

# INHIBICIÓN SOBRE COBRE Y SUS ALEACIONES EN ATMÓSFERAS NO CONTROLADAS, ANÁLISIS CRÍTICO DEL ESTADO DE LA CUESTIÓN

---

Autor:

Carlos Rozalén Alcaraz

Tutora:

Montserrat Lastras Pérez

---

Máster en Conservación y Restauración de Bienes Culturales.

Universitat Politècnica de València

2016

---



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA





# INHIBICIÓN SOBRE COBRE Y SUS ALEACIONES EN ATMÓSFERAS NO CONTROLADAS, ANÁLISIS CRÍTICO DEL ESTADO DE LA CUESTIÓN

AUTOR:

Carlos Rozalén Alcaraz

TUTORA:

Montserrat Lastras Pérez

Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales.

Universitat Politècnica de València

Máster en Conservación y Restauración de Bienes Culturales.

Universitat Politècnica de València

2016



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA





## RESUMEN

En el presente trabajo final de máster se expone una exhaustiva revisión bibliográfica sobre los procedimientos y avances que se han realizado en el tratamiento de inhibición de corrosión del cobre. Enfocada principalmente en esculturas al aire libre, se expone aquí las principales causas que han hecho que en las últimas décadas esta degradación se vea aumentada exponencialmente debido al aumento de los contaminantes atmosféricos, un problema cada vez más preocupante para el mantenimiento de las obras de arte.

En el ámbito de las esculturas de bronce, para otorgarles una mayor resistencia a la corrosión se les aplica una capa de inhibición, la cual aumenta la resistencia química de la obra, haciéndola más resistente a los agentes químicos que puedan atacarla, con el fin de ralentizar el proceso de la corrosión. Por ello se ha realizado esta investigación bibliográfica, analizando el estado de la cuestión para observar la evolución que han tenido estos tratamientos así como los resultados obtenidos, finalizando con la nueva línea de investigación en inhibición del metal, los llamados inhibidores verdes, inocuos para el ser humano y para el medio ambiente.

**Palabras clave:** Conservación y restauración, inhibición, escultura bronce, contaminación ambiental, inhibidores no tóxicos.





**ABSTRACT**

In this Master's Degree final dissertation it is presented a comprehensive bibliographical review about the procedures and developments that have been carried out in matters of copper corrosion inhibition treatment. This work focuses mainly on open-air sculptures. Besides, the main causes have also been exposed leading this degradation to be seen as exponentially increased due to a growth of environment pollutants in the past decades, an issue of growing concern both for the maintenance of the art works.

In the field of copper sculpture, in order to grant a greater corrosion resistance, copper sculptures have a inhibition layer applied, which improves the work's chemical resistance by making it more resistant to the chemical agents that could damage it, with the purpose of slowing down the event of corrosion. For these reasons it has been carried out this bibliographical review, analyzing the status of the issue in order to observe the evolution that has taken place in the process so as the results obtained, concluding with the new progress in inhibition metal development, also known as green inhibitors, which are harmless both for human being and environment.

**Keywords:** Conservation and restoration, inhibition, bronze sculpture, enviromental pollution, non toxic inhibitors.





## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. OBJETIVOS .....	4
3. METODOLOGÍA.....	5
3.1 Problemática metodológica de experimentación en la rama de conservación y restauración de patrimonio metálico .....	6
3.2 Necesidad de unificar normas o desarrollar normas para pruebas de recubrimientos de metales patrimoniales .....	7
3.3 Problemática actual y futuras tendencias .....	7
4. ESTADO DE LA CUESTIÓN.....	9
4.1 Inhibición como procedimiento apto para la conservación y restauración de metal.....	10
4.2 Contaminación ambiental.....	12
4.3 Acción y mecanismos de inhibidores de corrosión .....	23
4.4 Aparición y evolución de los productos y procedimientos de inhibición de la corrosión del cobre y sus aleaciones .....	24
4.5 Uso, empleo y requerimientos de los inhibidores de corrosión en los tratamientos de conservación .....	29
4.6 Evaluación de inhibidores .....	31
4.7 Nuevas líneas de investigación, inhibidores no tóxicos.....	33
5. CONCLUSIONES.....	45
6. ÍNDICE DE IMÁGENES Y TABLAS.....	47
7. BIBLIOGRAFIA .....	48





# 1. INTRODUCCIÓN

La principal forma de degradación que afecta a los objetos de arte metálicos son los procesos de corrosión. La corrosión es la tendencia natural de los metales hacia su transformación a su estado primitivo mineral; el metal en combinación con todos los elementos posibles de su entorno se va transformando en un metal iónico. Estas transformaciones se producen de manera general por reacciones electroquímicas, ya que el agua actúa de manera directa y determinante en ellas, aunque a su vez existan procesos de corrosión en seco. Y es en este punto donde actúa la conservación del patrimonio metálico, la cual se fundamenta en la reducción de velocidad del proceso de corrosión<sup>1</sup>.

La presencia y acción de sustancias agresivas presentes en el medio, ya sean naturales o controladas, perjudican la integridad de las obras de arte de naturaleza metálica o provoca cambios estéticos, como manchas, costras, que comprometen la lectura y comprensión de la obra<sup>2</sup>.

Desde la antigua Grecia se han empleado distintos productos para la conservación de obra metálica, entre ellos se pueden destacar desde aceites a barnices<sup>3</sup>. Es tras la Segunda Guerra Mundial cuando se comienzan a utilizar materiales comerciales de tipo polimérico y celulósico como Fringilene® y Ercalene® respectivamente como protección<sup>4</sup>, hasta llegar a los inhibidores de corrosión utilizados desde 1963, aunque ya se conocía su uso para aplicaciones industriales<sup>5</sup>.

Los inhibidores del metal, son sustancias químicas que, aplicadas en la superficie metálica, permiten la estabilidad química del mismo durante un largo periodo de tiempo sin que se vea alterada por productos de corrosión. Pero esta solución únicamente actúa en corto/medio plazo, ralentizando dicho proceso de corrosión, dependiendo de la eficacia del producto utilizado y en gran medida, del control medioambiental<sup>6</sup>.

Los inhibidores de corrosión pueden ser una solución eficaz para la protección de obras de arte de bronce, así como de los metales en general, ya que pueden reducir el número de intervenciones necesarias. En general en la conservación la inhibición se considera como una aplicación de un recubrimiento de protección que consta de una capa de inhibidor

---

<sup>1</sup> DIAZ MARTINEZ, S. *Técnicas metodológicas aplicadas a la conservación-restauración del patrimonio metálico*, p. 8

<sup>2</sup> BALBO, A. CHIAVARI, C. MARTINI, C. MONTICELLI, C. *Effectiveness of corrosion inhibitor films for the conservation of bronzes and gilded bronzes*, p. 204-212.

<sup>3</sup> MACARRÓN MIGUEL, A. *Historia de la conservación y la restauración desde la antigüedad hasta el siglo XX*, p. 29

<sup>4</sup> MARTÍNEZ LÁZARO, I. *Estudios integrados de procesos analíticos y conservativos de bronce arqueológico*, p. 66.

<sup>5</sup> COTTON, J. B. SCHOLLES, I. L. *Benzotriazole and Related Compounds as Corrosion Inhibitors For Copper*, p. 1-5.

<sup>6</sup> BALBO, A. CHIAVARI, C. MARTINI, C. MONTICELLI, C. *Op. Cit.*, p. 204-212.



(generalmente en bronce benzotriazol) combinada con una capa externa de resinas acrílicas (ej, Paraloid® B72) y/o cera microcristalina)<sup>7</sup>.

En la actualidad, están muy extendidos los inhibidores de corrosión de base acuosa, disueltos en una mezcla hidroalcohólica o en etanol. Dichos inhibidores modifican las características físico-químicas de la superficie metálica con el objetivo de disminuir la velocidad del flujo de electrones, por lo tanto, la corrosión, sin alterar su aspecto. Cabe destacar que para que sus características y resultados finales sean óptimos, no alterando sustancialmente el aspecto ni el color de los objetos, requieren únicamente una pequeña cantidad (no se recomienda usarlos en concentraciones superiores al 3%). Son reversibles, y en condiciones aceptables, pueden tener una larga durabilidad<sup>8</sup>.

El benzotriazol (BTA) y sus derivados son los inhibidores más utilizados en el ámbito de la conservación del patrimonio cultural en el mundo, ya que son altamente eficaces contra la corrosión del cobre. Sin embargo el BTA ha demostrado ser menos eficaz en bronce que en cobre, debido a la escasa reactividad que este tiene con el estaño o plomo que el bronce contiene en su aleación. Por otra parte, el BTA y muchos de sus derivados presentan en su composición química productos tóxicos que tienen efectos nocivos sobre las plantas y los animales, y sospechándose en gran medida como potencialmente cancerígeno para los seres humanos, mientras que hay una creciente demanda de inhibidores inofensivos<sup>9</sup>.

La elección del inhibidor ira íntimamente ligada al metal o aleación del sustrato, y deberá cumplir una serie de requisitos básicos<sup>10</sup>:

- Método sencillo de aplicación (aspersión, al vacío, a pincel, inmersión, etc.).
- Mínima interacción con el aspecto de la pieza.
- Durabilidad y estabilidad.
- Reversibilidad.
- Baja toxicidad y bajo grado de contaminación medioambiental.

Estas sustancias químicas actúan formando una capa de protección por combinación química, y actualmente se recomienda una mezcla conjunta de dos inhibidores<sup>11</sup>.

La acción que realizan los inhibidores son<sup>12</sup>:

---

<sup>7</sup> Ibid, p. 204-212.

<sup>8</sup> DIAZ MARTINEZ, S. *Op. Cjp, p.8*

<sup>9</sup> BALBO, A. CHIAVARI, C. MARTINI, C. MONTICELLI, C. *Op. Cjp, p. 204-212.*

<sup>10</sup> DIAZ MARTINEZ, S. *Op. Cjp, p. 9*

<sup>11</sup> Ibid

<sup>12</sup> Ibid

- Apaciguar el flujo del electrón entre las aéreas anódicas y catódicas del metal.
- Formar una prevención física, hidrofóbica para el agua y la humedad, para que no entre en contacto directamente con el metal y se forme el electrolito.
- Regular el valor de pH del electrolito.



## 2. OBJETIVOS

En este trabajo final de máster se plantea un objetivo principal englobado por varios objetivos secundarios, para de esta manera abordar de manera crítica el tratamiento de inhibición de la corrosión en el ámbito de la conservación y restauración de escultura de bronce al exterior. Siempre ha habido un gran interés por exponer nuestras esculturas al aire libre y es por ello que gracias al tratamiento de inhibición se ha conseguido conservar de una manera más adecuada la mayor parte de las obras que hoy en día se pueden observar en las calles, parques, plazas, etc.

Para poder entender en que se basa la inhibición, así como las problemáticas que puede ocasionar su mala utilización y poder darle solución, es necesario realizar una amplia investigación bibliográfica donde se revisen los tratamientos que se han empleado hasta la actualidad y su evolución, así como la que está manteniendo actualmente.

El objetivo principal en este trabajo es:

- Realizar una revisión crítica del estado actual de la cuestión en el tratamiento de la inhibición de escultura de bronce expuesta a ambientes no controlados

Para poder llevar a cabo este objetivo principal es necesario englobarlo en una serie de objetivos secundarios, los cuales permitirán realizar de manera crítica y exhaustiva el presente trabajo final de máster. Los objetivos secundarios son:

1. Conocer las causas que favorecen la corrosión de esculturas de bronce en ambientes no controlados.
2. Conocer el mecanismo de actuación del inhibidor de corrosión y su evaluación.
3. Uso y evolución de la inhibición.
4. Analizar el tipo de uso y los requerimientos que debe garantizar la inhibición.
5. Estudiar las nuevas líneas de investigación en cuanto a la aplicación de los inhibidores de corrosión en esculturas de bronce en ambientes no controlados.

### 3. METODOLOGÍA



Imagen 1. Metodología  
Fuente: Elaboración propia



Inhibición sobre cobre y sus aleaciones en atmósferas no controladas, análisis crítico del estado de la cuestión

### 3.1 Problemática metodológica de experimentación en la rama de conservación y restauración de patrimonio metálico

Para asegurar la calidad de las inhibiciones así como mantener a largo plazo los objetos metálicos patrimoniales son necesarias unas normas europeas o internacionales. Muchos restauradores actualmente emplean diferentes productos o inhibidores para el tratamiento de las obras, y antes de introducir un nuevo material a su trabajo deben conocer y tener la total seguridad de que va a actuar de una manera adecuada para sus propósitos con el fin de tomar las decisiones correctas en su trabajo, incluyendo los costos en material y los recursos disponibles<sup>13</sup>.

Cabe destacar la importancia de conocer el tipo de revestimiento que se va a aplicar, especialmente si hay riesgo de que su elección pueda comprometer el estado de conservación así como alterar cromáticamente la colección. Por tanto es importante llevar a cabo investigaciones en el ámbito de objetos o pruebas para su conservación<sup>14</sup>.

El uso de los estándares de investigación es común para la investigación y estudio de la corrosión, recubrimientos, pruebas de inhibición, protección catódica, control de corrosión, etc, en la conservación de los bienes culturales metálicos. Sin embargo, la investigación en el ámbito de la conservación y restauración de los metales es relativamente nueva, alrededor de 25 años, en cuanto a comparación con otros campos relacionados con el metal como pudiera ser la industria. Hasta la fecha no ha habido una evaluación para determinar que normas son las más adecuadas para las pruebas de conservación de los metales y no se organizan debates por profesionales de la conservación sobre el tema, para así poder llegar a un acuerdo sobre que normas o exigencias técnicas deben adaptarse en el campo, permitiendo mejores comparaciones de datos / resultados. Por lo tanto es urgente para los profesionales del área llevar a cabo un consenso sobre que normas existentes se deben adoptar para la investigación y la práctica y para identificar las áreas donde son necesarios nuevos estándares de investigación<sup>15</sup>.

Cabe destacar la dificultad en la que está involucrada la investigación en la conservación y restauración de metales patrimoniales, ya que existe una gran dificultad en comparar los resultados entre los laboratorios cuando se aplican diferentes metodologías o normas, ya que

---

<sup>13</sup> ARGYROPOULOS, V. BOYATZIS, S- GIANNOULAKI, M. *The role of standards in conservation method for metals in cultural heritage*, p. 478

<sup>14</sup> Ibid, p. 479

<sup>15</sup> Ibid

además de variar estas, también varía la composición o pureza del metal, alterando de esta manera los resultados en una misma investigación<sup>16</sup>.

### 3.2 Necesidad de unificar normas o desarrollar normas para pruebas de recubrimientos de metales patrimoniales

En el campo de la conservación y restauración, los investigadores han aplicado una variedad de normas como pudiera ser el envejecimiento acelerado empleando diferentes parámetros ambientales, evaluando así de manera diferente y con resultados muy diferentes el grado de fallo del material. Además, resulta difícil comparar los resultados de las investigaciones en un mismo laboratorio cuando varían los siguientes parámetros<sup>17</sup>:

- Tipo de composición de aleación metálica y su microestructura.
- El grado y el tipo de corrosión en la superficie metálica.
- El método de aplicación del recubrimiento y el espesor del revestimiento.
- El método elegido para su envejecimiento acelerado.
- El método empleado para evaluar la falla del material.

Cabe destacar que los estándares en la investigación de los metales se realizaron para asegurar que la comparación de los resultados de investigación fuera posible y de esta manera conocer las necesidades de cualquiera de los requisitos nacionales, europeos o internacionales. El principal problema en la investigación en conservación y restauración de metales con carácter patrimonial es la utilización de los estándares existentes creados para la industria, donde las pruebas se llevan a cabo sobre superficies metálicas limpias en contraposición a esta rama, donde las superficies están corroídas, también se destaca como un error en la aplicación de estos estándares el grado de insuficiencia que mantienen los productos empleados, ya que aunque un parámetro para la industria pueda ser correcto, en conservación y restauración puede ser insuficiente debido a que los metales patrimoniales son mucho más delicados y serían necesarias normas mucho más estrictas, por lo tanto, puede ser difícil aplicar muchas de estas normas a los ensayos para el patrimonio metálico. De esta manera, se reconoce una necesidad en el área de la conservación y restauración de una elaboración de normas para satisfacer las necesidades de la comunidad.

### 3.3 Problemática actual y futuras tendencias

Existe una gran limitación en el uso de las normas existentes para la investigación de la inhibición en la conservación y restauración de metales por diferentes laboratorios. Sin

---

<sup>16</sup> Ibid

<sup>17</sup> Ibid, p. 480



embargo, los autores creen que una metodología estándar para la investigación de revestimientos y/o inhibidores de la corrosión pueden ser redactadas y diseñadas para la conservación y así permitir una comparación de los resultados de las investigaciones entre los laboratorios, teniendo presente unas condiciones climáticas específicas para cada caso. Hoy en día a pesar de que algunas normas pueden llevarse a cabo para la realización de investigaciones en metales culturales, lo primero que se debería realizar es una evaluación y discusión entre expertos con el fin de proponer medidas adecuadas para fines en la investigación<sup>18</sup>.

Los autores piensan que la comparación de los resultados analíticos en laboratorios son importantes ya que de este modo se reduce el tiempo y los costos que involucran su realización, pero para conseguir este objetivo es necesario que especialistas de diferentes países trabajen juntos, discutiendo y poniendo en común una metodología adecuada para poder lograr un trabajo de gran calidad científica que pueda ser verificada independientemente<sup>19</sup>.

