



Aplicación de técnicas electroquímicas en el estudio y protección de la corrosión en metales de interés histórico

Jorge Alberto Ramírez-Cano, Araceli Espinoza-Vázquez, Andrés Carmona-Hernández, Francisco Javier Rodríguez-Gómez, Ricardo Galván-Martínez y Ricardo Orozco-Cruz

Introducción

La preservación del patrimonio cultural es de suma importancia, ya que permite definir la identidad de un pueblo, como parte de su historia, promueve la cohesión social y el orgullo por los logros alcanzados por generaciones pasadas. También permite entender las transformaciones históricas y culturales de las sociedades modernas.

Por otro lado, tiene un impacto económico palpable al fungir como uno de los motores del desarrollo sostenible, promoviendo el turismo y la derrama económica asociada. En el año 2019, el turismo en México generó más de 24 millones de dólares, gran parte de dichos ingresos corresponden al sector del turismo cultural, lo que ejemplifica la relevancia de dicho sector turístico en el desarrollo económico de la nación (Gallaga et al, 2022).

En nuestro país, gran parte del patrimonio cultural, correspondiente a la época de la colonia, se compone de artefactos metálicos (balas de cañón, campanas, herramientas y armas), muchos de los cuales se encuentran en condiciones que favorecen su deterioro por corrosión (Arceo et al., 2019), (Figura 1).

La corrosión metálica puede definirse como el deterioro del material mediante un proceso electroquímico, esto quiere decir que se lleva a cabo a través de una reacción química en la que existe transferencia de electrones entre las especies involucradas; como resultado, ocurren cambios en las propiedades del metal, que comprometen su integridad estructural y provocan una pérdida de funcionalidad del mismo (Raichev et al, 2009).



Fig. 1. Vestigios históricos que formaron parte de la artillería militar del Fuerte de San Juan de Ulúa sumergidos en agua de mar. Autor: Ricardo Orozco Cruz, tomado de: "Estudio de alternativas para la mitigación del daño estructural de balas de cañón mediante tratamientos superficiales", Conservación de materiales de interés histórico y artístico, vol. II, Editores: Reyes Trujeque J. y Villegas P., 2016.

Desde un punto de vista termodinámico, la corrosión es un fenómeno fisicoquímico altamente favorable, ya que permite el paso de una estructura de alta energía, los metales en su estado puro, a otra de mínima de energía, los productos de corrosión (Figura 2.)

