de cobre con trifosfato pentasódico abarcando de 1950 hasta el presente, muestra la inexistencia de un estudio que determine analíticamente la cantidad de cobre asociado al agente secuestrante. Sharma y Kharbade (Sharma y Kharbade, 1994) establecen de forma empírica concentraciones que van del 0.5 al 15%, evaluando los resultados cualitativamente.

FUNDAMENTOS SOBRE LA LIMPIEZA QUÍMICA

La limpieza es el conjunto de procesos que buscan eliminar todo material ajeno de un objeto que altere el aspecto físico o la integridad original del mismo, como polvo, grasa, mugre, suciedad, manchas de

-TRIFOSFATO STP PARA LIMPIEZA DE COBRE-

materia orgánica, adhesivos, concreciones salinas, tierra de contexto, entre otros.

Sin embargo, existen objetos metálicos que son recubiertos por barnices, pinturas, o esmaltes para protegerlos de la corrosión, por lo que forman parte del objeto y no se contempla su eliminación, a no ser que el estado de conservación así lo amerite. Ocurre lo mismo con los productos de corrosión, que aunque no cumplen con las características de un metal, forman parte de él, puesto que es el metal transformado; sin embargo, considerando un estado de conservación en el que se presente como una capa gruesa, heterogénea, vista como manchas, porosa, poco adherente y que afecte la apreciación visual, es posible evaluar las ventajas y desventajas de conservarla, y en caso último contemplar su eliminación mediante un tipo de limpieza específico.

Para eliminar productos de corrosión, se han establecido cinco procesos generales: limpieza mecánica, fisicoquímica, electroquímica, electrolítica y química. Esta última consiste en emplear reactivos que al combinarse en una reacción química con los iones metálicos de los productos de corrosión, for-

men nuevos compuestos solubles y por tanto más fáciles de remover.

Tabla 1. Clasificación de los compuestos de coordinación

Clasificación	Acción	Ejemplos
Aminopolicarboxilatos	Alta acción secuestrante, son versátiles y estables, además, son capaces de capturar iones divalentes y trivalentes.	Ácido etilen diamino tetraacético (EDTA)
Polifosfatos	La acción secuestrante es menor que los aminopolicarboxilatos, son capaces de capturar iones divalentes.	Hexametáfosfato de sodio (SHMP), Trifosfato pentasódico (STP),
Fosfonatos	Es una mezcla estructural entre los aminopolicarboxilatos y polifosfatos, en el mercado tienden a reemplazar a los aminopolicarboxilatos.	No se conoce algún ejemplo
Hidroxicarboxilatos	Su acción secuestrante es menos importante que los demás.	Sales de Rochelle (tartrato de sodio y potasio), Acido cítrico, Acido oxálico.

-TRIFOSFATO STP PARA LIMPIEZA DE COBRE-

Dependiendo del producto de corrosión, para limpiar bienes culturales de cobre se han empleado varios compuestos que pueden clasificarse como: ácidos, bases, sales y agentes secuestrantes, algunos de los cuales se muestran en la Tabla 1.

Algunos de estos como el EDTA, hexametáfosfato de sodio y tartrato de sodio y potasio, se siguen empleando en el Seminario Taller de Restauración de Metales; pero los demás han caído en desuso por sus resultados no comprobados, adversos a la pieza como la pérdida de pátina, dificultad para adquirirlos en México, el precio o la falta de información para su uso.

QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

El cobre, por su carácter metálico, es un elemento que tiende a perder electrones, pero esto no sucede si un agente secuestrante lo estabiliza, en este caso no forma reacciones redox con él.

Por su parte los ligandos polidentados son moléculas que se unen al metal con más de un átomo donador, en el caso del trifosfato pentasódico, mo-

lécula sintética y orgánica, por tener cinco oxígenos dadores de electrones, se intuye que puede haber varias posibilidades de asociación con uno o dos átomos de cobre II.

Sin embargo, las fuentes consultadas sólo mencionan dos posibilidades, véase reacción (1) y (2). (Martell y Robert, 1967)

1) M + L → ML	es decir,	Cu ²⁺ + (P3O10) ⁵⁻ → (CuP3O10) ³⁻	Trifosfato de cobre II
2) M + HL → MHL	es decir,	Cu ²⁺ + (HP3O10) ⁴⁻ → (CuHP3O10) ²⁻	Trifosfato ácido de cobre II

En donde H, es hidrógeno con carga positiva (H⁺).