Por otro lado, un punto de vista a destacar es la investigación previa a la normalización, ya que esta sería necesaria en diversas áreas este campo, de modo que las normas elaboradas pudieran abordar las cuestiones clave para la producción de los datos de laboratorio repetibles, teniendo en cuenta las condiciones climáticas de cada situación geográfica y como ellas podrían repercutir en los resultados obtenidos en su momento de aplicación en una obra real<sup>20</sup>.

---

<sup>18</sup> Ibid, p. 481

<sup>19</sup> Ibid, p. 482

<sup>20</sup> Ibid, p. 483

## 4. ESTADO DE LA CUESTIÓN

Los fenómenos de corrosión en los metales son generados casi exclusivamente por una reacción electroquímica con el medio en el que se encuentran<sup>21</sup>, para evitar dichas reacciones se emplean los inhibidores de corrosión.

Un inhibidor de corrosión es un cuerpo que, añadido en pequeña proporción sobre un material potencialmente corrosivo, reduce su tasa de corrosión al disminuir la tendencia del metal a reaccionar con el medio. Los mecanismos de inhibición son variados y complejos, estos se basan en la formación de un precipitado en las zonas anódicas y catódicas del metal o en una adsorción en esas mismas zonas. De esta manera la capa de inhibición ralentiza la generación de reacciones electroquímicas que provocan la corrosión<sup>22</sup>.

La inhibición es un tratamiento anticorrosivo el cual supone una combinación química entre el inhibidor escogido con el metal al cual se aplica. De esta manera, si la pieza presenta grietas, fisuras o poros, el inhibidor penetra por ellos, creando una capa monoatómica alrededor de todo el objeto, muy fina pero que presenta una gran resistencia ante los álcalis, los ácidos y que también actúa a modo de defensa sobre las radiaciones UV<sup>23</sup>.

La función que realiza un inhibidor es la de dar estabilidad de forma activa y/o preventiva contra los procesos de corrosión, creando una barrera físico-química sobre la superficie metálica en la que ha sido aplicada, generalmente estos tratamientos suelen tener una eficacia limitada a largo plazo, por lo que deben tener un seguimiento periódico. Para objetos de cobre y sus aleaciones, generalmente ha sido y es usado el benzotriazol (BTA), creando una capa superficial muy resistente sobre la superficie del metal, la cual reacciona con la superficie metálica generando unos complejos metálicos muy estables<sup>24</sup>. Sin embargo, para el hierro y sus aleaciones se emplea generalmente ácido tánico que al aplicarlo sobre el hierro, este se combina con él creando una barrera protectora, que pasiviza el metal, protegiéndolo del medio<sup>25</sup>.

---

<sup>21</sup> CANO, E. BASTIDAS, J M. LAFUENTE, D. BASTIDAS, D M. CRIADO, M. FAJARDO,S. *Corrosión y protección de metales para la construcción y el patrimonio cultural*, p. 53

<sup>22</sup> MUÑOZ MATUTE, I C. *Conservación y Restauración de un grupo de piezas de diversos materiales*, p 204

<sup>23</sup> FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, C. *El tratamiento de conservación llevado a cabo sobre la placa metálica de San Vicente de Castellós*, p. 184

<sup>24</sup> MARTÍNEZ LÁZARO, I. Op. Cip, p. 66.

<sup>25</sup> CANO, E. LAFUENTE, D. Corrosion inhibitors for the preservation of metallic heritage artifacts, p. 574



## 4.1 Inhibición como procedimiento apto para la conservación y restauración de metal

Salvo raras excepciones, todos los metales están sujetos a la degradación química con el entorno en que se encuentran, siendo esto la llamada corrosión. En la industria esto se podría traducir como una pérdida de material, la cual supondría una gran pérdida de costos económicos, cuando hablamos de materiales culturales, nos referimos a unas pérdidas aun más valiosas, ya que cada pieza es única e irremplazable<sup>26</sup>.

La corrosión viene definida por la IUPAC como:<sup>27</sup>

*Una reacción irreversible de un material, en este caso el metal con su entorno, que se traduce en la degradación del material o disolución del material por medio de un componente del medio ambiente. A menudo, la corrosión viene condicionada por el uso que se le dio al material. Los procesos físicos o mecánicos como [...] la abrasión, o fractura mecánica no están incluidas en el término de corrosión.*

La ISO 8044 Standard como<sup>28</sup>:

*Interacción físico-química entre un metal y su entorno la cual efectúa cambios en las propiedades del metal y que puede provocar un significativo deterioro, formando parte de esto, el medio ambiente o el sistema técnico con el que fueron realizados.*

Los efectos de la corrosión en el caso de los objetos artísticos o históricos se puede considerar en algunos caso positiva, este es el proceso de creación de una pátina que se considera estéticamente aceptada, la cual también suele ser una capa aislante que protege el metal del medio en que se encuentra. Sin embargo, en la mayoría de los casos, se forma una pátina que favorece la aparición de daños en la obra. En los objetos patrimoniales, el deterioro producido por la corrosión está relacionado con la pérdida de valores específicos de ese objeto (artístico, histórico, científico, social, etc.)<sup>29</sup>.

Observando estas definiciones de corrosión, ofrecen algunas pistas de cómo se pueden realizar una serie de estrategias distintas para prevenir o reducir la corrosión. Al ser una reacción del material con su entorno, la primera solución podría ser la de cambiar el material del medio en el que se encuentra. Ya que la naturaleza física del objeto no puede cambiarse,

---

<sup>26</sup> Ibid, p. 570

<sup>27</sup> Información extraída de la web IUPAC: Compendium of Chemical Terminology. [recurso en línea] disponible en: <http://goldbook.iupac.org/C01351.html> [consulta 11/05/2016]

<sup>28</sup> ISO 8044:2015, Corrosion of metals and alloys. Basic terms and definitions.

<sup>29</sup> CANO, E. LAFUENTE, D. Op. Cip, p. 571

únicamente se podría modificar el medio ambiente en el que permanece. Actuando de este modo a favor de una conservación preventiva<sup>30</sup>:

*Todas las medidas y acciones encaminadas a evitar y reducir al mínimo posible el deterioro o perdida futura de la obra. Se lleva a cabo dentro del contexto o en los alrededores del objeto[...]. Estas medidas de acción son indirectas, no actuando sobre el objeto de manera directa, ni modificando su apariencia.*<sup>31</sup>

Las estrategias de conservación preventiva no implican nunca una acción directa sobre el objeto y por lo tanto son preferibles dentro del punto de vista actual de conservación ética. Esta estrategia es más fácilmente aplicable a ambientes interiores como museos en el cual la temperatura, la humedad relativa y la contaminación pueden ser controladas. En ambientes al aire libre este tipo de enfoque conlleva una mayor dificultad para ponerlo en marcha, ya que no es posible controlar el entorno en que se encuentra, a pesar que algunos objetos se cubren para protegerlos de la lluvia, también reducir la contaminación implicaría una serie de acciones a gran escala, como pudiera ser la reducción de tráfico en los alrededores del monumento, pero incluso en ambientes interiores, en muchos casos no resulta económico o factible poner este plan en marcha. A su vez, la definición de la IUPAC, da la opción a una estrategia diferente, actuar sobre la capa metálica para evitar el contacto con el ambiente o reducir las reacciones electroquímicas<sup>32</sup>.

Muchos tratamientos de prevención de la corrosión entran dentro de esta categoría, recubrimientos orgánicos como pintura y barnices, o recubrimientos con materiales inorgánicos. La pasivación por la formación de un protector y una capa homogénea de productos de corrosión sobre la superficie metálica, ya sea natural o artificial también produce un aislamiento del metal con el ambiente. De esta manera, muchos inhibidores también pueden entrar a formar parte de esta categoría, ya que forman una capa protectora, de espesor molecular que evita la reacción con el medio ambiente, como se mostrará más adelante<sup>33</sup>.

Para escoger un tratamiento protector para un objeto con carácter patrimonial se deben considerar una serie de requisitos:<sup>34</sup>

- Producir poco o ningún cambio en el aspecto del objeto.
- Ser lo más reversible posible.
- No modificar el material del objeto, incluyendo pátinas o capas de corrosión.

<sup>30</sup> Ibid

<sup>31</sup> Información extraída de la web ICOOM: Terminology to characterize the conservation of tangible cultural heritage [recurso en línea] disponible en: <https://ceroart.revues.org/2794?file=1> [consulta 13/02/2016]

<sup>32</sup> CANO, E. LAFUENTE, D. Op. Cit, p. 571

<sup>33</sup> Ibid, p. 572

<sup>34</sup> EN 15898:2011, *Conservation of cultural property. Main general terms and definitions.*



- Eficacia a largo plazo.
- Fácil mantenimiento.

De este modo, los inhibidores de corrosión cumplen en gran medida estos requisitos. En la mayoría de los casos la capa de espesor es muy baja e incluso es invisible, pero en algunos otros los inhibidores producen cambios visibles de coloración. Estas capas son químicamente estables, debido a su bajo espesor es posible su eliminación mediante una limpieza mecánica, y si se va eliminando gradualmente en el medio en el que se encuentra, se repone, formando de nuevo una capa de inhibición, a su vez, esta capa ofrece otro tipo de ventajas ya que pueden utilizarse en muchos casos en combinación con otro tipo de protecciones, aumentando la resistencia del objeto hacia medios agresivos<sup>35</sup>.

## 4.2 Contaminación ambiental

Como se ha comprobado anteriormente, según la ISO 8044 Standard, la corrosión proviene de la interacción con el medio en el que se encuentra la obra, para la presente investigación, al estar enfocada hacia escultura de bronce al aire libre, es necesario conocer todas aquellas condiciones que provoquen una degradación en el metal, por ello en este apartado se trata la contaminación ambiental a la que se ven expuestas a diario.

La contaminación ambiental provoca múltiples daños en las obras de arte, ya sean obras al aire libre o en ambientes cerrados.

El aire de la atmosfera presenta una gran cantidad de elementos potencialmente dañinos para los materiales que constituyen las obras de arte, tal presencia en algunos casos, como pudiera ser una atmosfera urbana se ven aumentados exponencialmente. Además, en el último siglo se ha verificado un aumento de estas sustancias así como la entrada en la atmosfera de nuevos compuestos, perjudiciales tanto para las obras de arte como para los seres vivos. La mayoría de estos compuestos nuevos se ven producidos por la actividad industrial y por las combustiones<sup>36</sup>.

A estos elementos que aumentan el nivel de degradación contribuye además la luz, en particular las radiaciones infrarrojas y ultravioletas que ejercen acciones extremadamente dañinas. Las radiaciones ultravioleta y de infrarrojos han sido estudiadas en laboratorio exponiendo a ellas varios materiales, pero todavía no ha sido posible cuantificar

---

<sup>35</sup> CANO, E. LAFUENTE, D. Op. Cip, p. 573

<sup>36</sup> LALLI, C. LALLI, C. *Atmospheric pollution: damage to exposed objects*, p. 18

numéricamente el daño que producen, simplemente han proporcionado una comparación entre áreas expuestas y áreas no expuestas<sup>37</sup>.

La mayor parte de los estudios realizados se concentran en la interacción de los contaminantes atmosféricos con materiales expuestos a ellos, de este modo son evidentes los daños que se han visto agravados en el último siglo a causa de las condiciones ambientales, sin dar mayor importancia u omitiendo la agresividad de los contaminantes atmosféricos en relación con los materiales en ambientes cerrados<sup>38</sup>.

#### 4.2.1 Aire atmosférico

Para la correcta comprensión del problema relativo a la interacción de los contaminantes con el metal, es útil conocer la composición del aire atmosférico normal (Tabla1), sin tenerse en cuenta el porcentaje de agua en estado de vapor. Para una mejor comprensión de las cifras estas se expresaran en partes por millón (ppm)<sup>39</sup>.

Nitrógeno	<b>780.840,000</b>
Oxígeno	<b>209.460,000</b>
Argón	<b>9.340,000</b>
Dióxido de Carbono	<b>330,000</b>
Neón	<b>18,180</b>
Helio	<b>5,240</b>
Metano	<b>1,500</b>
Criptón	<b>1,140</b>
Hidrógeno	<b>0,500</b>
Óxido nitroso	<b>0,500</b>
Monóxido de carbón	<b>0,100</b>
Xenón	<b>0,087</b>
Dióxido de nitrógeno	<b>0,020</b>
Amoníaco	<b>0,010</b>
Ozono	<b>0,010</b>

**Tabla 1.** Composición del aire atmosférico normal  
Fuente: Lalli, C.; Lalli, C. (2004)

<sup>37</sup> HIDALGO, J. VERA, R. ROSALES, B. ARAYA, R. SCHREBLES, R. *Efecto de la luz UV en la corrosión de cobre en ambiente marino*, p. 2-3

<sup>38</sup> LALLI, C. LALLI, C. Op. Cip, p. 18

<sup>39</sup> Ibid, p. 19



Por ello, se puede definir como contaminante atmosférico toda aquella sustancia que se puede obtener en la atmosfera en forma gaseosa, líquida o sólida no incluida en la composición del aire atmosférico normal. Considerando también como contaminante atmosférico al exceso de todas las sustancias presentes en abundancia respecto a la normalidad, ejemplo: si la normalidad sería de 370 ppm y se encuentra 630 ppm ese exceso a la norma se considera contaminante<sup>40</sup>.

Se conoce, en mayor parte, el mecanismo de acción de estas sustancias de manera individual, pero son mucho más difíciles de determinar cuándo se mezclan en la atmosfera y cuáles son sus reacciones entre ellos<sup>41</sup>.

Así mismo, para poder explicar las reacciones que sufren las obras, hay que definir por separado cada uno de los agentes que intervienen en su degradación, para ello se tomará en consideración en primer lugar a las partículas atmosféricas que se depositan sobre las obras, ya sea al aire libre o expuestas en ambientes cerrados<sup>42</sup>.

#### **4.2.2 Hidrocarburos pesados**

Se trata de los compuestos sólidos más abundantes en las atmosferas urbanas más contaminadas, estos productos provienen de la combustión de los derivados de petróleo, del carbón y la madera, manifestándose en la atmosfera en forma de humo y apareciendo en las obras como manchas negras. Estas sustancias presentan una cierta adhesividad que facilita su acumulación y determina la deposición de otras sustancias, en particular en los huecos y las zonas no elevadas, son hidrófugas y tienden a impermeabilizar la superficie sobre la que se depositan, dañándolas ya que no permiten en la mayoría de los casos los cambios gaseosos externos e internos, provocando desde pequeños desprendimientos a caídas sustanciales de material<sup>43</sup>.

#### **4.2.3 Óxidos metálicos**

Los óxidos metálicos son numerosos y variados en la atmosfera contaminada, su presencia viene determinada por el tipo de actividad industrial que se esté desarrollando en la zona, pero destacando que tanto el dióxido de silicio y los óxidos del hierro son la mayor parte de ellos de origen natural. Estos elementos se acumulan sobre las obras dándoles espesor y pigmentación a la pátina y costras negras, pero la acción más dañina que desempeñan es la de catalizador, ya que ellos favorecen la oxidación del dióxido de azufre en trióxido de azufre que al reaccionar

---

<sup>40</sup> Ibid

<sup>41</sup> Ibid

<sup>42</sup> Ibid, p. 20

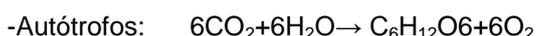
<sup>43</sup> Ibid

con el agua da lugar a la formación de ácido sulfúrico. Aunque no participan directamente en la degradación de las obras, si contribuyen a la degradación de las obras de arte<sup>44</sup>.

#### 4.2.4 Compuestos del carbono

Respecto a los contaminantes gaseosos, estos se dividen respecto a su elemento caracterizador, iniciando el análisis con los compuestos del carbono. El primer contaminante que se encuentra es el dióxido de carbono, gas ácido que en combinación con el agua da lugar a la formación de ácido carbónico.

Este gas se encuentra en el aire atmosférico normal cerca de la cantidad de 350 ppm<sup>45</sup>. Es un componente natural del aire y generalmente ha sido producido por los organismos heterótrofos como personas animales y hongos, siendo consumido por los organismos autótrofos plantas, algas, organismos fotosintéticos. Generando un equilibrio que ha durado miles de años<sup>46</sup>.

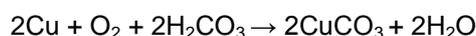


En el siglo XIX, con la industrialización de las ciudades cuando este equilibrio se rompe, ya que al crearse energía con materiales que en su combustión producen CO<sub>2</sub> los organismos autótrofos no pueden consumir todo el CO<sub>2</sub> generado<sup>47</sup>.

Esto originó y origina una serie de problemas globales a tener en cuenta<sup>48</sup>:

- Calentamiento global
- El CO<sub>2</sub> es un gas, y como gas puede disolverse en H<sub>2</sub>O produciendo ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), ácido muy débil pero presente en la lluvia ácida.