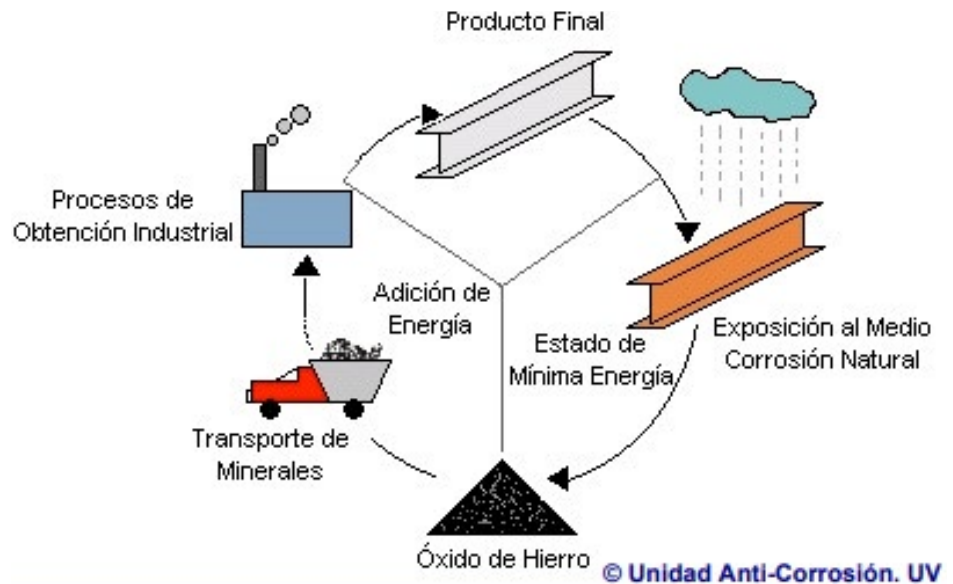



Fig. 2. Transición del mineral (óxido metálico) de un estado de baja energía a uno de alta energía (metal puro) y posterior oxidación debido al exceso de energía. Autor: Ricardo Orozco Cruz, tomado de: "Corrosión: fenómeno natural, visible y catastrófico", La Ciencia y el Hombre, Revista de divulgación científica y tecnológica de la Universidad Veracruzana, 2007.



A la luz de lo anterior, la conservación a largo plazo de colecciones de objetos metálicos de interés histórico y cultural presenta un desafío considerable. Primeramente, porque los artefactos recuperados generalmente se encuentran ya en un proceso avanzado de corrosión y segundo porque la elección del método de restauración y almacenamiento de la pieza son cruciales para garantizar la preservación de ésta (Orozco et al, 2014).

Así pues, es de vital importancia caracterizar el tipo de corrosión que afecta al metal estudiado y, en función de ello, elegir alguna técnica de conservación adecuada al contexto de la pieza en cuestión. Puesto que el fenómeno de corrosión es de naturaleza electroquímica, las técnicas de caracterización y protección electroquímicas surgen como candidatos naturales para dicha tarea.

Estudio de la corrosión en metales de interés histórico mediante técnicas electroquímicas

Potencial de corrosión

Existen varias técnicas que permiten conocer el grado de avance del proceso corrosivo, y aunque no es identificada como una técnica electroquímica sí es un procedimiento que proporciona información del estado termodinámico de un sistema. Ante eso, el seguimiento del potencial de corrosión (Ecorr) es un parámetro bastante útil para estimar el estado actual y futuro del proceso de corrosión (Dillmann et al, 2007).

Todo sistema electroquímico se compone de dos electrodos, el ánodo, donde tiene lugar la reacción de oxidación, y el cátodo, donde se lleva a cabo la reacción de reducción; ambos se encuentran inmersos en un electrolito, generalmente una fase acuosa que contiene iones, estos últimos transportan carga entre los electrodos, permitiendo el flujo de electrones entre el ánodo y el cátodo, (Figura 3).

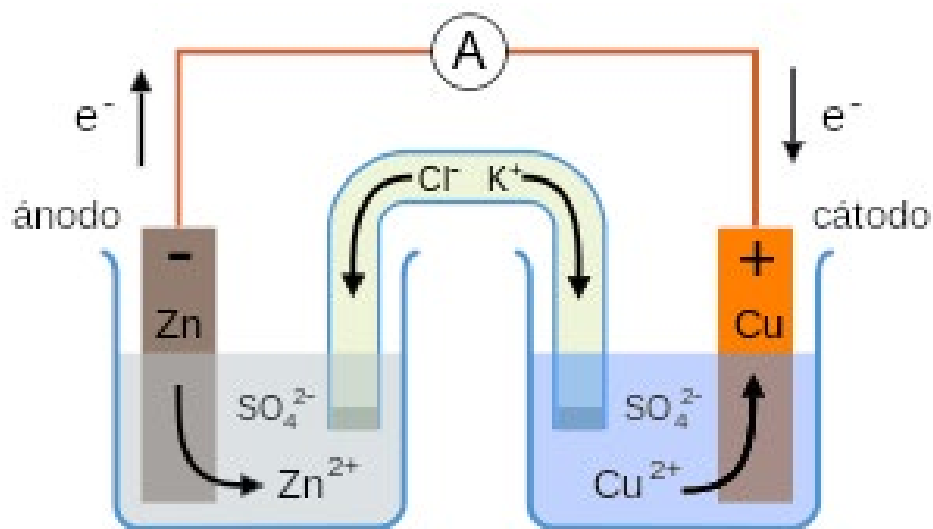


Fig. 3. Sistema electroquímico, se observa el ánodo, el cátodo y los iones metálicos presentes en el electrolito. Autor: Jfmlero, CC BY-SA 4.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>>, via Wikimedia Commons.