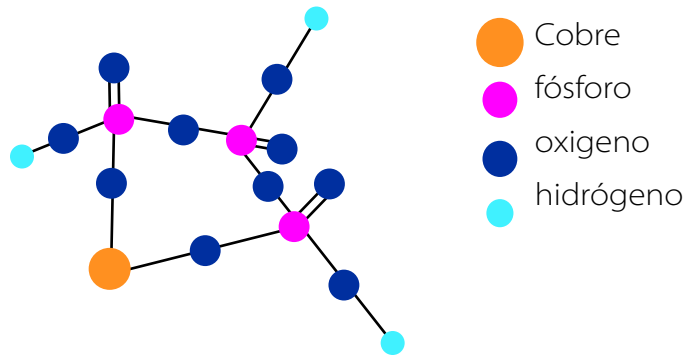
Por lo que se establece que sólo una molécula de STP se combina con un átomo de cobre con valencia 2+, observándose una estequiometría 1 a 1, véase reacción 1 (trifosfato de cobre II), independientemente de que exista un compuesto ligeramente ácido, véase reacción 2, (trifosfato ácido de cobre II).

No se sabe con certeza que átomos de oxígeno interaccionan con el cobre II, pero la siguiente figu-

-TRIFOSFATO STP PARA LIMPIEZA DE COBRE-

ra muestra una propuesta, que sólo toma en cuenta dos átomos de oxígeno (figura 1).

FIGURA 1. Estereoquímica cuadrada del cobre II



ANÁLISIS INSTRUMENTAL

El objetivo primordial de la química analítica es caracterizar cualitativa y cuantitativamente la materia, para ello, hace uso de técnicas analíticas instrumentales. Particularmente para determinar la cantidad relativa de cobre asociada al trifosfato pentasódico en cinco diferentes condiciones de pH, se empleó el método de la razón molar y técnicas espectrofotométricas, cuyos valores obtenidos están dados en función de absorbancia y transmitancia.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

ELABORACIÓN DE CURVA PATRÓN

Se pesó 4.2697 gr. de cloruro de cobre II marca Aldrich[®] grado reactivo con 28-30% de pureza, llevándolo a un aforo de 250 ml. para preparar una disolución a 0.1 Molar. Las mediciones se hicieron en una balanza analítica AND FR-200 Japan SER 6200794. Se prepararon cinco alícuotas agregando 10 ml. de agua destilada y a cada una y 3, 4, 5, 6, y 7 ml. de cloruro de cobre II 0.1 Molar respectivamente.

ELABORACIÓN DE MUESTRAS DE ANÁLISIS

Se preparó una disolución de trifosfato pentasódico a 0.05 Molar pesando 9.3923 gr. del producto marca Fluka[®] grado reactivo con 98% de pureza, llevándolo a un aforo de 500 ml. Las mediciones se hicieron en una balanza analítica AND FR-200 Japan SER 6200794.

Se formaron cinco muestras estableciendo para cada una los siguientes valores de pH: 6,7,8,9 y 10, cada muestra estaba conformada por cinco alícuo-

-TRIFOSFATO STP PARA LIMPIEZA DE COBRE-

tas, en cada una se agregó 10 ml. del STP y 3, 4, 5, 6, y 7 ml. de cloruro de cobre II 0.1 Molar respectivamente, como se muestra en la tabla 2, de manera que la cantidad de moles del STP permaneciera constante, en tanto que la cantidad de moles del cobre II variaba de acuerdo a los mililitros agregados obteniendo una relación molar en cada serie de 1:0.6, 1:0.8, 1:1, 1:1.2 y 1:1.4.

En cada una de las alícuotas se midió el pH inicial, posteriormente se modificó empleando soluciones de ácido clorhídrico marca Aldrich[®] grado reactivo con 37% de pureza e hidróxido de amonio marca Sigma-Aldrich[®] grado reactivo con 28-30% de pureza, las dos a una concentración 1 Molar. Las soluciones se prepararon tomando 4.1 ml. de ácido clorhídrico y aforando a 50 ml., en tanto que para preparar el hidróxido de amonio se tomó 6.1 ml y se llevó a un aforo de 50 ml. Estas soluciones se añadieron en las alícuotas mediante buretas hasta obtener el pH establecido o final, se registró el volumen agregado y finalmente se midió la transmitancia.

Todas las mediciones se hicieron con el espectrofotómetro Spectronic 20D marca Milton Roy Company,

con celdas marca Milton Roy Company, tubo redondo de ½ pulgada. Para la medición de pH se empleó un medidor de pH Conductronic PC45 Digital con electrodo PC100C-BNC cuerpo epoxi (± 0.01 pH).