El ácido carbónico ataca a los materiales metálicos al exterior, en especial actúa sobre los procesos de corrosión del bronce<sup>49</sup>:



<sup>44</sup> MOLINA CASTELLANOS, J. *Síntesis, caracterización y comportamiento catalítico de bronce de óxidos metálicos como catalizadores en la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno*, p. 11

<sup>45</sup> RAYNAUD, D. JOUZEL, J. BARNOLA, J. M. CHAPPELLAZ, J. DELMAS, R. J. LORIUS, C. *The Ice Record of Greenhouse Gases*, p. 926-934

<sup>46</sup> LALLI, C. LALLI, C. Op. Cjp, p. 21

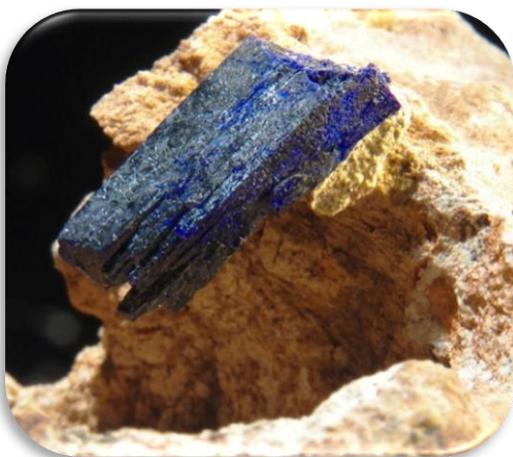
<sup>47</sup> RAYNAUD, D. JOUZEL, J. BARNOLA, J. M. CHAPPELLAZ, J. DELMAS, R. J. LORIUS, C. Op. Cjp, p. 926-934

<sup>48</sup> Ibid

<sup>49</sup> LALLI, C. LALLI, C. Op. Cjp, p. 22



Además del carbonato de cobre se forman hidroxicarbonatos de cobre: Azurita ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) (Imagen 2) y Malaquita ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) (Imagen 3)<sup>50</sup>.



**Imagen 3.** Azurita  
Fuente: Mineralesmonteluz



**Imagen 2.** Malaquita  
Fuente: Marqalicante

En los análisis del carbonato de cobre o los hidroxidocarbonatos de cobre (azurita y malaquita) estos no son nunca encontrados sobre el bronce en el exterior, mientras que si representan una constante en los broncees arqueológicos, esto es debido a que los ácidos más fuertes, tales como el ácido clorhídrico, sulfúrico y nítrico, atacan a veces estos productos de corrosión, transformándolos en cloruros, sulfatos y nitratos, esto sucede ya que el carbonato es el menos fuerte entre los aniones<sup>51</sup>.

#### **4.2.5 Hidrocarburos ligeros e hidrocarburos ligeros oxigenados**

Junto al  $\text{CO}_2$  entre los contaminantes basados en el carbono presente en una atmosfera contaminada se encuentran los hidrocarburos ligeros y los hidrocarburos ligeros oxigenados, estos son producidos por las emisiones industriales, las combustiones de los motores, termos de gas, etc. De entre todos los hidrocarburos ligeros, únicamente el metano se encuentra en el aire atmosférico de manera natural, mientras que en diversos análisis, se pueden encontrar otros hidrocarburos de serie alifática e hidrocarburos aromáticos como, benceno, tolueno, xileno e hidrocarburos ligeros oxigenados como alcoholes, fenoles, aldehídos, etc. Se realizaron estudios en diversas ciudades para concretar la cantidad de estas sustancias presentes en su atmosfera, en particular la puntuación más alta que se encontró fue la de benceno, sustancia potencialmente cancerígena<sup>52</sup>.

<sup>50</sup> Ibid

<sup>51</sup> Ibid

<sup>52</sup> Ibid, p. 23

Estas sustancias no manifiestan reacción con las obras expuestas al exterior, ya que generalmente están formadas por materiales de naturaleza inorgánica (metal, mármol, cerámica, etc.), pero, sin embargo, sí que tienen una alta reactividad con materiales de naturaleza orgánica (obras de caballete, tabla, papel, tela, etc.). Cabe destacar que los hidrocarburos ligeros oxigenados actúan simultáneamente con otras sustancias oxidantes, como el ozono y el dióxido de azufre, teniendo en consideración la luz como un agente degradante adicional, los materiales orgánicos sufren un ataque diferenciado y más agresivo<sup>53</sup>.

#### 4.2.6 Ozono

El ozono es un fuerte oxidante que afecta principalmente a sustancias orgánicas, pinturas con pigmentos orgánicos, fibras textiles, madera, papel, aglutinantes y adhesivos. Los daños que puede causar son un envejecimiento precoz de los materiales, disminución de la resistencia mecánica de las fibras y madera, decoloración de los pigmentos orgánicos y amarilleamiento de los barnices, debido a las tensiones que puede causar en las fibras textiles puede ocasionar la aparición de craqueladuras que afecten a la película pictórica y su preparación<sup>54</sup>.

También hay que tener en cuenta el problema que puede ocasionar el ozono a nivel médico sobre las personas, ya que puede generar daños en los alveolos pulmonares<sup>55</sup>.

#### 4.2.7 Compuestos del azufre

Dentro de los compuestos de azufre, se encuentran el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), trióxido de azufre (SO<sub>3</sub>) y el ácido sulfúrico, compuestos que son directamente responsables de gran parte de los daños que se pueden encontrar en arte al aire libre. Los primeros óxidos (SO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub>) proceden de la combustión del petróleo, de sus derivados y de la madera, mientras que el ácido sulfúrico se crea en la atmosfera al unirse el SO<sub>3</sub> con H<sub>2</sub>O<sup>56</sup>.

En la atmosfera se encuentran porcentajes bajos de SO<sub>2</sub>, esto se debe a la presencia de catalizadores (óxidos metálicos) que ayudan a oxidar el gas, transformándolo en SO<sub>3</sub> de este modo reacciona con el agua de la atmosfera formando ácido sulfúrico. Se podría describir el proceso con el siguiente esquema<sup>57</sup>:

---

<sup>53</sup> Ibid, p. 24

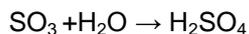
<sup>54</sup> ALVAREZ, G. HIDALGO, A. BRAVARI, V. EUGENIA, M. THEILE, J. *Contaminación ambiental y patrimonio cultural*, p. 148

<sup>55</sup> Información extraída de la web Ecodes. [recurso en línea] disponible en: <http://ecodes.org/salud-calidad-aire/201302176117/Impactos-sobre-la-salud-de-la-contaminacion-atmosferica> [consulta 09/04/2016]

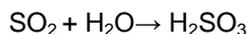
<sup>56</sup> MAS I BARBERÀ, X. *Conservación y restauración de materiales pétreos. Diagnóstico y tratamientos*, p. 74

<sup>57</sup> LALLI, C. LALLI, C. Op. Cip, p. 25

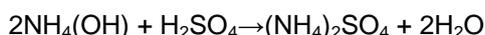




Se destaca, que junto al ácido sulfúrico, se forma también ácido sulfuroso, menos reactivo, pero que sin embargo ocasiona un ataque por ácidos similar al ácido sulfúrico<sup>58</sup>:



Parte del ácido sulfúrico, antes de reaccionar con el patrimonio artístico es tamponado en la atmosfera, reaccionando con bases o sales, dando lugar a sulfatos<sup>59</sup>:

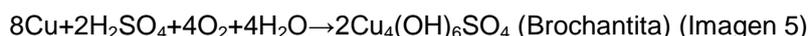
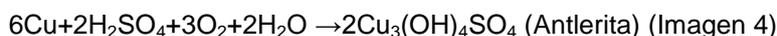


Las pátinas del bronce que se encuentran en obras al exterior son de tonos verdes, azules, amarillo verdoso, verde azuladas, etc, estas son el producto de las alteraciones del cobre provocadas al reaccionar con las sustancias ácidas de la atmosfera, en particular con el ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, formado sulfatos (Calcantita, antlerita, brocantita) y cloruros (atacamita, paratacamita, nantoquita, etc). Más adelante se explicará con mayor precisión la acción de los cloruros sobre el bronce<sup>60</sup>.

En los ataques por ácido sulfúrico, el elemento que más sufre de la aleación del bronce es el cobre, formándose sulfato de cobre pentahidratado, la calcantita, soluble en agua, que mediante el agua de lluvia es retirada de la escultura. Esta reacción puede ser esquematizada de la siguiente manera<sup>61</sup>:



Junto a la calcantita, se forma la antlerita y la brocantita, hidroxisulfatos del cobre, poco solubles en agua, estos productos de corrosión que permanecen en la superficie de las obras de arte de bronce al exterior representan la llamada "pátina noble" o pátina estable, otorgando el característico color verde azulado de estas esculturas. Su proceso de formación se podría describir con el siguiente esquema<sup>62</sup>:



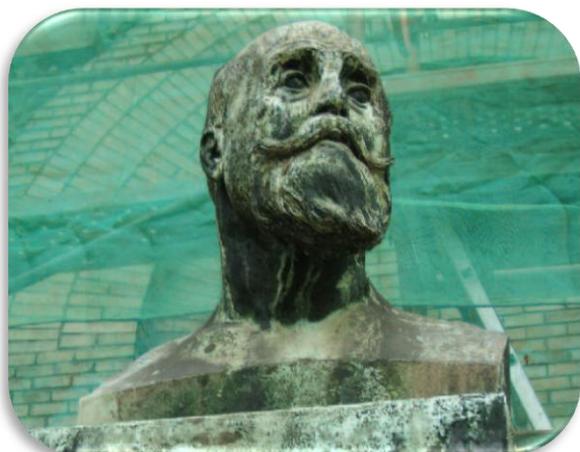
<sup>58</sup> Ibid, p. 26

<sup>59</sup> Ibid

<sup>60</sup> Ibid

<sup>61</sup> Ibid, p. 27

<sup>62</sup> Ibid



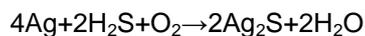
**Imagen 4.** Corrosión por antlerita  
Fuente: Díaz Martínez, S. (2011)



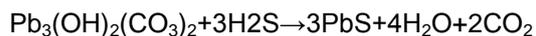
**Imagen 5.** Corrosión por brochantita.  
Fuente: Pinterest

#### 4.2.8 Ácido sulfhídrico

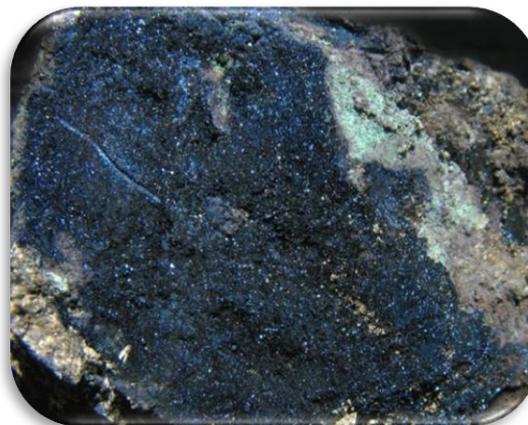
El ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) se produce por las actividades volcánicas naturales, pero también está ligado a las producciones industriales<sup>63</sup>, este ácido ataca sobre todo a los metales, produciendo manchas negras generalizadas por toda la obra. Sus daños son notables también en metales nobles como la plata dando lugar al sulfuro de plata<sup>64</sup>:



Su acción dañina puede aplicarse también a los pigmentos con base metálica como el albayalde ( $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ ) produciendo sulfato de plomo ( $\text{PbS}$ ), también negro<sup>65</sup>.



En el caso del cobre estos sulfuros se pueden encontrar en las monedas actuales, siendo los principales compuestos de corrosión la calcolita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y la covelita ( $\text{CuS}$ ) (Imagen 6)<sup>66</sup>.



**Imagen 6.** Covelita.  
Fuente: Granadanatural

<sup>63</sup> Información extraída de la web Junta de Andalucía. [recurso en línea] disponible en: <http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/ozono/acido.html> [consulta 04/04/2016]

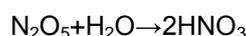
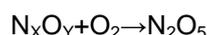
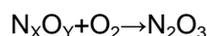
<sup>64</sup> LALLI, C. LALLI, C. Op. Cip. P 27

<sup>65</sup> Ibid, p. 28

<sup>66</sup> DIAZ MARTINEZ, S. Op. Cip, p. 32

### 4.2.9 Óxidos de nitrógeno

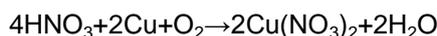
Los óxidos de nitrógeno presentes en una atmosfera contaminada son numerosos (NO, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), siempre representados en ppm. En ciudades con una atmosfera contaminada su porcentaje de presencia se eleva, llegando a ser un verdadero problema para la salud de las personas<sup>67</sup>. Estos óxidos, después de su oxidación y su reacción con el agua, forman el ácido nitroso y el ácido nítrico<sup>68</sup>:



La reactividad de estas sustancias es conocida por su fuerte carácter oxidante, atacando a materiales metálicos, rocosos, cerámicos, obras de caballete, cuero, tejidos y demás materiales orgánicos<sup>69</sup>.

Estos ácidos, como el ácido sulfúrico pueden ser tamponados en la atmosfera generando sales solubles, nitritos y nitratos, provocado unos daños idénticos a los producidos por todas las sales solubles<sup>70</sup>.

Sobre los bronce al exterior producen corrosión por la formación de nitratos, pero es raro que se encuentren en análisis debido a su carácter soluble<sup>71</sup>.



### 4.2.10 Ácido fluorhídrico

Se trata del ácido más reactivo de entre todos los vistos, atacando prácticamente a todos los materiales, orgánicos e inorgánicos, además del vidrio. Pero su tasa de daño, actualmente no es elevada ya que al tratarse de un ácido muy reactivo se neutraliza en el propio ambiente donde se crea<sup>72</sup>.

<sup>67</sup> Información extraída de la web Epa. [recurso en línea] disponible en: <https://www3.epa.gov/airtrends/aqtrnd95/no2.html> [consulta 23/03/2016]

<sup>68</sup> LALLI, C. LALLI, C. Op. Cip, p. 28

<sup>69</sup> Ibid

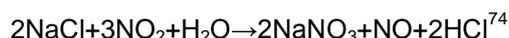
<sup>70</sup> Información extraída de la web Crana. [recurso en línea] disponible en: <http://www.crana.org/es/contaminacion/mas-informacion/3/axidos-nitrigeno-nox-no2> [consulta 23/03/2016]

<sup>71</sup> LALLI, C. LALLI, C. Op. Cip, p. 28

<sup>72</sup> Ibid, p. 29

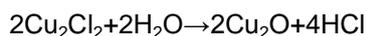
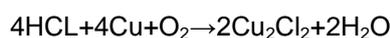
#### 4.2.11 Ácido clorhídrico

Se trata de un ácido producido por las industrias y presente en las atmosferas contaminadas en el porcentaje de 0,1 ppm, pero también se forma de manera natural. Esto se justifica al haberse encontrado altos índices de presencia de ácido clorhídrico en ambientes costeros no industrializados, su causa natural se puede explicar debido a que el aerosol marino, microgotas de agua salada, reaccionan en la atmosfera con el dióxido de nitrógeno dando origen a la formación de ácido clorhídrico<sup>73</sup>:

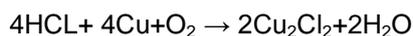


De esta manera se pone en evidencia lo complicado que es individualizar las causas, no así las reacciones químicas que se producen en la atmosfera cuando varios gases entran en contacto entre ellos. Así mismo se ha podido observar como de manera natural con una sal de cloruro de sodio y un gas, dióxido de nitrógeno, en un ambiente rico de agua salada en forma de vapor, se ha obtenido otra sal, nitrato de sodio, un gas, óxido de nitrógeno y un ácido, ácido clorhídrico<sup>75</sup>.

El ácido clorhídrico es considerado el responsable directo de un tipo de corrosión particular del bronce, comúnmente conocido como "cáncer del bronce" o "enfermedad del bronce". Su mecanismo de acción es muy conocido, pudiéndose definir como una corrosión cíclica del cobre. La secuencia de corrosión partiría de la formación de nantoquita por el ataque del ácido sobre el bronce, formando óxido de cobre y ácido clorhídrico, listo para volver a atacar al cobre<sup>76</sup>.



El ácido clorhídrico que se ha generado por las formaciones del óxido anterior, vuelve a atacar al cobre de manera cíclica avanzando cada vez más hacia el interior del metal. Esta reacción se forma sobre las zonas resguardadas del metal, donde no alcanza el agua de lluvia pero si agua por condensación, debido a que la nantoquita al ser soluble en agua, es retirada del metal mediante el agua de lluvia antes de que pueda reactivarse el ciclo de corrosión<sup>77</sup>.



<sup>73</sup> GARCIA ALEIX, J.R. *Evolución de la calidad del aire en el cluster cerámico de Castellón (y su relación con la actividad industrial)*, p. 37

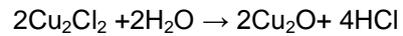
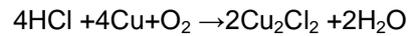
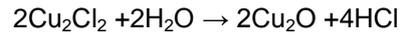
<sup>74</sup> LALLI, C. LALLI, C. Op. Cip, p. 29

<sup>75</sup> Ibid

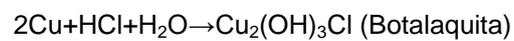
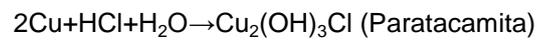
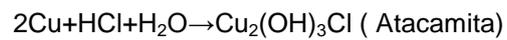
<sup>76</sup> MARTUSCELLI, E. *Chimica, scienza e tecnologia dei materiali per la conservazione dei beni culturali*, p. 55

<sup>77</sup> LALLI, C. LALLI, C. Op. Cip, p. 29





El ataque por cloruros sobre el cobre, determina también la aparición de hidroxicloruros, los cuales tienen la misma composición química pero se identifican en diferentes productos debido a que presentan un diferente sistema de cristalización, generando el aspecto verde azulado de las superficies de bronce al exterior<sup>78</sup>.