Durante dicho proceso, el metal reacciona con su entorno, lo cual conduce a la disolución del material en el electrolito y a la formación de nuevas especies en la superficie de los electrodos, a esto último le llamamos corrosión. Por lo tanto, debido a la reacción de corrosión, la degradación del material por envejecimiento se acentúa, el potencial de corrosión funge como un indicador de la reacción de corrosión desde una perspectiva electroquímica, permitiendo determinar si existe o no un proceso activo de corrosión (Kano et al, 2021).

Este procedimiento es especialmente útil en la recuperación de artefactos encontrados en ambientes acuáticos, tanto marinos como dulces, principalmente porque dichos artefactos son muy

inestables al extraerse del entorno en el que fueron encontrados, el cambio súbito de ambiente perturba su estado de equilibrio y acelera el proceso de corrosión (Dillmann et al, 2007).

Por lo anterior, es importante garantizar primero la conservación in situ del artefacto, mientras se define un procedimiento adecuado para garantizar una recuperación segura del objeto. Esto último implica monitorear el potencial de corrosión del material en función del tiempo y, en caso de detectar corrosión activa, proteger el artefacto utilizando ánodos de sacrificio (Dillman et al, 2007). Así mismo, el potencial de corrosión se utiliza para monitorear el estado de piezas recuperadas, ya sea en condiciones de almacenamiento o en exposición, por lo cual se trata de un procedimiento bastante útil para la conservación de artefactos metálicos, (Figura 4).



Fig. 4. Monitoreo de potencial de corrosión en piezas metálicas sumergidas y recuperadas del medio marino y esquema de aleaciones de bronce con pátinas en atmósfera marina, el diagrama muestra el arreglo experimental para la adquisición de datos. Autor: autoría propia.

Espectroscopía de impedancia electroquímica

Es una técnica electroquímica de corriente alterna, utilizada comúnmente para caracterizar el comportamiento de películas y recubrimientos, el principio de operación de la técnica consiste en aplicar una pequeña señal oscilatoria de perturbación (voltaje) y medir la respuesta en frecuencia del sistema, la cual depende de las reacciones que tienen lugar en el sistema electroquímico (Letardi et al, 1998).



La técnica puede utilizarse para monitorear el estado de la pátina, capa de productos de corrosión formada sobre cobre y aleaciones de cobre como el bronce, de la misma manera, dar seguimiento al tratamiento o proceso que puedan tener diferentes metales que hayan sido desenterrados o extraídos del lecho marino o bien de recubrimientos aplicados para proteger algún artefacto. Esto permite conocer el grado de protección ofrecido ya sea por la pátina o el recubrimiento aplicado y, en función de ello, su integridad estructural facilitando la toma de decisiones en cuanto a tratamientos de mantenimiento que permitan la continuidad del estado de protección de la pieza.

Las características de la técnica permiten conocer información específica del proceso de corrosión sobre metales corroídos, la cual es bastante útil para ayudar a curadores y conservadores a identificar qué partes del artefacto metálico requieren protección. A pesar de sus ventajas, no se ha adoptado a gran escala dentro de la comunidad de curadores y conservadores, debido a que su aplicación in situ es complicada, recientemente se han desarrollado alternativas que permiten aplicar la técnica de forma más práctica, (Figura 5) (Jia et al, 2023).