RESULTADOS

Curva patrón: se leyó el valor de % transmitancia a cada una de las alícuotas tres veces, promediándose el resultado, posteriormente se calculó la transmitancia a partir de la fórmula $T = I_0 / I$, y la absorbancia mediante $A = \log T$

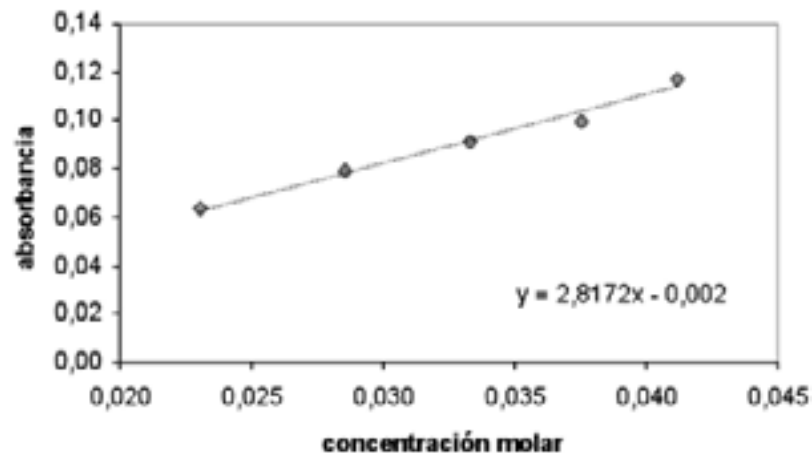
La concentración molar calculada teóricamente para cada una de las alícuotas y su respectiva absorbancia se muestran en la tabla 2.

-TRIFOSFATO STP PARA LIMPIEZA DE COBRE-

Tabla 2. Absorbancia y concentración de cobre II curva patrón

Alícuota	Relación molar	Absorbancia	Concentración de Cu(II)
1	1:0.6	0.0638	0.0231
2	1:0.8	0.0788	0.0286
3	1:1	0.0915	0.0333
4	1:1.2	0.0998	0.0375
5	1:1.4	0.1173	0.0412

La relación entre la absorbancia y la concentración molar de la curva patrón se muestra en la siguiente gráfica.



MUESTRAS PROBLEMAS PARA EL SISTEMA CU (II)-L EN CINCO DIFERENTES CONDICIONES DE PH.

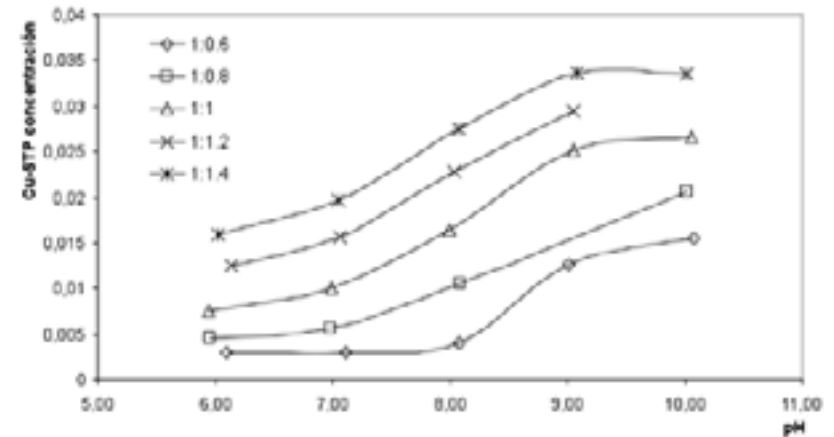
Se leyó el valor de % transmitancia tres veces y se promedió el resultado, a partir de éstos y de los obtenidos en la curva patrón, se calculó la concentración de cobre II asociado a STP. Posteriormente se organizaron las muestras de acuerdo a la relación molar para observar su comportamiento con respecto al incremento de iones cobre II y su influencia con el pH (tabla 3 y gráfica 2).

GRÁFICA 1 (IZQ). Relación entre la absorbancia y la concentración molar de la curva patrón se muestra en la siguiente gráfica.

-TRIFOSFATO STP PARA LIMPIEZA DE COBRE-

RELACIÓN	PH	CONCENTRACIÓN CU(II)-L
1:0.6	6.10	0.00295
	7.11	0.00303
	8.08	0.00403
	9.01	0.01262
	10.08	0.01557
1:0.8	5.95	0.00461
	6.98	0.00554
	8.09	0.01050
	PRECIPITADO	PRECIPITADO
	10.02	0.02062
1:1	5.94	0.00757
	6.99	0.01004
	7.99	0.01642
	9.05	0.02514
	10.06	0.02663
1:1.2	6.14	0.01250
	7.06	0.01562
	8.04	0.02281
	9.05	0.02945
	PRECIPITADO	PRECIPITADO
1:1.4	6.03	0.01593
	7.05	0.01968
	8.08	0.02752
	9.08	0.03360
	10.02	0.03352

Tabla 3. (Der.) Concentración de cobre II asociado a L y pH, con respecto a la relación Molar.