**Imagen 7.** Corrosión por cloruros  
Fuente: Elaboración propia



**Imagen 8.** Corrosión por cloruros  
Fuente: Elaboración propia

<sup>78</sup> Ibid

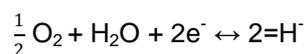
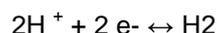
### 4.3 Acción y mecanismos de inhibidores de corrosión

Los inhibidores de corrosión se definen por la norma ISO 8044 como *una sustancia química que disminuye la velocidad de corrosión cuando está presente en el objeto a una concentración adecuada, sin cambiar significativamente la concentración de cualquier otro agente de corrosión*<sup>79</sup>. El uso de inhibidores en el ámbito de la conservación de objetos metálicos en muchos casos se encuentra en el límite de esta definición y es más cercano a un recubrimiento, es decir, una sustancia que sobre la superficie del metal disminuye su corrosión<sup>80</sup>.

La corrosión que afecta en su mayoría a los metales incluidos en el patrimonio cultural es del tipo electroquímica, lo cual implica una reacción anódica<sup>81</sup>:



y un proceso catódico<sup>82</sup>:



La acción de los inhibidores de corrosión actúa sobre los mecanismos de reducción anódica, catódica o en ambas reacciones al mismo tiempo. Atendiendo a esta clasificación, los tipos de inhibidores se diferencian en inhibidores catódicos (actúan sobre la reacción catódica), inhibidores anódicos (actúan sobre la zona anódica) o del tipo mixto (actúan sobre la zona catódica y anódica). Dependiendo del tipo de inhibidor, el sistema de potencial de corrosión se modifica en positivo (inhibidor anódico) o en negativo (inhibidor catódico), o permaneciendo inalterado (inhibidor mixto)<sup>83</sup>.

Hay muchos otros sistemas de clasificación que se pueden encontrar en diversos artículos científicos, atendiendo a su composición química (orgánicos, inorgánicos, agentes tensoactivos, etc.), el tipo de medios corrosivos en el que son eficaces (inhibidores de ácido, neutro o alcalino, para objetos que contienen cloruros, inhibidores en fase de vapor, etc.) o en

<sup>79</sup> ISO 8044:2015, Corrosion of metals and alloys. Basic terms and definitions.

<sup>80</sup> CANO, E. LAFUENTE, D. Op. Cip, p. 573

<sup>81</sup> Ibid

<sup>82</sup> Ibid

<sup>83</sup> Ibid



el campo de su aplicación (para los sistemas de refrigeración, para el agua potable, para hormigón armado, o como en nuestro ámbito, para el patrimonio cultural)<sup>84</sup>.

#### 4.4 Aparición y evolución de los productos y procedimientos de inhibición de la corrosión del cobre y sus aleaciones

El BTA es el inhibidor de corrosión más usado y estudiado para el cobre y sus aleaciones, tanto para aplicaciones industriales como para su uso en conservación y restauración de bienes culturales. *Dugdale* y *Cotton* fueron pioneros en su investigación y aplicación al trabajo, en 1963 informaron que ya se había estado usando desde hacía años en aplicaciones industriales, pero este se considera el primer estudio científico sobre su propiedad como inhibidor<sup>85</sup>. Esta investigación fue la primera en demostrar que el BTA forma un complejo polimérico con el cobre que actúa como una barrera hacia la corrosión y que a su vez, el film que se forma es muy fino y resistente químicamente<sup>86</sup>. También expuso que el BTA protegía al cobre de ambientes acuosos y gaseosos contaminados con dióxido de azufre, sulfuro de hidrogeno y niebla salina<sup>87</sup>. Con la investigación de *Dugdale* y *Cotton* también surgieron diferentes formas para su aplicación como es su adición en una solución acuosa, su incorporación en lacas y esmaltes, o su uso como VCI exponiendo el metal a una impregnación de papel con benzotriazol<sup>88</sup>.

El BTA es conocido por ser químicamente adsorbido por el metal, desplazando el agua y formando diferentes complejos con Cu(I) y Cu(II)<sup>89</sup>. Ha sido estudiada también su composición, su estructura y la orientación de la capa adsorbida, pero no se han llegado a unos resultados completos<sup>90</sup>.

La primera aplicación del BTA en conservación del patrimonio fue contemporánea a la investigación llevada a cabo por *Dugdale* y *Cotton*. Madsen en 1967 propuso su uso para el tratamiento del llamado "cáncer del bronce" y lo realizó sumergiendo el metal en una solución de BTA al 3% en etanol a 60°C, se empleó para su uso el etanol ya que su tensión superficial es muy baja y permite que alcance los poros más profundos de la capa de corrosión, así pues,

---

<sup>84</sup> Ibid, p. 574

<sup>85</sup> DUGDALE, I. COTTON, J B. *An electrochemical investigation on the prevention of staining of copper by benzotriazole*, p. 69–74

<sup>86</sup> Ibid

<sup>87</sup> Ibid

<sup>88</sup> Ibid

<sup>89</sup> BASTIDAS, J. M. PINILLA, P. CANO, C. POLO, J.L. MIGUEL, S. *Copper corrosion inhibition by triphenylmethane derivatives in sulphuric acid media*, p 427–449.

<sup>90</sup> Ibid

el BTA también es soluble al agua, pero no es apropiada su utilización ya que puede producir cercos blancos en la superficie de la pátina<sup>91</sup>.

Madsen sugirió el empleo de BTA como una primera capa de protección aplicando un revestimiento adicional de Icralac®, barniz de base acrílica que en su composición contiene BTA ya que inicialmente al Icralac® se le incluyó en su composición BTA para la protección de la radiación UV, no como inhibidor de la corrosión<sup>92</sup>.

En 1978 se realizó una investigación sobre la utilización del BTA sobre los objetos de cobre y sus aleaciones, dando como resultado una gran popularidad en cuanto a su empleo, pero también expuso que no se conocía realmente el mecanismo exacto de su inhibición, ya que el hecho de formarse una capa polimérica sobre la superficie del bronce no explica satisfactoriamente el mecanismo de inhibición en los objetos fuertemente corroídos<sup>93</sup>. También planteó unas preocupaciones acerca de su eficacia para detener la llamada "enfermedad del cobre", ya que la capa de complejo de cuprita-BTA formada tras el tratamiento solo sería superficial y por consiguiente simplemente frenaría temporalmente su corrosión, reactivándose en un futuro dicho proceso<sup>94</sup>. De hecho este problema ha sido documentado en muchas ocasiones, exponiendo que debido al pH bajo presente en los hoyos con corrosión activa este podría ser el responsable de esta menor eficiencia en la inhibición, ya que el pH bajo favorece la adsorción de las moléculas, en lugar de la formación de complejos que realicen la función de inhibir<sup>95</sup>.

La eficacia del BTA para la inhibición de aleaciones del cobre parece ser más baja que para la del cobre, gracias al uso de técnicas electroquímicas, se demostró que la inhibición realizada con diferentes productos que tenían en su composición BTA fue menor en aleaciones del cobre(Sn, Zn, Pb), ya que se formaba el enlace trazol con el metal menos noble<sup>96</sup>. Sin embargo, en la aplicación de BTA en bronce con plomo se formó un complejo de plomo que inhibía eficazmente el metal, por lo tanto, se propuso para este tipo de material dicho tratamiento<sup>97</sup>.

---

<sup>91</sup> ANGELUCCI, S. FIORENTINO, P. KOSINKOVA, J. MARABELLI, M. *Pitting corrosion in copper and copper alloys: comparative treatment tests*, p. 147–156.

<sup>92</sup> CANO, E. LAFUENTE, D. Op. Cip, p. 580

<sup>93</sup> SEASE, C. *Benzotriazole: a review for conservators*, p. 76–85.

<sup>94</sup> Ibid

<sup>95</sup> FINŠGAR, M. MILOŠEV, I. *Inhibitors of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review*, p. 2737–2749.

<sup>96</sup> BRUNORO, G. FRIGNANI, A. COLLEDAN, A. CHIAVARI, C. *Organic films for protection of copper and bronze against acid rain corrosion*, p. 2219–2231.

<sup>97</sup> SHARMA, V.C. SHANKAR, Y. SINGH, T. *Method for Stabilization of Leaded Bronzes Affected by Corrosion of Lead*, p. 203–209.



En investigaciones realizadas posteriormente, se trató de dilucidar los diferentes resultados de inhibición para las aleaciones del cobre, (ya que se suponía que esto se debía a una diferente cantidad de inhibidor adsorbido) utilizando para ello técnicas de análisis de superficie. Sin embargo, los resultados obtenidos no demostraron una relación directa de la eficiencia del inhibidor y la cantidad de inhibidor adsorbido<sup>98</sup>.

Respecto a la toxicidad del BTA se lleva discutiendo desde poco tiempo después de que se popularizara su uso, siendo actualmente los riesgos ambientales y sanitarios un tema controvertido, algunos autores afirman que es cancerígeno para las personas y tiene unos efectos tóxicos sobre la flora y la fauna<sup>99</sup>, mientras que otros lo califican únicamente de ligeramente tóxico<sup>100</sup>. Estudios toxicológicos recientes demostraron que el BTA tiene una baja toxicidad y no presenta una reacción cancerígena en ensayos realizados sobre animales vivos<sup>101</sup>. Sin embargo las sospechas sobre este producto se mantienen y actualmente hay una tendencia en la búsqueda de alternativas seguras al BTA, tanto en su uso industrial como en su uso en tratamientos de conservación y restauración<sup>102</sup>.

*Dugdale* y *Cotton* estudiaron triazoles, indazol, bencimidazol, indos y metilo bezotriazol, encontrándose únicamente con que el indazol induce resistencia a la oxidación en cobre expuesto a una atmosfera salina, pero que era menos resistente frente a ácidos orgánicos que el BTA<sup>103</sup>. Dados estos resultados Garnokar propuso el uso de AMT como agente complejante capaz de eliminar el cloruro de la corrosión del bronce, ya que forma una capa polimérica en superficie capaz de inhibir el proceso de corrosión<sup>104</sup>.

En base a esto, se estudiaron alternativas para la sustitución del BTA, como fue el caso de Faltermeier, que investigó con variantes a base de azufre y nitrógeno, BTA y AMT, 2 amino-pirimidina, 5,6 dimetilbencimidazol, 2-mercaptobencimidazol, 2-mercaptobenzoxazol, 2-mercaptobenzotiazol y 2-mercaptopirimidina. Ninguno de ellos mostró una mejor eficiencia que el BTA, y sin embargo, algunos de ellos causaron cambios cromáticos inaceptables sobre la

<sup>98</sup> GALTAYRIES, A. MONGIATTI, A. MARCUS, P. CHIAVARI, C. *Surface characterisation of corrosion inhibitors on bronzes for artistic casting*, p. 335–351.

<sup>99</sup> BALBO, A. CHIAVARI, C. MARTINI, C. MONTICELLI, C. Op. Cip, p. 204–212.

<sup>100</sup> FINŠGAR, M. MILOŠEV, I. Op. Cip, p. 2737–2749.

<sup>101</sup> HARRIS, C. A. ROUTLEDGE, E. J. SCHAFFNER, C. BRIAN, J. V. GIGER, W. SUMPTER, P. *Benzotriazole is antiestrogenic in vitro but not in vivo*, p. 2367–2372.

<sup>102</sup> CANO, E. LAFUENTE, D. Op. Cip, p. 580.

<sup>103</sup> COTTON, J. B. SCHOLLES, I. L. Op. Cip, p. 1–5.

<sup>104</sup> GARNOKAR, M. C. PANDIT, V. GAYATHRI, P. SREENIVASA, T. A. *A novel method for conservation of copper-based artifacts*, p. 97–101.

superficie metálica, por lo consiguiente, como conclusión se extrajo que ninguno de ellos podría ser recomendado para tratamientos en conservación y restauración de objetos metálicos<sup>105</sup>.

Baldo probó algunos derivados de tiazol y de imidazol y 3-mecaptopropil-trimetoxisilano como alternativas al BTA para bronce fundido expuesto a lluvia ácida, estos fueron probados en una solución concentrada de NaCl al 3,5% en peso, sin embargo, los mejores resultaron se obtuvieron en la utilización de AMT<sup>106</sup>. Como otra posible alternativa al BTA, Traichi propuso el empleo de electroquímica para la protección del cobre, en su experimentación obtuvo como resultado que el 99% de las pruebas lograron alcanzar una gran eficiencia en su conservación incluso después de un mes de estar sumergidos en una solución de NaCl a 0,5 m<sup>107</sup>. Estas pruebas se efectuaron sobre cobre puro y limpio, por ello mismo Rahmouni probó a su vez con b-itriazol en patinas artificiales y monedas reales obteniéndose grandes resultados pero no tan buenos como los obtenidos con BTA<sup>108</sup>. Otros investigadores también alcanzaron buenos resultados con el empleo de otros azoles como: 4-metil-1- (p-tolil) imidazol (TMI), 1-fenil-4 metilimidazol (PMI), 2-mercapto-5 R-acetilamino-1,3, 4-tiadiazol (MACT), 2-mercapto-5 R-amino-1,3,4-tiadiazol (MAT), para la inhibición de patinas artificiales, mostrando que eran buenos inhibidores pero una vez más, el BTA ofrecía un mejor rendimiento<sup>109</sup>.

Brunoro puso a prueba 5-metil-1,2,3-benzotriazol; 5-hexil-1,2,3-benzotriazol; 5-octil-1,2,3-benzotriazol; 5-metoxi-1,2,3-benzotriazol; 2- cloroetil-1,2,3-benzotriazol-5-carboxilato de metilo para inhibir diferentes fundiciones de aleaciones de cobre que contenían Sn, Zn y Pb obteniendo una vez más, un mejor resultado con BTA<sup>110</sup>.

Dermaaj también propuso el uso de 3-fenil-1, 2, 4-tiazol- 5-tiona (PTS) como inhibidor de bronce<sup>111</sup>. Este tratamiento también se probó en artefactos de bronce con corrosión, para así simular objetos arqueológicos, obteniendo unos resultados muy prometedores<sup>112</sup>. En objetos

<sup>105</sup> FALTERMEIER, R. B. *A corrosion inhibitor test for copper-based artifacts*, p.121–128.

<sup>106</sup> BALBO, A. CHIAVARI, C. MARTINI, C. MONTICELLI, C. Op. Cip, p. 204–212.

<sup>107</sup> TRACHILI, B. KEDDAM, M. TAKENOUTI, H. SRHIRI, A. *Protective effect of electropolymerized 3-amino 1,2,4-triazole towards corrosion of copper in 0.5 M NaCl*, p. 997–1008.

<sup>108</sup> RAHMOUNI, K. TAKENOUTI, H. HAJAJI, N. SRHIRI, A. ROBIOLA, L. *Protection of ancient and historic bronzes by triazole derivatives*, p. 5206 - 5215.

<sup>109</sup> MURESAN, L. VARVARA, S. STUPNIŠEK-LISAC, E. OTMAČIĆ, H. MARUŠIĆ, K. HORVAT-KURBEGOVIĆ, S. ROBIOLA, L. RAHMOUNI, K. TAKENOUTI, H. *Protection of bronze covered with patina by innocuous organic substances*, p. 7770–7779.

<sup>110</sup> BRUNORO, G. FRIGNANI, A. COLLEDAN, A. CHIAVARI, C. Op. Cip, p. 2219–2231

<sup>111</sup> DERMAJ, A. HAJAJI, N. JOIRET, S. RAHMOUNI, K. SRHIRI, A. TAKENOUTI, H. VIVIER, V. *Electrochemical and spectroscopic evidences of corrosion inhibition of bronze by a triazole derivative*, p. 4654–4662

<sup>112</sup> HAJAJI, N. EL HARRIF, F, Z. KAOUANE, C. SRHIRI, A. TAKNOUTI, H. RAHMOUNI, K. *Conservation problems and new method of protection: The case of bronzes at the Archaeological Museum in Rabat*, p. 138–142



reales también ofreció un gran resultado, exceptuando los que tenían contenido en plata, en el que el azufre empleado en el inhibidor oscureció la superficie metálica de los objetos<sup>113</sup>.

Actualmente un área de investigación muy activa es la relacionada con los llamados inhibidores verdes, inhibidores obtenidos a través de extractos de plantas naturales. Estos productos presentan la ventaja de que son biodegradables, una fácil disponibilidad y muy importante también, su no toxicidad, pero como contrapartida presenta una serie de desventajas, como son su composición compleja y la alta variabilidad de extractos de los cuales se puede extraer en función del origen de las plantas. Así pues, su aplicación en el patrimonio metálico aun es un tanto limitada, aunque se están realizando esfuerzos para emplear este tipo de productos y sustituir a los empleados hasta ahora debido a su alta toxicidad<sup>114</sup>. Pero, no se han realizado grandes investigaciones para poder fabricar un inhibidor de este tipo que mantenga una larga duración en el tiempo<sup>115</sup>.