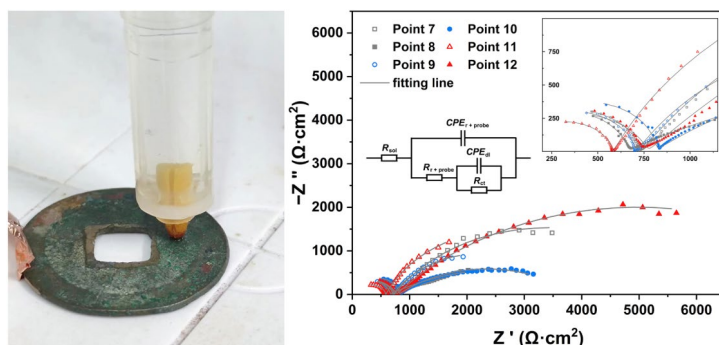


Fig. 5. Sonda de medición in situ para EIS. Autor: Minghao Jia, tomado de "An easy-to-assemble probe for in situ corrosion testing of archaeological metal". *Electrochemistry Communications*. 2023, vol. 147.

Resistencia a la polarización

Se trata de una técnica bastante útil para monitorear el estado de una pieza metálica, físicoquímicamente corresponde a la resistencia del metal a la oxidación durante la aplicación de un potencial externo. En el contexto de la conservación de piezas metálicas, provee información importante para estudiar la evolución en el tiempo de la velocidad de corrosión en un artefacto de interés his-

tórico, facilitando trabajos preventivos de restauración (Dillman et al, 2007).

La técnica consiste en la aplicación de un potencial de alrededor de diez mV en la dirección anódica y catódica, relativo a su potencial de circuito abierto (potencial medido cuando no hay corriente neta fluyendo en el sistema). Debido al cambio de potencial, inducido sobre el material, la corriente fluye entre el electrodo de trabajo (material de interés) y el contraelectrodo (auxiliar para cerrar el circuito eléctrico). La velocidad de corrosión puede hallarse al calcular la pendiente de la curva potencial vs corriente.

Otras técnicas de monitoreo y caracterización

Microscopía electroquímica de barrido: es una técnica de caracterización superficial altamente sensible, que permite determinar la reactividad superficial de materiales metálicos en la microescala, como tal, representa una herramienta muy valiosa para caracterizar procesos electroquímicos que tienen lugar sobre metales de composición específica, (Figura 6).