GRÁFICA 2. Concentración de Cobre II asociado a L y pH, con respecto a la relación Molar.

Se destaca que en dos alícuotas se formó un precipitado, tanto en la alícuota 2 a pH=9 y alícuota 4 a pH=10, por lo que la continuidad en las curvas en estos casos no se logró completamente.

-TRIFOSFATO STP PARA LIMPIEZA DE COBRE-

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la gráfica 2 se observa que en todas las muestras, la cantidad de cobre II asociado a STP aumenta gradualmente teniendo un máximo a un pH entre 9 y 10, esto lo manifiesta particularmente la alícuota con relación 1:1.4 a pH=9.08 que mostró una concentración máxima de 0.0336 Molar. En el caso de las curvas con relaciones molares de 1:0.8 y 1:1.2 no se logró apreciar el punto máximo ya que fue en estos donde ocurrió la precipitación sin poderse graficar.

En tanto que para la relación 1:0.6 en donde los iones de cobre II se encuentra en un 60% con respecto a STP, un medio ligeramente ácido (pH=5) dificulta la eficiencia de la reacción de complejación metal-ligando.

También se observa que a medida que aumenta la concentración de iones cobre II con respecto al STP, se amplía la capacidad de asociación de estos; es decir, en la relación 1:1.4 se observa que el 86% de iones metálicos fueron capturado por el secuestrante, en comparación a la relación 1:0.6 a las mismas condiciones de pH cuya concentración de iones del

metal capturado fue de 57%. Por lo anterior, existe mayor capacidad secuestrante cuando la concentración del cobre sobrepasa la del STP, este fenómeno replantea lo propuesto en las fuentes consultadas en donde se indica una estequiometría 1:1 para el sistema Cu (II)-STP.

CONCLUSIONES

En conclusión se establece que la acción secuestrante en donde la reacción de complejación metal-ligando es eficiente se encuentra entre pH= 9 y 10, considerando que la asociación aumenta cuando los iones de cobre II se encuentra en mayor proporción. Y en contraparte, un pH ligeramente ácido disminuye la capacidad de asociación con el ion metálico.

Es evidente que determinar concentraciones mínimas para que el agente secuestrante actúe eficientemente queda fuera de ésta propuesta analítica, puesto que es casi imposible conocer con exactitud la cantidad de iones del metal presentes en los productos de corrosión de un bien metálico,

-MANLIO PABLO SALINAS-

sin embargo, con lo anteriormente expuesto queda demostrado que es posible optimizar recursos si por un lado se maneja un rango de pH adecuado.

A partir de esta investigación existen algunas preguntas por resolver, por ejemplo, conocer el rango de pH en el que los bienes culturales de cobre no sean afectados por la disolución del metal y que a la vez facilite la captura de los iones de cobre II de los productos de corrosión por el secuestrante. En ambos casos, es posible considerar que las variables a controlar dependen del estado de conservación del bien cultural y del tipo de corrosión presente en él.

BIBLIOGRAFÍA

CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y CIENCIAS AMBIENTALES (CEPIS)

- 2000 "Anexo II. secuestrantes" Impacto ambiental de productos químicos auxiliares usados en la industria textil argentina, actualizada el 12 de octubre de 2000, consultado el 25 de enero de 2007, disponible en <http://www.cepis.org.pe/eswww/repamar/gtzproye/impacto/anexo2.html>

DAY, R. A. Y A. L. UNDERWOOD.

- 1989 *Química analítica cuantitativa*, 5ta ed., México, Pearson Educación.

MARTELL, ARTHUR EARLAND Y ROBERT M. SMITH, COMPILADORES.

- 1976 *Critical stability constants*, New York, Plenum Press, vol. 4.

SCOTT, DAVID.

- 2002 *Copper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation*, California, Getty publications.

SHARMA V.C., Y B.V. KHARBADE

1994. "Sodium tripoliphosphate-a safe sequestering agent form the treatment of excavated copper objects", *Studies in Conservation*, Londres, vol. 39: 39-44.

SKOOG, DOUGLAS A. ET. AL.

- 2005 *Fundamentos de química analítica*, 8va ed., México, Thomson.

TAPIA LÓPEZ, MARÍA DEL PILAR.

1999. *Limpieza de cobre y bronce arqueológicos. Cascabeles del Templo Mayor*, tesis de licenciatura, México, INAH-Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía.

WATTY B. MARGARITA.

- 1982 *Química analítica*, México, Alhambra Mexicana, 671