En los últimos años se ha dado una gran importancia a la aplicación de ácidos carboxílicos lineales saturados y sus sales de sodio para la protección de los metales heredados, el heptanoato de sodio ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ ) fue el primero en probarse como inhibidor para el cobre aplicado en inmersión, el cual presenta una buena inhibición a la que se atribuye la formación de una capa cobre heptanoato<sup>116</sup>. También han ofrecidos unos buenos resultados en pruebas con objetos reales<sup>117</sup>. Se han realizado pruebas con decanoato de sodio y otros tratamientos de carboxilación<sup>118119</sup>, obteniéndose que en el cobre se formaba una capa gruesa, mientras que no era adecuada su utilización en el latón ya que generaba la aparición de manchas blancas en su superficie metálica<sup>120</sup>. La aplicación de este tratamiento ha sido estudiada por varios autores, se probó su aplicación a partir de soluciones etanólicas con los ácidos heptanoico, decanoico y dodecanoico para intentar mejorar la resistencia del recubrimiento inhibidor y a su vez evitar el uso de agua, ya que se considera que esta puede provocar más corrosión, pero los resultados

<sup>113</sup> DEGRIGNY, C. *The search for new and safe materials for protecting objects*, p. 179–235

<sup>114</sup> RAJA, P. B. SETHURAMAN, M. G. *Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media - A review*, p. 113–116

<sup>115</sup> DEGRIGNY, C. Op. Cip, p. 179–235

<sup>116</sup> ROCCA, E. BERTRAND, G. RAPIN, C. LABRUNE, J. C. *Inhibition of copper aqueous corrosion by non-toxic linear sodium heptanoate: mechanism and ECAFm study*, p. 133–140

<sup>117</sup> Ibid

<sup>118</sup> Se trata de una solución que contiene el ácido carboxílico un oxidante, ya sea perborato de sodio o peróxido de hidrógeno

<sup>119</sup> RAPP, G. DEGRIGNY, C. MIRAMBET, F. RAMSEYER, S. TARCHINI, A. *the application of non-toxic corrosion inhibitors for the temporary protection of iron and copper alloy in uncontrolled environments*, p. 185–192.

<sup>120</sup> Ibid

no han sido satisfactorios<sup>121</sup>. Sin embargo, la aplicación de los mismos compuestos utilizando voltametría cíclica ofreció unos resultados prometedores, ahorrando tiempo en el tratamiento y permitiendo un buen control sobre la aplicación<sup>122</sup>.

Observándose que los tratamientos de inhibición no son eficaces en muchos casos, incluyendo los empleados con BTA, que suele ser el mejor inhibidor, sería adecuado enfocar este tratamiento desde otro punto de vista, como pudiera ser el aprovechamiento de los efectos sinérgicos de diferentes inhibidores, Golfomitsou llevo a cabo una investigación sobre este tema, evaluando la eficiencia y los mecanismos de la combinación del BTA con AMT y diversos aditivos como, etanolamina, bencilamina, yoduro de potasio<sup>123</sup>. Observó que con la combinación de AMT a 0,01m y de BTA a 0,1m en agua destilada se aumentaba la eficacia del tratamiento, con la ventaja adicional de requerir menos cantidad de inhibidor. La utilización de los aditivos y del agua, generaron, una aplicación más segura la cual alteraba menos el aspecto de los objetos. Así mismo, también se encontraron combinaciones muy ineficaces, algunas de las cuales aceleraban el proceso de corrosión<sup>124</sup>.

#### 4.5 Uso, empleo y requerimientos de los inhibidores de corrosión en los tratamientos de conservación

Los inhibidores en conservación y restauración se utilizan para producir modificaciones en superficie o películas por adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica, seguido por un secado, una capa de protección (resina acrílica) y en algunos casos una capa de cera microcristalina. Esta manera de utilizar los inhibidores es característica en su uso en el patrimonio cultural. En los test de adsorción de los iones en la solución, las moléculas de agua y las moléculas del inhibidor tienen un rol clave en el proceso de inhibición y eficiencia en su aplicación como film, la resistencia física y química del mismo es el factor clave que afecta la eficiencia del inhibidor<sup>125</sup>.

Algunos inhibidores han sido y son empleados ampliamente en tratamientos de conservación y restauración. En el marco del proyecto europeo PROMEC, se realizó una encuesta entre los conservadores y restauradores de la zona mediterránea para determinar

<sup>121</sup> ELIA, A. DOWSETT, M. G. ADRIAENS, A. *On the use of alcoholic carboxylic acid solutions for the deposition of protective coatings on copper*, p. 193–200.

<sup>122</sup> ELIA, A. DE WAEL, K. DOWSETT, M. ADRIAENS, M. *Electrochemical deposition of a copper carboxylate layer on copper as potential corrosion inhibitor*, p. 143–148.

<sup>123</sup> GOLFOMITSOU, S. MERKEL, J. F. *Understanding the efficiency of combined inhibitors for the treatment of corroded copper artefacts*, p. 38–43

<sup>124</sup> GOLFOMITSOU, S. MERKEL, J. F. *Synergistic effects of corrosion inhibitors for copper and copper alloy archaeological artefacts*, p. 344–368.

<sup>125</sup> CANO, E. LAFUENTE, D. Op. Cip, p. 573



qué tipo de recubrimientos empleaban para sus tratamientos en conservación y restauración en objetos metálicos de cobre, hierro y aleaciones de plata<sup>126</sup>. Como resultado obtuvieron que para objetos de bronce, una amplia mayoría de conservadores restauradores empleaban disoluciones de etanol con benzotriazol (BTA) aplicado mediante cepillado, inmersión o pulverización. Para hierro y sus aleaciones, el uso de inhibidores de corrosión no era un tratamiento tan empleado, sin embargo de aquellos empleados los más utilizados eran el ácido tánico y el BTA. Y en objetos de plata, el tratamiento de inhibición tenía una aceptación muy escasa, pero de entre los que sí que realizaban este tratamiento volvían a escoger el inhibidor BTA<sup>127</sup>.

Los diferentes métodos de aplicación del inhibidor pueden producir diferentes propiedades en ella, mostrando un resultado más óptimo cuando se ha aplicado mediante cepillado que introduciéndolo en un baño de inhibidor<sup>128</sup>.

Una diferencia importante en cuanto a diferencia de la inhibición en metales empleados en la industria y en metales del patrimonio cultural, es que, mientras que en la industria se aplica sobre un metal limpio, en conservación se aplica sobre los productos preexistentes de corrosión (o pátinas) que han de ser conservados. Por esto, las pruebas de estos productos han de realizarse con una metodología específica sobre los metales patrimoniales<sup>129</sup>.

En investigaciones realizadas sobre bronce, las pruebas se realizaron sobre objetos reales, esto tiene una serie de desventajas en cuanto a investigación, ya que los experimentos tienen una baja repetitividad, debido a que las piezas son reducidas y varían la composición entre ellas; sin embargo el uso de experimentar sobre ellas nos ofrece un conocimiento más amplio en los resultados finales; ya que al realizar probetas estándar que puedan ser repetibles, estas no tienen una serie de características que el patrimonio cultural metálico si contiene, como las numerosas inclusiones históricas, así como su diferente composición interna, ya que los procedimientos actuales distan mucho de los antiguos, ofreciendo actualmente una pureza mayor que los metales patrimoniales<sup>130</sup>.

---

<sup>126</sup> ARGYROPOULOS, V. GIANNOULAKI, M. MICHALAKAKOS, G. P. SIATOU, A. *Strategies for Saving our Cultural Heritage*, p. 166–170.

<sup>127</sup> CANO, E. LAFUENTE, D. Op. Cip, p. 574

<sup>128</sup> KOSEC, T. OTMAČIĆ ĆURKOVIĆ, H. LEGAT, A. *Investigation of the corrosion protection of chemically and electrochemically formed patinas on recent bronze*, p. 722–731.

<sup>129</sup> CANO, E. LAFUENTE, D. Op. Cip, p. 577

<sup>130</sup> Ibid

## 4.6 Evaluación de inhibidores

El parámetro usado para cualificar la propiedad de inhibición de corrosión es la eficiencia de inhibidor (IE), definida como<sup>131</sup>:

$$IE(\%) = \frac{CR_{abs} - CR_{pre}}{CR_{abs}} \times 100$$

Siendo  $CR_{abs}$  y  $CR_{pre}$  la velocidad de corrosión del metal en ausencia y presencia del inhibidor respectivamente. Se pueden obtener las tasas de corrosión de diferentes formas, las más comúnmente usadas son las técnicas gravimétricas y electroquímicas. Las técnicas gravimétricas por lo general son realizadas mediante una medición de peso inicial y otra una vez realizada la exposición al medio ambiente corrosivo, sin el inhibidor en un caso y con inhibidor en el otro. Las técnicas electroquímicas, pueden ser la resistencia de polarización, el cálculo de la pendiente Tafel de voltametría (ecuación tafel) y la electroquímica de impedancia espectroscópica (EIA), permitiendo a su vez un cálculo indirecto de la corrosión, por ello tienen la ventaja de proporcionar información tanto sobre los mecanismos de corrosión como de inhibición<sup>132</sup>.

Cabe destacar que en objetos de patrimonio, las mediciones de peso, como una medida directa de la velocidad de reacción química, no puede reflejar el daño sufrido por el objeto, que es mucho más complejo y que está relacionado con el concepto de "pérdida de valor", ya sea estético, simbólico, histórico, socioeconómico, científico, etc. En algunos casos, un pequeño efecto de corrosión podría significar una gran pérdida de valor, como pudiera ser el deslustrado de la plata, mientras que en otros, un efecto más fuerte podría considerarse aceptado, como pudieran ser las patinas formadas en esculturas al aire libre. Por estos factores y por la máxima esperanza de vida de los objetos patrimoniales, no es factible establecer un valor objetivo para la eficiencia de un inhibidor<sup>133</sup>.

Dado que la adsorción de las moléculas inhibitoras sobre las superficie metálica es un paso fundamental en la formación del proceso de inhibición, el estudio de la adsorción también puede proporcionar información útil sobre los mecanismos de inhibición. Para la realización de este proceso se utiliza el estudio de las isothermas de adsorción, definida como<sup>134</sup>:

$$kc = g(\theta, x) \exp(-f\theta)$$

---

<sup>131</sup> Ibid

<sup>132</sup> Ibid

<sup>133</sup> Ibid, p. 578

<sup>134</sup> Ibid



Donde  $K$  es la constante de reacción de adsorción de unión en equilibrio;  $c$  es la concentración de inhibidor;  $g(\theta, X)$  es el parámetro configuracional, en que  $x$  es el número de moléculas de agua que sustituye una molécula de inhibidor y  $\theta$  es el grado de cobertura de la superficie metálica; y  $-f\theta$  es la repulsión lateral entre las moléculas de inhibidor. Este modelo asume que la adsorción en superficie es homogénea, formándose una adsorción monocapa, que la corrosión es uniforme y no de ataque localizado, sabiendo que no siempre es así en objetos patrimoniales, este modelo tampoco sería correcto para evaluar la eficiencia del inhibidor, además en los casos en que la concentración del inhibidor cambie o se aplique en disolventes y luego se expongan a un entorno diferente, este modelo no resultaría útil<sup>135</sup>.

El uso de cálculos químicos para la evaluación de las propiedades de la inhibición no es una nueva herramienta, pero en los últimos años ha ganado una gran popularidad, debido en mayor parte a las mejoras en las capacidades de cálculo en los ordenadores personales. Gece ha presentado una revisión sobre la utilización de estas técnicas<sup>136</sup>. Estos cálculos permiten observar la correlación de la eficiencia de los inhibidores con sus propiedades moleculares, tales como las energías orbitales, momento dipolar, densidad de carga, calor de formación y potencial de ionización, mostrando una buena correlación con los datos experimentales para los sistemas de corrosión simple, sin embargo, la correlación no es tan clara para objetos patrimoniales ya que los supuestos necesarios para permitir el traspaso de información por ordenador podría descuidar factores importantes en el proceso de inhibición. Esto es especialmente importante para sistemas complejos, como pueden ser los objetos del patrimonio metálico, ya que normalmente no tienen superficies homogéneas y están cubiertos por diferentes productos de corrosión<sup>137</sup>.

Las técnicas de análisis de superficie también han sido utilizadas ampliamente para la caracterización de las capas formadas por inhibidores sobre los metales, el uso de esta técnica permite el estudio de la composición de la capa formada en metales siguiendo los procedimientos utilizados por los conservadores y restauradores en el estudio posterior de los objetos expuestos a un ambiente corrosivo. La principal desventaja es que en ocasiones las deficiencias observadas por las mediciones electroquímicas o exámenes gravimétricos son de difícil correlación con la caracterización de los resultados en superficie<sup>138</sup>.

---

<sup>135</sup> Ibid

<sup>136</sup> GECE, G. *The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies*, p. 2981–2992

<sup>137</sup> CANO, E. LAFUENTE, D. Op. Cip, p. 579

<sup>138</sup> Ibid

#### 4.7 Nuevas líneas de investigación, inhibidores no tóxicos.

En muchas ocasiones los objetos metálicos del patrimonio cultural son almacenados o expuestos en condiciones ambientales no controladas. Teóricamente estos objetos se podrían almacenar con un microclima estable para así controlar sus condiciones ambientales, sin embargo, en muchas ocasiones estos se encuentran expuestos o almacenados sin ninguna protección para el medio ambiente, siendo condiciones que en muchos casos no se pueden controlar. Debido a esto, los objetos culturales se encuentran expuestos a la temperatura, las fluctuaciones de humedad y a los agentes contaminantes, por lo cual el proceso de corrosión se produce, dando lugar a su degradación<sup>139</sup>.

Para evitar estas situaciones, es necesario que sea promovido el desarrollo de nuevos tratamientos de protección. Deben respetar las normas de conservación, debiendo ser aplicados sin aportar modificaciones significativas del aspecto de la superficie y de una alta reversibilidad. La aplicación de inhibidores de corrosión puede satisfacer estas dos grandes condiciones. Asimismo, muchos de los tratamientos de protección empleados hoy en día pueden conducir a una serie de problemas, como la formación de películas desiguales. De este modo, la aplicación de inhibidores como método de protección de la superficie metálica es idóneo ya que con ellos este problema no puede ocurrir<sup>140</sup>.

Actualmente se están realizando una serie de investigaciones para desarrollar diferentes tipos de inhibidores de corrosión para entornos no controlados y una reformulación de los productos existentes que mantengan las mismas propiedades que los utilizados hasta ahora pero evitando la toxicidad que poseen, con el fin de desarrollar nuevos productos más seguros para el medio ambiente y para las personas<sup>141</sup>, obteniéndose de diferentes sustancias naturales, manteniendo a su vez el ecosistema del cual se extraen, para así conseguir un desarrollo sostenible de la técnica<sup>142</sup>.

Se han realizado investigaciones durante los últimos años para desarrollar sistemas de protección que respondan a estas necesidades. Desde finales de los años 90 los compuestos de Ormocer® orgánicos o inorgánicos se han ido desarrollando para la protección de monumentos al aire libre y para grandes estructuras industriales<sup>143</sup>. A pesar de ofrecer buenos resultados, todavía no está disponible en el mercado y su precio para la investigación es

<sup>139</sup> HOLLER, S. MIRAMBET, F. TEIXIER, A. ROCCA, E. STEINMETZ, J. *Development of new non-toxic corrosion inhibitors for cultural property made of iron and copper alloys*, p. 156- 160

<sup>140</sup> Ibid

<sup>141</sup> SAVIOUR, U. UBONG, E. *Application of carbohydrate polymers as corrosion inhibitors for metal substrates in different media: A review*, p. 315- 337.

<sup>142</sup> DEGRIGNY, C. *Corrosion of historic iron and copper based artefacts in uncontrolled atmospheres and their achievements in protection system*, p. 54.

<sup>143</sup> DIAZ MARTINEZ, S. *Op. Cit.*, P. 60



excesivamente elevado. Sin embargo parece más prometedora la línea de investigación para los llamados inhibidores verdes<sup>144</sup>.

Esto es debido a que en los últimos años se ha desarrollado un interés mundial sobre la seguridad del medio ambiente, así como un control más exhaustivo para las actividades industriales y sus emisiones contaminantes, ya que se ha demostrado que estas son responsables de una serie de problemas ecológicos a nivel mundial, de esta manera se pretende reducir las al mínimo posible. Como se ha observado, los inhibidores en su composición química contienen productos tóxicos que pueden perjudicar tanto el medio ambiente como a la salud de las personas que lo emplean y aunque estos inhibidores sean eficaces para la reducción de la corrosión a baja concentración, actualmente se van sustituyendo por sustancias ecológicas. En general se busca un respeto hacia el medio ambiente, siendo estos inhibidores productos químicos que cumplen con la reducción del nivel de generación de sustancias peligrosas y los procesos que implican su uso se rigen por la química sostenible, sin implicar aspectos negativos directos o indirectos sobre la salud de las personas<sup>145</sup>.

Los inhibidores de corrosión orgánicos se utilizan en general como sustitutos de los compuestos inorgánicos en el control de la disolución en los medios acuosos. El enorme interés en esta clase de compuestos ha continuado creciendo durante la última década ya que estos productos cumplen los requisitos de control para el medio ambiente y como producto seguro para el profesional manteniendo un buen potencial anticorrosivo<sup>146</sup>.

#### **4.7.1 Inhibidores basados en carboxilatos y soluciones carboxilatadas**

Los inhibidores a base de carboxilato sódico y soluciones carboxilatadas están siendo desarrolladas por el Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) para hierro, cobre y sus aleaciones. Estas capas de inhibición no presentan elementos tóxicos en su composición química ya que vienen derivados de extractos de aceite vegetal. Con ellas se consigue minimizar la corrosión de estos metales, demostrándose mediante exámenes electroquímicos después de haber sido expuestas a pruebas en ambientes corrosivos<sup>147</sup>.