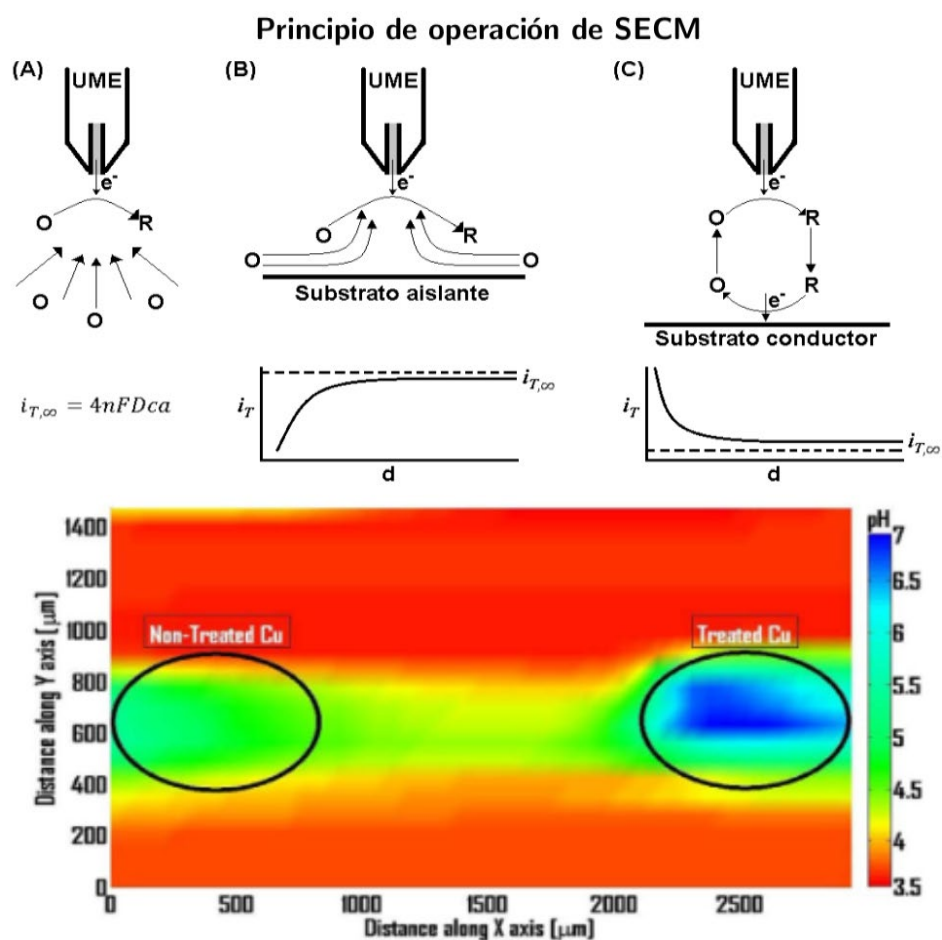



Fig. 6. Modos de operación del microscopio electroquímico de barrido a) en el seno del electrolito, b) sobre sustrato aislante y c) sobre sustrato conductor, se muestra también mapa de actividad obtenido con la técnica. Autor: autoría propia.



Además de proveer un mapa de reactividad sobre la pieza estudiada, y por tanto un mapa de vulnerabilidad, también permite obtener una huella electroquímica característica, que permita distinguir entre piezas genuinas y falsificaciones (Doménech et al, 2015).

Voltamperometría de micropartículas: se trata de una técnica que provee información analítica de partículas escasamente solubles, para ello se requiere una muestra de material de tan solo unos cuantos nanogramos, lo cual provee de un método no invasivo, para estudiar el comportamiento electroquímico de obras de arte o artefactos arqueológicos.

La técnica se aplica directamente sobre los productos que conforman la pátina del metal de interés, lo cual permite obtener el comportamiento electroquímico característico, facilitando la detección de piezas falsificadas (Doménech et al, 2015).

Métodos de protección de metales de interés histórico contra la corrosión

Tratamientos de decloruración

Las piezas metálicas encontradas en regiones costeras o directamente en el mar, se encuentran en ambientes con altas concentraciones de iones cloruro, esto último implica la formación de fases cloruradas en la superficie de los artefactos.

El problema con la formación de dichas fases, consiste en su escasa integridad estructural, especialmente en el caso de los oxihidróxidos de hierro. Al extraerse las piezas de la zona en que fueron encontradas, se altera el equilibrio fisicoquímico de la misma y, como consecuencia, se facilita el desprendimiento de las capas superficiales, exponiendo al metal al entorno y reanudado el proceso de corrosión.

La estabilización de piezas metálicas cloruradas puede lograrse a través de baños de desalinización, los cuales consisten en la inmersión de las piezas en sustancias altamente alcalinas, las cuales extraen los iones cloruro y limitan el desarrollo de nuevos procesos corrosivos (Veneranda et al, 2015).

Reducción potencioestática

La técnica de reducción potencioestática se basa en la aplicación controlada de potencial a la pieza de interés, esto con la finalidad de reducir los iones del metal presentes en las capas de productos de corrosión, como resultado colateral, puede darse la formación de capas pasivantes de otras especies presentes en el electrolito. Su principal ventaja frente a otras técnicas es que existe una pérdida despreciable de material durante el procedimiento (comparado con técnicas mecánicas o incluso láser). Por otro lado, su aplicación puede ser general o localizada, incrementando considerablemente la versatilidad del método (Barrio et al, 2005).



Recubrimientos

Los recubrimientos son agregados que cubren completamente la superficie del metal, se aplican de forma similar a como se aplica una pintura y detienen el proceso de corrosión al imponer una barrera física entre el metal y el entorno agresivo.