Estas sustancias se extraen de las semillas de cactus (OTH). La formulación del inhibidor OTH se basa en el aceite de semilla de *Opuntia ficus indica*, un cactus originario de México el cual es muy abundante en Marruecos. El OTH presenta una buena solubilidad y una fácil aplicación sobre la superficie metálica. La principal acción que se crea con su inhibición se

<sup>144</sup> ROCCA, E. MIRAMBET, F. Op. Cip, p. 308-334.

<sup>145</sup> SAVIOUR, U. UBONG, E. Op. Cip, p. 315-337.

<sup>146</sup> Ibid

<sup>147</sup> ARGYROPOULOS, V. GIANNOULAKI, M. MICHALAKAKOS, G. P. SIATOU, A. Op. Cip, p. 185-191

basa en la adsorción y formación de un film proyectivo. De este modo el OTH se combina con FTS y PTS siendo sus formulaciones 3-fenil-1,2,4-triazol-5 thion, y trietanolamina y hidroxidoportásico, respectivamente, para que sea posible su reversibilidad con etanol. Para la aplicación de estas sustancias se empleó Paraloid® B72 y Poligen ES 91009®<sup>148</sup>.

Varios investigadores han demostrado que el carbono lineal del carboxilato sódico con la formula  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-2COONa}$  con  $7 \leq n \leq 11$  en  $\text{NaCn}$ <sup>149</sup> tiene buenas propiedades como inhibidor del metal<sup>150</sup>. Y que actualmente se utilizan como protección temporal para el almacenamiento o transporte de piezas metálicas<sup>151</sup>.

Para ello se realizaron experimentos sobre probetas de hierro y cobre corroídas previamente, así, de este modo poder conseguir muestras fácilmente reproducibles con corrosión artificial mediante un envejecimiento acelerado<sup>152</sup>.

En las primeras pruebas realizadas, se aplicó a cada pieza diferentes cantidades de  $\text{NaC}_{10}$  mediante adición por electrolito a las que a continuación se expusieron a agua de lluvia artificial contaminada, para así poder observar sus curvas potenciométricas después de una exposición de 8 horas<sup>153</sup>.

Se observó que cuando se realizó la adición de carboxilato sódico a las piezas aumentó ligeramente su potencial de corrosión, sin embargo en las curvas anódicas se observó una importante disminución de la densidad de corriente. Obteniéndose valores para el  $\text{NaC}_{10}$  de alrededor de 10-6A /cm<sup>2</sup>, valores casi dos veces más bajos que los registrados para los inhibidores ampliamente usados en conservación y restauración de metales<sup>154</sup>.

Los espectros de impedancia se midieron en un circuito abierto registrados en diferentes tiempos de inmersión en una solución de 0,1M de  $\text{NaC}_{10}$ , determinándose que con la adición de  $\text{NaC}_{10}$  en el electrolito, la impedancia a frecuencias bajas fue muy superior a las registradas con otros inhibidores<sup>155</sup>.

Estas mediciones confirman que la adición de NaC al inhibidor conduce a una importante disminución de transmisión de corriente, lo que reduce en gran medida la velocidad de la

<sup>148</sup> Ibid

<sup>149</sup> Donde n puede ser cualquier número

<sup>150</sup> ROCCA, E. RAPIN, C. MIRAMBET, F. *Inhibition treatment of the corrosion of lead artefacts in atmospheric and by acetic acid vapour: use of sodium decanoate*, p. 653- 665

<sup>151</sup> HOLLER, S. MIRAMBET, F. TEIXIER, A. ROCCA, E. STEINMETZ, J. *Op. Cip*, p. 156- 160

<sup>152</sup> Ibid

<sup>153</sup> Ibid

<sup>154</sup> Ibid

<sup>155</sup> Ibid



formación de corrosión. Pero, sin embargo, los resultados muestran que únicamente funciona correctamente como inhibidor anódico<sup>156</sup>.

Finalmente se observó que las muestras tratadas con NaC<sub>10</sub> obtuvieron mejores resultados que los valores obtenidos en las muestras que no fueron tratadas con ella<sup>157</sup>.

Degrigny aplicó en varias muestras diferentes formulaciones del inhibidor, entre un rango de pH de 7 a 9 de decanoato sódico en NaC<sub>10</sub> a 0,01 M y HCn, siendo n menor a 9, y otras con un rango de acidez de 4 a 5, estas pruebas no mostraron en primera instancia ningún cambio significativo en el metal. Las soluciones fueron aplicadas mediante inmersión en unos casos y por cepillado en otros, para así poder determinar que método de aplicación era más efectivo. Los análisis posteriores a la aplicación de estas sustancias mostraron que el tamaño de la capa que se formaba en el caso del carboxilato sódico era nanométrica, mientras que en las demás soluciones presentaban una capa milimétrica. Concluyendo que la estabilidad de estas capas se mantiene gracias a los carboxilatos ya que su fuerza depende del carbono de su composición, y manteniendo una gran capacidad de reversibilidad con etanol<sup>158</sup>.

El proyecto PROMEC UE utilizó la línea de investigación en carboxilatos y soluciones de carboxilatación como inhibidores para evaluar su eficiencia a corto plazo en artefactos de hierro, cobre y sus aleaciones, debido a que el tiempo de actuación era demasiado corto para cubrir las cuestiones necesarias para su uso práctico como protección en condiciones reales, Rapp realizó una investigación para poder responder a estas preguntas, llevando a cabo pruebas de campo con carboxilatos y soluciones de carboxilatación como protección temporal de objetos de hierro cobre y sus aleaciones, evaluando su eficiencia y precisando su mantenimiento<sup>159</sup>.

La eficiencia de los sistemas de protección se evaluó en 50 muestras metálicas expuestas a ensayos de corrosión acelerada en una cámara de humedad (con ciclos de 16 horas a 40°C y una HR de 100% y 8 horas a 20°C y HR a 60%) durante 3 semanas. Los que mejores resultados obtuvieron fueron NaC<sub>10-3</sub> aplicado a cepillo, NaC<sub>10-1</sub> aplicado con pulverización y NaC<sub>10-1</sub> aplicado a pincel<sup>160</sup>.

Tras estos resultados se realizó una investigación sobre obra real, utilizando para ello vainas de cobre, estos objetos se limpiaron mecánicamente y para su protección se utilizaron los productos que mejor resultado obtuvieron en las pruebas sobre las muestras metálicas, a

---

<sup>156</sup> Ibid

<sup>157</sup> Ibid

<sup>158</sup> DEGRIGNY, C. Op. Cip, p. 189-190

<sup>159</sup> RAPP, G. GEGRIGNY, C. MIRAMBET, F. RAMSEYER, S. TARCHINI, A. Op. Cip, p. 138-143.

<sup>160</sup> DEGRIGNY, C. Op. Cip, p. 54

continuación fueron colocados en un estante de exposición junto con las probetas que habían realizado para el ensayo anterior, controlándose periódicamente de manera mensual durante un año<sup>161</sup>.

Los resultados que obtuvieron fueron muy prometedores ya que únicamente se oscurecieron un poco, pero el tema central de esta investigación era comprobar su reversibilidad, para ello se realizaron pruebas de reversibilidad con hisopos de algodón impregnados en etanol. La eliminación de los inhibidores fue posible y no dejó ninguna marca sobre las probetas, pero no fue así sobre las obras de metal originales en las que quedaron marcas en las zonas donde había estado presente la corrosión<sup>162</sup>.

Una vez finalizada esta investigación se evaluaron las propiedades que mantenían los carboxilatos y las soluciones de carboxilatación como inhibidores de corrosión para materiales a base de cobre. La solución con NaC<sub>10</sub> creó una película transparente que hace blanquear la superficie del objeto cuando se aplica en exceso y cuando se intenta retirar con etanol en las zonas donde se encontraba la corrosión. Este inhibidor se puede aplicar en temperaturas entre 5 y 25°C y con una HR de 50 a 60%, la protección que ofrece es eficaz para un año y el procedimiento más sencillo de aplicación es la pulverización, pero resulta más eficaz aplicándolo con cepillado a tres capas<sup>163</sup>.

Con todo ello, el uso de soluciones a base de decanoato sódico como inhibidor de la corrosión de cobre ofrece una buena protección contra la corrosión en un medio agresivo. Obteniéndose los mejores resultados contra la corrosión en las soluciones acuosas de NaC<sub>10</sub> a 0,05 o 0,1 M. El efecto inhibidor que se crea gracias a este, es la formación de una capa protectora de carboxilato de cobre, de un espesor milimétrico, con las pruebas de envejecimiento realizadas, se obtuvieron unos resultados prometedores, por lo cual este tratamiento puede ser utilizado como medida de protección temporal para este tipo de muestras<sup>164</sup>.

Actualmente continúa la investigación para los inhibidores en atmósfera no controlada así como para comprender mejor la reactividad con los cloruros. Para una mayor eficiencia en la investigación es necesaria una colaboración entre especialistas para informar sobre cada uno de los resultados obtenidos y así poder definir su aplicación para cada zona ambiental<sup>165</sup>.

---

<sup>161</sup> Ibid

<sup>162</sup> Ibid

<sup>163</sup> Ibid

<sup>164</sup> HOLLER, S. MIRAMBET, F. TEIXIER, A. ROCCA, E. STEINMETZ, J. Op. Cip, p. 156-160

<sup>165</sup> DEGRIGNY, C. Op. Cip, p. 54



#### 4.7.2 Inhibidores basados en hidratos de carbono

Los polímeros de carbohidratos se utilizan ampliamente para los revestimientos de metal y como recubrimientos protectivos en la industria. Estos polímeros generan un conjunto de macromoléculas químicamente estables, biodegradables y respetuosas con el medio ambiente, con fortalezas para inhibir la superficie del metal y a su vez funcionar como la protección del mismo<sup>166</sup>.

Estas sustancias se extraen a partir de fuentes naturales, lo cual implica un bajo coste de producción, se trata de compuestos de biopolímeros de hidrato de carbono con una relativa alta masa molecular y con unas propiedades coloidales únicas, ya que estos pueden absorber el agua en gran medida cuando se disuelven en bajas proporciones con respecto al disolvente, esto genera que la adsorción inicial del compuesto inhibidor pueda verse afectada por las moléculas de la superficie activa, sin embargo el potencial de estos polímeros para reducir realmente la corrosión del metal está condicionada por la adhesión en su superficie, bien sea por medios físicos o por enlace químico<sup>167</sup>.

Para una mejor comprensión de la química de superficie, los términos de potencial para la inhibición de estos compuestos se explica en términos de sus pesos macromoleculares, la composición química y la naturaleza de la superficie del sustrato. Algunos biopolímeros de carbohidratos pueden restringir la velocidad de corrosión en la superficie anódica del metal mediante la formación de capas en su superficie o reducir las reacciones catódicas mediante el bloqueo de la corrosión activa. Debido a su gran versatilidad tanto para su uso como para los materiales en los cuales se puede utilizar, algunos hidratos de carbono biopoliméricos han sido utilizados ampliamente para el recubrimiento de aceros aleados en la industria, otorgándoles gran resistencia a la corrosión, así como a metales no ferrosos en muchas aplicaciones industriales como protección de las partes metálicas que están condicionadas a sufrir mayor corrosión<sup>168</sup>.

Se ha investigado ampliamente esta clase de polímeros como inhibidores de la corrosión debido a sus enormes grupos funcionales y a su capacidad para formar complejos con iones metálicos en superficie. Al cubrir grandes áreas de la superficie metálica en medio acuoso, estos compuestos crean un film sobre la superficie del metal al cual protege del ataque por moléculas o iones corrosivos, ofreciendo de esta manera la protección necesaria. La eficiencia de los polímeros de carbohidratos como inhibidores de la corrosión varía según su clase y su peso molecular, anillos cíclicos así como su formación de enlace y su proceso de adsorción. Estos inhibidores mantienen la presencia de pares de electrones no unidos o libres lo cual

<sup>166</sup> SAVIOUR, U. UBONG, E. *Op. Cip*, p. 315

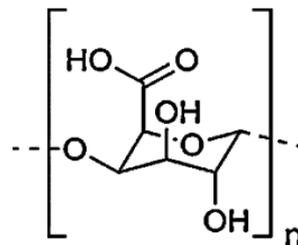
<sup>167</sup> *Ibid*, p. 316

<sup>168</sup> *Ibid*

permite la transferencia de electrones del inhibidor al metal con la consiguiente formación de un enlace cuya fuerza consiste en la polarización del grupo donador de electrones<sup>169</sup>.

#### 4.7.2.1 Pectina

Se trata de un complejo de heteropolisacárido abundante en las paredes celulares de las plantas terrestres no leñosas y se comercializa en forma de polvos o gránulos en función de la síntesis y purificación del método empleado para su extracción. La naturaleza, la estructura y la composición de la pectina floral depende de la planta de la cual se extraiga e incluso de las diferentes partes de la misma, durante su extracción la pectina se reduce a pectinasterasa y a continuación a pectinasa, acompañados estos compuestos con gran cantidad de ácido galacturónico (Imagen 9)<sup>170</sup>.



**Imagen 9.** Estructura molecular del ácido galacturónico  
Fuente: Saviour, U. Ubong, E. (2016)

La pectina generalmente se extrae de frutos cítricos y de manzanas, empleándose mayoritariamente como agente gelificante y espesante en las industrias de alimentos y como estabilizante en algunos productos de confitería, así como en las bebidas<sup>171</sup>. La pectina también ha sido empleada para diferentes tratamientos médicos intestinales ya que otorga viscosidad a la materia fecal humana<sup>172</sup>.

Al igual que otros polisacáridos, la capacidad de la pectina para reducir la capacidad de corrosión del metal se extrae de su química. La pectina posee un grupo carboxilo (-COOH), carboximetil (-COOH<sub>3</sub>) y grupos funcionales en su principal cadena de hidratos de carbono, por lo que es un posible compuesto que en un futuro pueda ayudar a los tratamientos de inhibición y reducción de diferentes metales<sup>173</sup>. Se trata de un inhibidor de corrosión biodegradable, benigno e inocuo, recientemente Umoren informó de su capacidad anticorrosiva, en concreto de la pectina comercial extraída de la manzana, probándola en una muestra de acero y analizando sus propiedades posteriormente con técnicas de análisis químicas y electroquímicas<sup>174</sup>. Observando que la eficiencia de la inhibición depende de la concentración de la pectina y de la temperatura de su aplicación, siendo el máximo empleado un 98,2% de

<sup>169</sup> Ibid

<sup>170</sup> Ibid, p. 323

<sup>171</sup> SAKAI, T. SAKAMOTO, T. HALLAERT, J. VANDAMME, E. J. *Pectin, pectinase, and protopectinase: Production, properties, and applications*, p. 213–294.

<sup>172</sup> SAVIOUR, U. UBONG, E. *Op. Cip*, p. 324

<sup>173</sup> CHAUHAN, K. KUMAR, R. KUMAR, M. SHARMA, P. CHAUHAN, G. S. *Modified pectin-based polymers as green antiscalants for calcium sulfate scale inhibition*, p. 31–37.

<sup>174</sup> UMOREN, S. A. OBOT, I. B. MADHANKUMAR, A. GASEM, Z. M. *Performance evaluation of pectin as ecofriendly corrosion inhibitor for X60 pipeline steel in acid medium: Experimental and theoretical approaches*, p. 280–291.

pectina en 1000ppm de la solución a 60°C después de una inmersión de 24 horas. Los resultados de polarización potenciodinámica de la pectina revelaron que la inhibición de la pectina puede actuar sobre las zonas anódicas y las catódicas, pero principalmente y con mayor eficiencia sobre la zona catódica del metal. Esta inhibición se atribuyó a la adsorción de la película protectora sobre la superficie metálica, confirmado a continuación por SEM y mediciones de contacto por agua<sup>175</sup>.

Fiori-Bimbi y su grupo de investigación informaron que la extracción de la pectina y sus ácidos de la cascara de limones frescos es positiva para la inhibición de los metales. Este extracto se probó para observar la capacidad anticorrosiva que mantiene, comprobándolo en acero sumergido en una solución de 1M HCl, empleado para ello métodos químicos y electroquímicos, como resultado observaron que la corrosión superficial del acero se redujo gracias a la adición de la pectina y esta fue continuando a medida que la temperatura aumentaba<sup>176</sup>. Junto a esta investigación y los resultados obtenidos con la ecuación de tafel, revelaron que la pectina es un inhibidor tipo mixto, ya que actuaba bloqueando los electrones de Fe(II) que se habían formado en la interfase del metal, confirmándose mediante análisis por UV espectroscópico. Estos resultados se obtuvieron gracias a los resultados electroquímicos y a la evolución de la adsorción de la pectina. El estudio más reciente sobre la acción de la pectina en protección de los metales ha sido realizado por Grassino, en ella él y su equipo extrajeron la pectina por primera vez de los residuos del tomate (*Lycopersicum esculentum*). Para caracterizar la pectina extraída se procedió a realizar un análisis mediante FTIR y espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMRS), determinando las reacciones que esta pudiera tener. Estos estudios se compararon con una pectina comercial, de este modo se pudo comprobar que la pectina extraída del tomate era del tipo mixto, basándose en su grado de esterificación, con un resultado de aproximadamente un 82%. El estudio se realizó para analizar la acción que realizaba sobre ella la corrosión del estaño, empleándose para ello proporciones muy bajas de pectina 4g/l en 2% de NaCl, 1% en ácido acético y 0,5% en ácido cítrico<sup>177</sup>.

#### 4.7.2.2 Quitosano/ Chitosán

El chitosán es un polímero carbohidrato que se genera de manera natural en los exoesqueletos de los crustáceos marinos, gambas y cangrejos ricos en quitina, pudiéndose extraer mediante desacetilización de hongos de quitina de la pared celular a través de un tratamiento alcalino. Actualmente está siendo ampliamente utilizado contra infecciones de la piel debido a sus propiedades antibacterianas y fungicidas y como tratamiento antidrogas en

---

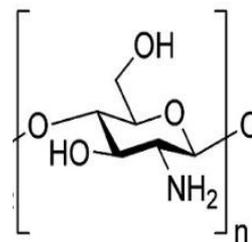
<sup>175</sup> Ibid

<sup>176</sup> FIORI-BIMBI, M. V. ALVAREZ, P. E. VACA, H. GERVASI, C. A. *Corrosion inhibition of mild steel in HCL solution by pectin*, p. 192–199.

<sup>177</sup> SAVIOUR, U. UBONG, E. *Op. Cij*, p. 324

terapias modernas, también se emplea en la industria textil, papelera y alimentaria para diversas aplicaciones<sup>178</sup>.

Su capacidad anticorrosiva viene dada por la presencia en su estructura molecular (Imagen 10) de grupos de hidroxilo y amino ricos en electrones capaces de realizar una unión metálica en superficie y la posterior unión de la corrosión ya que estos electrones son donados a los orbitales vacíos o parcialmente ocupados del metal. El injerto de estos grupos polares a la superficie metálica aumenta sus componentes totales de energía superficial por lo tanto la inhibición del metal. El quitosano es un polisacárido de soporte  $\beta$ -(1,4)-conectado a unidades N-acetil-D-glucosamina al resto del monómero<sup>179</sup>.

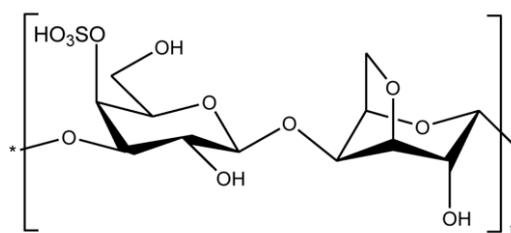


**Imagen 10.** Estructura molecular del quitosán  
Fuente: Researchgate

Estas investigaciones vienen dadas por informes anteriores sobre la inhibición de la corrosión por parte de quitosán en condiciones ácidas inducidas para el cobre y el acero<sup>180</sup>. Para comprobarlo se emplearon técnicas químicas y electroquímicas en 0,5M en HCl usando quitosano<sup>181</sup>. El quitosán se reveló como inhibidor de tipo mixto en condiciones ácidas a partir de los resultados obtenidos mediante la ecuación tafel. Los resultados de impedancia electroquímica revelaron una disminución constante de la capacitancia de doble capa y el aumento de la resistencia de carga al aumentar la concentración de quitosán. La inhibición de la corrosión del cobre por cloruros se atribuyó a la adsorción molecular de este biopolímero a la superficie metálica, evaluado mediante SEM y FTIR, también fueron empleados cálculos químicos cuánticos para correlacionar la inhibición de la corrosión con la estructura molecular del quitosano<sup>182</sup>.

#### 4.7.2.3 Carragenina

La carragenina es un grupo de polisacáridos gel de rodeamiento lineal de sulfato  $\beta$ -D-galactosa y 3,6-anidro- $\alpha$ -D-galactosa (Imagen 11) encontrada en algas marinas. El carragenano puede ser clasificado de acuerdo con los grados de sulfatación de la cadena lineal, así como el grado de sustitución en los grupos hidroxilo presentes en la cadena de polisacárido lineal. Su simetría



**Imagen 11.** Estructura molecular de la carragenina  
Fuente: Mdpi

<sup>178</sup> Ibid, p. 325

<sup>179</sup> Ibid

<sup>180</sup> EL-HADDAD, M. N. *Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium*, p. 142–149

<sup>181</sup> Ibid

<sup>182</sup> SAVIOUR, U. UBONG, E. *Op. Cit.*, p. 325

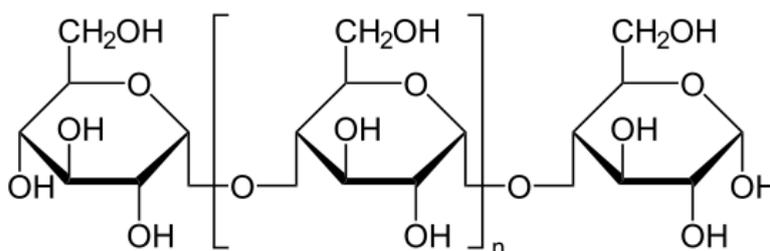
molecular es flexible, formando conformaciones helicoidales inestables, por ello existen la mayoría de los carragenanos como geles a temperatura ambiente. Esta estructura ayuda en su aplicación como espesantes alimenticios y estabilizadores<sup>183</sup>.

Los carragenanos son polímeros verdes y biodegradables, son hidratos de carbono con potenciales de protección contra la corrosión. Estos son benignos y debido a su estructura química única y sus grupos funcionales, poseen la capacidad de atraer los iones de las superficies metálicas, lo cual inhibe la corrosión acuosa. Los grupos de ácidos en estos biopolímeros presentan  $\pi$ -orbital para la donación de electrones al orbital 3d de los sustratos del metal<sup>184</sup>.

Nanaki informó de la síntesis de los carragenanos modificados a diferentes concentraciones en estado acuoso ((1-(isopropilamino) 3-[4-(2metoxietil) fenoxi] propan2-ol)) favorecía su posible remoción a temperatura ambiente<sup>185</sup>.

#### 4.7.2.4 Dextrina y ciclodextrina

La dextrina se produce de manera natural en el sistema digestivo humano a través de la amilasa cataliza por la hidrólisis del almidón en la boca humana; también puede ser sintetizada de manera artificial por tratamiento de calor en soluciones acidas. Se trata de un polímero de hidrato de carbono de bajo peso molecular caracterizado estructuralmente por la glucosa (D) y unidades unidas por enlaces glucosídicos [ $\alpha$ -(1→4) o  $\alpha$ -(1→6)] (Imagen 12). Existen varios tipos de dextrina en la naturaleza que van desde maltodextrina, amilodextrina, dextrina, ya que son compuestos cíclicos y altamente ramificados<sup>186</sup>.



**Imagen 12.** Estructura molecular de la dextrina y ciclodextrina  
Fuente: Chemistry.stackexchange

<sup>183</sup> Ibid, p. 331

<sup>184</sup> Ibid, p. 332

<sup>185</sup> NANAHI, S. G. KYZAS, G. Z. TZEREMEC, A. PAPAGEORGIU, M. KOSTOGLU, M. BIKIARIS, D.N. *Synthesis and characterization of modified carrageenan microparticles for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions*, p. 256–265.

<sup>186</sup> Ibid

Además de ser empleados como aditivos de alimentos y en la industria cervecera, la dextrina de cadena corta, así como sus derivados cíclicos altamente ramificados se ha empleado como inhibidores de la corrosión en diversos medios corrosivos. Estas investigaciones se remontan a 1975 para aleaciones de cobre<sup>187</sup>. Obteniéndose unos resultados no validos para la inhibición del cobre y sus aleaciones, pero si obteniendo resultados prometedores para el acero y aluminio<sup>188</sup>.

#### 4.7.2.5 Alginatos

Se trata de un polisacárido aniónico de tipo ácido, es el componente principal en la goma coloidal que se encuentra en las paredes celulares de algas y algas marinas donde se une con las moléculas de agua. El alginato forma parte de un grupo de azucares también llamado ácido algínico, debido al grupo ácido carboxílico funcional unido a su estructura molecular o algina, estos compuestos son copolímeros lineales unidos con un enlace covalente (1-4)  $\beta$ -D y C-5 epímero  $\alpha$ -L- guluronato con bloques homopoliméricos (Imagen 13)<sup>189</sup>.

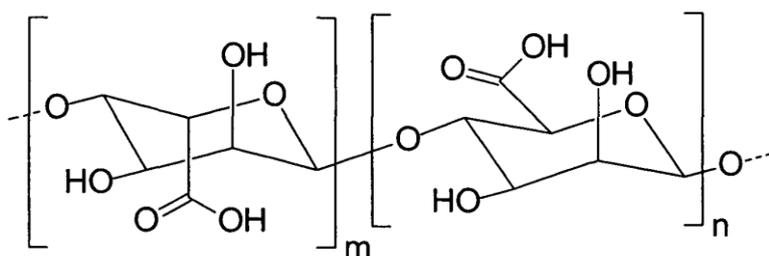


Imagen 13. Estructura molecular del alginato  
Fuente: Google

Los alginatos tienen numerosas formas dependiendo de sus sales (sales alcalinas principalmente). Los extractos de alginato de Na de algas pardas son ampliamente utilizados como agentes gelificantes dentales y su uso es común en la industria farmacéutica así como para la industria alimentaria. Los alginatos K y Ca son usados como alternativas industriales a los alginatos Na mientras que las formas orgánicas de estos compuestos también se han logrado sintetizar con diversas aplicaciones<sup>190</sup>.

Los alginatos también ha sido ampliamente investigados como inhibidores de la corrosión en varios metales, siendo una de las más tempranas investigaciones la realizada por Desai en

<sup>187</sup> TALATI, J. D. MODI, R. M. *Colloids as corrosion inhibitors for aluminium-copper alloy in sodium hydroxide*, p. 6–9.

<sup>188</sup> SAVIOUR, U. UBONG, E. *Op. Cip*, p. 332

<sup>189</sup> *Ibid*, p. 333

<sup>190</sup> *Ibid*

1970, donde se probó el efecto del alginato Na evaluando el potencial del ánodo y del cátodo en NaOH 0,2N<sup>191</sup>.

Este tipo de inhibidor ha sido principalmente aplicado para acero y aluminio empleando diferentes porcentajes de presencia de alginato en diferentes medios como, 0,5M HC comprobado con técnicas electroquímicas<sup>192</sup> o por el reciente estudio en 3,5 wt% NaCl<sup>193</sup>. Por ello se descubrió que la inhibición de la corrosión aumenta con la concentración de alginato Na a través de una disminución de la protección de magnesio observándose a continuación de una inmersión prolongada en la solución del inhibidor. Obteniendo una eficiencia de la inhibición de corrosión del 90% para 500 ppm de alginato Na, atribuyéndose a la adsorción molecular y a la posterior formación de la una película compacta de hidrogeno de magnesio seguidamente generada sobre la superficie metálica<sup>194</sup>.

De este modo la inhibición de la corrosión aumenta con la concentración de estos compuestos y con la temperatura, con una eficiencia de inhibición 96,27% generando un tensoactivo catiónico derivado de la adición con el cobre. Las curvas de la ecuación Tafel revelaron que estos inhibidores eran de tipo mixto aunque predominantemente catódica. Así mismo estos parámetros derivados de sus evaluaciones y de la evolución de los resultados experimentales fueron empleados para investigar el mecanismo de inhibición<sup>195</sup>.

---

<sup>191</sup> DESAI, M. N. DESAI, S. M. *Inhibition of the corrosion of A1-3S in NaOH*, p. 233–237.

<sup>192</sup> AL-BONAYAN, A. M. *Sodium aliginate as corrosion inhibitor for carbon steelin 0.5 M HCl solutions*, p. 611–618.

<sup>193</sup> DANG, N. WEI, Y. H. HOU, L. F. LI, Y. G. GUO, C. L. *Investigation of the inhibition effect of the environmentally friendly inhibitor sodium alginat on magnesium alloy in sodium chloride solution*, p. 1354–1362.

<sup>194</sup> TAWFIK, S. M. *Alginate surfactant derivatives as ecofriendly corrosion inhibitor for carbon steel in acidic environment*, p. 104535 -104549

<sup>195</sup> SAVIOUR, U. UBONG, E. *Op. Cip*, p. 333

## 5. CONCLUSIONES

En primer lugar se pone en relevancia la importancia que tiene el tratamiento de inhibición en la conservación y restauración de materiales metálicos, especialmente en este caso en las esculturas de bronce expuestas a ambientes no controlados. Analizando su importancia y según los objetivos marcados, la investigación bibliográfica realizada en esta tesis de máster ha permitido establecer una serie de conclusiones que se explican a continuación.

Como conclusión principal se extrae que:

- Con la realización de esta tesina se ha llevado a cabo una exhaustiva revisión bibliográfica sobre el estado actual de la cuestión en cuanto al tratamiento de inhibición para escultura de bronce a ambientes no controlados.

Como conclusiones secundarias que han permitido alcanzar el objetivo principal del trabajo final de máster son:

1. Se ha determinado que la contaminación ambiental a la que se ven expuestas las esculturas en ambientes al aire libre favorecen la aparición de la corrosión, así como es responsable del aumento en la velocidad de la corrosión de los metales en general, suponiendo un verdadero problema para la conservación de escultura expuesta en plazas, parques, avenidas, etc, independientemente de la zona geografía en la que se encuentren.
2. Se han comprendido los mecanismos de acción de los inhibidores y las zonas metálicas sobre las que actúa dependiendo del tipo de inhibidor que se trate, pudiendo ser inhibidor anódico, inhibidor catódico o inhibidor mixto, de esta manera se han podido clasificar los inhibidores según su mecanismo de actuación. En esta misma línea, se ha podido determinar que la evaluación de la acción de los inhibidores es muy compleja en el campo de la conservación y restauración del patrimonio metálico, ya que de ella depende numerosos factores ajenos al tratamiento y que las ecuaciones que se disponen para garantizar objetivamente una buena inhibición son inadaptables para este campo de estudio.
3. Se ha conocido el uso que ha tenido la inhibición desde su primer análisis científico en 1963 en el campo de la conservación y restauración y la evolución que este tratamiento ha tenido debido a las mejoras técnicas y al intercambio de información entre los diferentes laboratorios de todo el mundo, mejorando la técnica y reduciendo a su vez la cantidad de inhibidor utilizado, mejora que además beneficia al restaurador ya que de esta manera se logra bajar la toxicidad del producto que emplea para su trabajo.
4. Se ha analizado los requerimientos que debe cumplir un inhibidor para ser apto en el campo de la conservación y restauración de materiales metálicos y escultura de bronce expuesta al aire libre. Conociéndose que la aplicación más efectiva para la inhibición es



mediante cepillado a tres fases y que las diferencias existentes entre el empleo de la inhibición para aplicaciones industriales y la conservación y restauración así como sus requerimientos son muy diferentes, ya que lo que puede ser aceptable para la industria en este campo no lo es, necesitando unos resultados más óptimos y rigurosos.

5. Se han analizado las nuevas líneas de investigación en el campo de la inhibición en patrimonio metálico, determinando que son los llamados inhibidores verdes el futuro de la inhibición y como en ellos prima la baja toxicidad y su origen natural, consiguiendo de esta manera un desarrollo sostenible de la técnica, sin crear un detrimento en el resultado final de la inhibición. Así pues, esta línea de investigación continúa desarrollándose actualmente, enfocándose en la inhibición en atmósferas no controladas

## 6. ÍNDICE DE IMÁGENES Y TABLAS

Imagen 1.....	5
Imagen 3.....	16
Imagen 2.....	16
Imagen 4.....	19
Imagen 5.....	19
Imagen 6.....	19
Imagen 7.....	22
Imagen 8.....	22
Imagen 9.....	39
Imagen 10.....	41
Imagen 11.....	41
Imagen 12.....	42
Imagen 13.....	43
Tabla 1 .....	13



## 7. BIBLIOGRAFIA

- AL-BONAYAN, A. M. *Sodium aliginate as corrosion inhibitor for carbon steelin 0.5 M HCl solutions*. International Journal of Scientific & Engineering Research, 5.Arabia Saudí. 2014.
- ALVAREZ, G. HIDALGO, A. BRAVARI, V. EUGENIA, M. THEILE, J. *Contaminación ambiental y patrimonio cultural*. Revista de teoría del arte, 6. Universidad de Chile. Chile. 2002
- ANGELUCCI, S. FIORENTINO, P. KOSINKOVA, J. MARABELLI, M. *Pitting corrosion in copper and copper alloys: comparative treatment tests*. Studies in Conservation 23.EEUU. 1978. ISSN: 0039-3630.
- ARGYROPOULOS, V. BOYATZIS, S- GIANNOULAKI, M. *The role of standards in conservation method for metals in cultural heritage*. Corrosion and Conservation of cultural Heritage Metallic Artefacts. Número 65.Reino Unido. 2013.
- ARGYROPOULOS,V. GIANNOULAKI, M. MICHALAKAKOS, G. P. SIATOU,A. *Strategies for Saving our Cultural Heritage*. TEI of Athens. Grecia. 2007. EL GRIEGOOOO
- BALBO, A. CHIAVARI, C. MARTINI, C. MONTICELLI, C. *Effectiveness of corrosion inhibitor films for the conservation of bronzes and gilded bronzes*. Corrosion Science 59. Reino Unido. 2012.
- BASTIDAS, J. M. PINILLA, P. CANO, C. POLO, J.L. MIGUEL,S. *Copper corrosion inhibition by triphenylmethane derivatives in sulphuric acid media*. Corrosion Science, 45, 2.Reino Unido. 2002.
- BOTHI, P. GOPALAKRISHNAN, M. *Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review*. Materials Letters, 62.Japón. 2008.
- BRUNORO, G. FRIGNANI, A. COLLEDAN, A. CHIAVARI, C. *Organic films for protection of copper and bronze against acid rain corrosion*. Corrosion Science, 45, 10. Reino Unido. 2003.
- CANO, E. BASTIDAS, J M. LAFUENTE, D. BASTIDAS, D M. CRIADO, M. FAJARDO,S. *Corrosión y protección de metales para la construcción y el patrimonio cultural*. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM)- CSIC. España. 2011
- CANO, E. LAFUENTE, D. *Corrosion inhibitors for the preservation of metallic heritage artefacts*. Corrosion and Conservation of cultural Heritage Metallic Artefacts. Número 65.Reino Unido. 2013.
- CHAUHAN, K. KUMAR, R. KUMAR, M. SHARMA, P. CHAUHAN, G. S. *Modified pectin-based polymers as green antiscalants for calcium sulfate scale inhibition*. Desalination, 30.Reino Unido. 2012.