En un contexto industrial, las propiedades protectoras del recubrimiento son el principal factor para su elección. No obstante, en el caso de recubrimientos para preservación de obras de arte o piezas de interés histórico, también deben ser transparentes, de forma tal que la estética del objeto no se vea afectada, deben ser fácilmente reversibles, permitiendo recuperar rápidamente el estado original de la pieza, no deben modificar la estructura o composición de la pieza y también deben ser fáciles de mantener y presentar eficiencia de largo plazo (Cano et al, 2010).

Las consideraciones anteriores, imponen limitaciones considerables en la elección y aplicación de recubrimientos para piezas metálicas y obras de arte. Por lo cual, la aplicación de recubrimientos es bastante limitada en la conservación y restauración de artefactos metálicos (Dillman et al, 2007).

Dentro de los recubrimientos, las ceras inorgánicas, tanto poliméricas como microcristalinas, cumplen con los estrictos lineamientos de selección establecidos anteriormente. Las ceras son especialmente aptas para su uso en la preservación de esculturas en exteriores (Figura 7), una de sus principales limitaciones es la estabilidad de largo plazo, algunos estudios sugieren que la aplicación de ceras debe realizarse al menos dos o tres veces por año (Dillman et al, 2007).

Inhibidores de corrosión

Los inhibidores de corrosión son sustancias que, aplicadas en concentraciones muy pequeñas, son capaces de reducir efectivamente la velocidad de corrosión (Ramírez y Veleza, 2015). En la actualidad, el desarrollo de dichos compuestos se centra en las variedades orgánicas y amigables con el medio ambiente, comúnmente denominados inhibidores verdes.



Fig. 7. Superficie de bala de cañón tratada con cera microcristalina y expuesta a entorno corrosivo por 30 días. Autor: Ricardo Orozco Cruz, tomado de: "Corrosion Evaluation of Rust Converter and Microcrystalline Wax on Cannon Balls from San Juan de Ulua Fortress". *Materials Research Society*. 2014, vol. 1618.

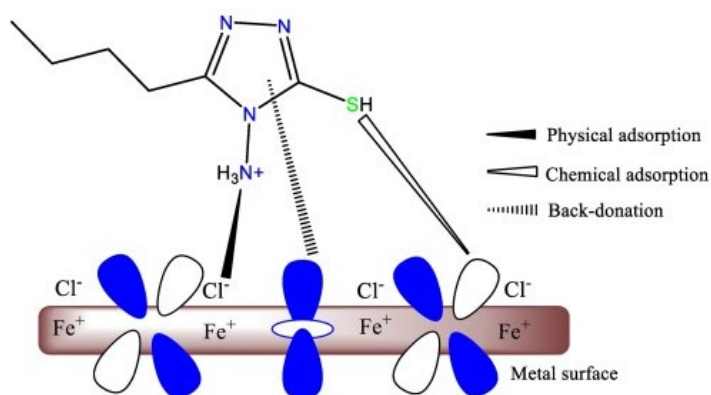


Fig. 8. Molécula orgánica utilizada como inhibidor de corrosión, la figura muestra los diversos mecanismos de adsorción que permiten establecer la película protectora sobre el metal. Autor: Quaraishi, M.A., tomado de: "Development of environmentally benign corrosion inhibitors for organic acid environments for oil-gas industry". *Journal of Molecular Liquids*. 2021, vol. 329.

La reducción en la velocidad de corrosión se logra mediante la adsorción del compuesto inhibidor en la superficie metálica, formando una capa pasiva delgada que protege al metal retardando la reac-

ción catódica, anódica o ambas, todo lo anterior sin modificar las propiedades eléctricas o mecánicas del metal.

Debido a que prácticamente no modifican la superficie, los inhibidores de corrosión se encuentran entre los métodos más populares de protección y restauración de piezas de interés histórico (Dillman et al, 2007). Actualmente, también se estudian métodos de protección mixtos, con esquemas multicapa que incluyen la aplicación de inhibidores de corrosión en sinergia con ceras microcristalinas, lo que mejora aún más la eficiencia del tratamiento.