COTTON, J. B. *Benzotriazole and Related Compounds as Corrosion Inhibitors For Copper*. British Corrosion Journal, 2, 1.Reino Unido. 1963.

COTTON, J. B. SCHOLLES, I. L. *Benzotriazole and Related Compounds as Corrosion Inhibitors For Copper*. British Corrosion Journal. Reino Unido. 1967. ISSN: 0007-0599.

DANG, N. WEI, Y. H. HOU, L. F. LI, Y. G. GUO, C. L. *Investigation of the inhibition effect of the environmentally friendly inhibitor sodium alginate on magnesium alloy in sodium chloride solution*. Materials and Corrosion, 66. China. 2015. ISSN 0947-5117.

DEGRIGNY, C. *Corrosion of historic iron and copper based artefacts in uncontrolled atmospheres and nerachivements in portection system*. Noruega. 2011

DEGRIGNY, C. *The search for new and safe materials for protecting objetcs* .Metals and Museums in the Mediterranean. Protecting, Preserving and Interpreting. TEI of Athens PROMET project. Grecia. 2008.

DERMAJ, A. HAJJAJI, N. JOIRET, S. RAHMOUNI, K. SRHIRI, A. TAKENOUTI, H. VIVIER, V. *Electrochemical and spectroscopic evidences of corrosion inhibition of bronze by a triazole derivative*. Electrochimica Acta, 52.Suiza. 2007.

DESAI, M. N. DESAI, S. M. *Inhibition of the corrosion of A1-3S in NaOH*. Corrosion Science, 10. Reino Unido. 1970.

DIAZ MARTINEZ, S. *Técnicas metodológicas aplicadas a la conservación-restauración del patrimonio metálico*. Ed. Secretaria general técnica. Madrid: 2011 nipo: 551-11-041-1.

DUGDALE, I. COTTON, J B. *An electrochemical investigation on the prevention of staining of copper by benzotriazole*. Corrosion Science 3, 2.Reino Unido. 1963.

EL-HADDAD, M. N. *Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion inacidic medium*. International Journal of Biological Macromolecules, 55.EEUU. 2013.

ELIA, A. DE WAEL, K. DOWSETT, M. ADRIAENS, M. *Electrochemical deposition of a copper carboxylate layer on copper as potential corrosion inhibitor*. Journal of Solid State Electrochemistry, 16.Holanda. 2012.

ELIA, A. DOWSETT, M. G. ADRIAENS, A. *On the use of alcoholic carboxylic acid solutions for the deposition of protective coatings on copper*. Metal 2010 Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metal WG.EEUU. 2010.

EN 15898:2011, *Conservation of cultural property. Main general terms and definitions*. Opificio delle Pietre Dure. Italia. 2011.



- FALTERMEIER, R. B. *A corrosion inhibitor test for copper-based artifacts*. Studies in Conservation 44. EEUU. 1999.
- FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, C. *El tratamiento de conservación llevado a cabo sobre la placa metálica de San Vicente de Castillós*. Boletín do museo provincial de Lugo. España. 1995.
- FINŠGAR, M. MILOŠEV, I. *Inhibitions of copper corrosion by 1,2,3.benzotriazole: A review*. Corrosion Science, 52, 9. Reino Unido. 2010.
- FIORI-BIMBI, M. V. ALVAREZ, P. E. VACA, H. GERVAZI, C. A. *Corrosion inhibition of mild steel in HCL solution by pectin*. Corrosion Science, 92.ReinoUnido. 2015.
- GALTAYRIES, A. MONGIATTI, A. MARCUS, P. CHIAVARI, C. *Surface characterisation of corrosion inhibitors on bronzes for artistic casting*. Corrosion of Metallic Heritage Artefacts. Reino Unido. 2007. ISSN: 1354-5116.
- GARCIA ALEIX, J.R. *Evolución de la calidad del aire en el cluster cerámico de Castellón (y su relación con la actividad industrial). Origen y efectos de la contaminación por partículas en suspensión atmosférica*. Universitat Politècnica de València. España. 2012.
- GARNOKAR, M. C. PANDIT, V. GAYATHRI, P. SREENIVASA, T. A. *A novel method for conservation of copper-based artifacts*. Studies in Conservation 33.EEUU. 1988.
- GECE,G. *The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies*. Corrosion Science 50,11. Reino Unido. 2008.
- GOLFOMITSOU, S. MERKEL, J. F. *Synergistic effects of corrosion inhibitors for copper and copper alloy archaeological artefacts*. Metal 04 Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metal WG. Australia. 2004.
- GOLFOMITSOU, S. MERKEL, J. F. *Understanding the efficiency of combined inhibitors for the treatment of corroded copper artefacts*. Metal 07 Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metal WG. Holanda. 2007.
- HAJJAJI, N. EL HARRIF, F, Z. KAOUANE, C. SRHIRI, A. TAKNOUTI, H. RAHMOUNI, K. *Conservation problems and new method of protection: The case of bronzes at the Archaeological Museum in Rabat*. Strategies for Saving our Cultural Heritage. Grecia. 2007.
- HARRIS, C. A. ROUTLEDGE, E. J. SCHAFFNER, C. BRIAN, J. V. GIGER, W. SUMPTER, P. *Benzotriazole is antiestrogenic in vitro but not in vivo*. Environmental Toxicology and Chemistry, 26. EEUU. 2007.

HIDALGO, J. VERA, R. ROSALES, B. ARAYA, R. SCHREBLES, R. *Efecto de la luz UV en la corrosión de cobre en ambiente marino*. Congreso internacional de metalurgia y materiales. Chile. 2008.

HOLLER, S. MIRAMBET, F. TEIXIER, A. ROCCA, E. STEINMETZ, J. *Development of new non-toxic corrosion inhibitors for cultural property made of iron and copper alloys*. Laboratoire de Chimie du Solide Minéral. Francia. 2008.

ISO 8044:2015, *Corrosion of metals and alloys. Basic terms and definitions*. 2015.

KOSEC, T. OTMAČIĆ ĆURKOVIĆ, H. LEGAT, A. *Investigation of the corrosion protection of chemically and electrochemically formed patinas on recent bronze*. Electrochimica Acta, 2010, 56, 2. Suiza. 2010.

LALLI, C. LALLI, C. *Atmospheric pollution: damage to exposed objects*. Italia. 2004. BCIN: 236576

MACARRÓN MIGUEL, A. *Historia de la conservación y la restauración desde la antigüedad hasta el siglo XX*. Ed. Tecnos. Madrid: 2002. ISBN: 84-309-3770-6.

MARTÍNEZ LÁZARO, I. *Estudios integrados de procesos analíticos y conservativos de bronce arqueológico. Aplicación a un casco monte fortino y materiales afines*. Universitat Politècnica de València. Valencia. 2016.

MARTUSCELLI, E. *Chimica, scienza e tecnologia dei materiali per la conservazione dei beni culturali*. Università Suor Orsola Benincasa, Napoles. Italia. 2014

MAS I BARBERÀ, X. *Conservación y restauración de materiales pétreos. Diagnóstico y tratamientos*. 2 ed. Universitat Politècnica de València. Valencia: 2011. ISBN: 9788483635834

MOLINA CASTELLANOS, J. *Síntesis, caracterización y comportamiento catalítico de bronce de óxidos metálicos como catalizadores en la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno*. Universitat Politècnica de València. España. 2013

MOUREY, W. *Etude comparée de la résistance à diverses formes de corrosion des revêtements protecteurs utilisés en conservation des métaux*. ICOM 8th Trienal Meetin. Australia. 1987.

MUÑOZ MATUTE, I C. *Conservación y Restauración de un grupo de piezas de diversos materiales*. Museo Histórico Local. Boletín de la asociación Provincial de Museos Locales de Córdoba. Nº 4. España. 2003.

MURESAN, L. VARVARA, S. STUPNIŠEK-LISAC, E. OTMAČIĆ, H. MARUŠIĆ, K. HORVAT-KURBEGOVIĆ, S. ROBBIOLO, L. RAHMOUNI, K. TAKENOUTI, H. *Protection of bronze covered with patina by innocuous organic substances*. Electrochimica Acta, 52. Suiza. 2007.



- NANAKI, S. G. KYZAS, G. Z. TZEREMEC, A. PAPAGEORGIOU, M. KOSTOGLU, M. BIKIARIS, D.N. *Synthesis and characterization of modified carrageenan microparticles for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 127. Canadá. 2015.
- RAHMOINI, K. TAKENOUTI, H. HAJAJI, N. SRHIRI, A. ROBBIOLA, L. *Protection of ancient and historic bronzes by triazole derivatives*. Electrochimica Acta, 54.Suiza. 2009.
- RAJA, P. B. SETHURAMAN, M. G. *Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media - A review*. Materials Letters, 62.Japón. 2008.
- RAPP, G. GEGRIGNY, C. MIRAMBET, F. RAMSEYER, S. TARCHINI, A. *the application of non-toxic corrosion inhibitors for the temporary protection of iron and copper alloy in uncontrolled environments*. Metal 2010 Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metal WG. EEUU. 2010.
- RAYNAUD, D. JOUZEL, J. BARNOLA, J. M. CHAPPELLAZ, J. DELMAS, R. J. LORIUS, C. *The Ice Record of Greenhouse Gases*. Science, New Series, 259. EEUU. 1993.
- ROCCA, E. MIRAMBET, F. *Corrosion inhibitors for metallic artefacts: temporary protection*. Metallic Heritage Artefacts. Reino Unido. 2007.
- ROCCA, E. BERTRAND, G. RAPIN, C. LABRUNE, J. C. *Inhibition of copper aqueous corrosion by non-toxic linear sodium heptanoate: mechanism and ECAFM study*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 503.Holanda. 2001.
- ROCCA, E. RAPIN, C. MIRAMBET, F. *Inhibition treatment of the corrosion of lead artefacts in atmospheric and by acetic acid vapour: use of sodium decanoate*. Corrosion Science, 46.ReinoUnido. 2004.
- SAKAI, T. SAKAMOTO, T. HALLAERT, J. VANDAMME, E. J. *Pectin, pectinase, and protopectinase: Production, properties, and applications*. Advances in Applied Microbiology, 39.Holanda. 1993.
- SAVIOUR, U. UBONG, E. *Application of carbohydrate polymers as corrosion inhibitors for metal substrates in different media: A review*. Carbohydrate Polymers 140.ReinoUnido. 2016. ISSN 0144-861.
- SEASE, C. *Benzotriazole: a review for conservators*. Studies in Conservation 23.EEUU. 1978. ISSN: 0039-3630.
- SHARMA,V.C. SHANKAR, Y. SINGH, T. *Method for Stabilization of Leaded Bronzes Affected by Corrosion of Lead*. Studies in Conservation 48. EEUU. 2003. ISSN: 0039-3630.

TALATI, J. D. MODI, R. M. *Colloids as corrosion inhibitors for aluminium–copper alloy in sodium hydroxide*. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 23. India. 1976.

TAWFIK, S. M. *Alginate surfactant derivatives as ecofriendly corrosion inhibitor for carbon steel in acidic environment*. *RSC Advances*. Reino Unido. 2015.

TRACHILI, B. KEDDAM, M. TAKENOUTI, H. SRHIRI, A. *Protective effect of electro polymerized 3-amino 1,2,4-triazole towards corrosion of copper in 0.5 M NaCl*. *Corrosion Science*, 44. Reino Unido. 2002.

UMOREN, S. A. OBOT, I. B. MADHANKUMAR, A. GASEM, Z. M. *Performance evaluation of pectin as ecofriendly corrosion inhibitor for X60 pipeline steel in acid medium: Experimental and theoretical approaches*. *Carbohydrate Polymers*, 124. Reino Unido. 2015.

## RECURSOS EN LINEA

AMBIENTUM: Portal profesional del Medio Ambiente [En línea] disponible en:

<[http://www.ambientum.com/enciclopedia\\_medioambiental/atmosfera/Los-contaminantes-atmosfericos.asp](http://www.ambientum.com/enciclopedia_medioambiental/atmosfera/Los-contaminantes-atmosfericos.asp)> [consulta 13/02/2016]

CHEMISTRY.STACKEXCHANGE [Imagen digital en línea] disponible en:

<<http://chemistry.stackexchange.com/questions/13714/what-the-balanced-chemical-equation-for-the-conversion-of-starch-to-dextrin-by-d>> [consulta 13/06/2016] PNG, 548 px By 174 px., 24 KB

CRANA: Fundación crana [En línea] disponible en:

<[http://www.crana.org/es/contaminacion/mas-informacion\\_3/axidos-nitrageno-nox-no2](http://www.crana.org/es/contaminacion/mas-informacion_3/axidos-nitrageno-nox-no2)> [consulta 23/03/2016]

CRICYT [En línea] disponible en: <<http://www.cricyt.edu.ar/enciclopedia/terminos/DioxiCar.htm>> [consulta 5/03/2016]

ECODES [En línea] disponible en: <http://ecodes.org/salud-calidad->

[aire/201302176117/Impactos-sobre-la-salud-de-la-contaminacion-atmosferica](http://ecodes.org/salud-calidad-) [consulta 09/04/2016]

ECURED [En línea] disponible en: <[http://www.ecured.cu/%C3%81cido\\_Carb%C3%B3nico](http://www.ecured.cu/%C3%81cido_Carb%C3%B3nico)> [consulta 04/03/2016]

GOOGLE [Imagen digital en línea] disponible en:

<<https://www.google.com/patents/WO2010101659A1?cl=en>> [consulta 13/06/2016] PNG, 1486 px By 487 px., 12 KB

GRANADANATURAL [En línea] disponible en:

<[http://www.gradanatural.com/imagenes/minerales\\_fichas/covellina.jpg](http://www.gradanatural.com/imagenes/minerales_fichas/covellina.jpg)> [consulta 13/06/2016] JPG, 800 pv By 591px., 250 KB



ICOOM: Terminology to characterize the conservation of tangible cultural heritage [En línea] disponible en: <<https://ceroart.revues.org/2794?file=1>> [consulta 13/02/2016]

IUPAC: Compendium of Chemical Terminology. [En línea] disponible en: <<http://goldbook.iupac.org/C01351.html>> [consulta 11/05/2016]

JUNTA DE ANDALUCIA [Imagen digital en línea] disponible en: <<http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/ozono/acido.html>> [consulta 04/04/2016]  
JPEG, 3438 px By 2212 px., 1,42MB

MARQALICANTE [Imagen digital en línea] disponible en: <<http://www.marqalicante.com/contenido/genericas/05558-I-10.JPG>> [consulta 13/06/2016]

MDPI [Imagen digital en línea] disponible en: <[http://www.mdpi.com/marinedrugs/marinedrugs-11-02216/article\\_deploy/html/images/marinedrugs-11-02216-g005-1024.png](http://www.mdpi.com/marinedrugs/marinedrugs-11-02216/article_deploy/html/images/marinedrugs-11-02216-g005-1024.png)> [consulta 13/06/2016] PNG, 1024 px By 518 px., 20,7 KB

MINERALES MONTELUZ [Imagen digital en línea] disponible en: <<http://mineralesmonteluz.com/wp-content/uploads/2016/02/azurita.jpg>> [consulta 13/06/2016]  
JPEG, 3438 px By 2212 px., 1,42MB

PINTEREST [Imagen digital en línea] disponible en: <<https://es.pinterest.com/vfxcreates/cemetery-reference/>> [consulta 13/06/2016] JPG, 480 px By 640 px., 202KB

RESEARCHGATE [Imagen digital en línea] disponible en: <[https://www.researchgate.net/figure/51832364\\_fig6\\_Chemical-structure-of-chitosan](https://www.researchgate.net/figure/51832364_fig6_Chemical-structure-of-chitosan)> [consulta 13/06/2016] PNG, 600 px By 239 px., 20 KB

TECTUM: Ciencias de la tierra y del medio ambiente [En línea] disponible en: <<http://www4.tecnun.es/asignaturas/Ecologia/Hipertexto/10CAtm1/200Conta.htm>> [consulta 18/02/2016]

EPA [En línea] disponible en: <https://www3.epa.gov/airtrends/aqtrnd95/no2.html> [consulta 23/03/2016]