Conclusión

En este trabajo se han descrito, a grandes rasgos, algunas técnicas electroquímicas de estudio, caracterización y protección de materiales metálicos. Como se mencionó previamente, la protección del patrimonio cultural metálico es muy importante, tanto desde la perspectiva social como desde la perspectiva económica. Las técnicas electroquímicas abordadas, proveen información sumamente útil para determinar el estado de deterioro y desarrollar estrategias que permitan la conservación a largo plazo, facilitando la continuidad del patrimonio cultural de la nación.

Referencias bibliográficas

Arceo Gómez, D. E., Aguilar Viveros, J.C., Reyes Trujeque, J., Galván Martínez, R. y Orozco Cruz, R. "Electrochemical Analysis of a SiO₂ Film on Alternative Rust Converter to Preserve Ferrous Alloys in Historical Heritage". ECS Transactions. 2019, vol. 94, núm. 1.

Barrio, J., Cano, E., Arroyo, M., Pardo, A.I., y Chamón, J. "Investigación sobre el proceso de estabilización y limpieza por reducción potencioestática de un plomo epigráfico romano". Investigación en conservación y restauración: II Congreso del Grupo Español del IIC. 2005.

Cano, E., Lafuente, D. y Bastidas, D.M. "Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage". Journal of Solid State Electrochemistry. 2010, vol. 14.

Dillmann, P., Beranger, G., Picardo, P. y Matthiesen, H. (2007). Corrosion of metallic heritage artefacts: investigation, conservation and prediction for long-term behaviour: European Federation of Corrosion Publications. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd.

Doménech Carbó, A., Doménech Carbó, M.T., Las-tras Pérez, M. y Herrero Cortell, M. "Detection of archaeological forgeries of Iberian lead plates using nanoelectrochemical techniques. The lot of fake plates from Bugarra (Spain)". Forensic Science International. 2015, vol. 247.

Gallaga, E., Trujillo, J. y Andrić, B. "Archaeological Attractions Marketing: Some Current Thoughts on Heritage Tourism in Mexico". Heritage. 2022, vol. 5, núm. 1.

Jia, M., Hu, P. y Hu, G. "An easy-to-assemble probe for in situ corrosion testing of archeological metal". *Electrochemistry Communications*. 2023, vol. 147.

Kano, K., Hagiwara, S., Igarashi, T. y Otani, M. "Study on the free corrosion potential at an interface between an Al electrode and acidic aqueous NaCl solution through density functional theory combined with the reference interaction site model". *Electrochimica Acta*. 2021, vol. 377.

Letardi, P., Beccaria, A., Marabelli, M. y D'Ercoli, G. "Application of electrochemical impedance measurements as a tool for the characterization of the conservation and protection state of bronze works of art". *Metal*. 1998, vol. 98.

Orozco Cruz, R., Ambros Peralta, M., Galván Martínez, R. y Reyes Trujeque, J. "Corrosion Evaluation of Rust Converter and Microcrystalline Wax on Cannon Balls from San Juan de Ulua Fortress". *Materials Research Society*. 2014, vol. 1618.

Raichev, R., Veleva, L. y Valdez, B. (2009). *Corrosión de metales y degradación de materiales*. Mérida, Yucatán-México: CINVESTAV.

Ramírez Cano, J.A. y Veleva, L. "Direct measurement of the adsorption kinetics of 2-Mercaptobenzothiazole on a microcrystalline copper surface". *Revista de Metalurgia*. 2015, vol. 52.

Veneranda, M., Constantini, I., Aramendia, J., Prieto, N., García, L., García, I., Castro, K., Azkarate, A. y Madariaga, J.M. "Comparación y optimización de tratamientos de dechloruración más utilizados en el campo de conservación de hierros arqueológicos". *Actas del II Congreso de Conservación y Restauración del Patrimonio Metálico*. 2015.