

# Evaluación in situ de recubrimientos protectores para patrimonio cultural metálico mediante espectroscopía de impedancia electroquímica

Blanca Ramírez Barat y Emilio Cano Díaz

**Resumen:** Los métodos electroquímicos como la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) son herramientas ampliamente utilizadas para estudios de corrosión y evaluación de recubrimientos. En el campo de la conservación del patrimonio cultural metálico, sin embargo, su uso se encuentra menos extendido por la dificultad para la realización de medidas in situ sobre esculturas y monumentos. En este trabajo se presentan las posibilidades de aplicación de esta técnica al estudio de recubrimientos protectores para el bronce con una novedosa celda portátil con un electrólito gelificado con agar.

**Palabras clave:** agar, electrólitos sólidos, espectroscopía de impedancia electroquímica, patrimonio cultural metálico, recubrimientos

## In situ assessment of protective coatings for metallic cultural heritage using electrochemical impedance spectroscopy

**Abstract:** Electrochemical methods such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS) are widely used for corrosion studies and coatings evaluation. Nevertheless, their use in the field of metallic cultural heritage conservation is less widespread because of the difficulty to perform in situ measurements on sculptures and monuments. In this paper the possibilities of applying this technique to the study of protective coatings for bronze with an innovative portable cell with an electrolyte gelled with agar are presented.

**Key words:** agar, coatings, electrochemical impedance spectroscopy, metal cultural heritage, solid electrolytes

## Avaliação in situ de coberturas de protecção do património cultural metálico através da espectroscopia de impedância electroquímica

**Resumo:** Os métodos electroquímicos como a espectroscopia de impedância electroquímica (EIS) são ferramentas largamente utilizadas para estudos de corrosão e de avaliação de coberturas. Contudo, na área da conservação do património cultural metálico, a sua utilização não é tão alargada devido à dificuldade para a realização das medidas in situ nas esculturas e monumentos. No presente trabalho apresentam-se as possibilidades de aplicação desta técnica ao estudo das coberturas protectoras para o bronce através de uma célula portátil inovadora que possui um electrólito gelificado com ágar-ágar.

**Palavras-chave:** ágar-ágar, electrólitos sólidos, espectroscopia de impedância electroquímica, património cultural metálico, coberturas

### Introducción

Todos los objetos metálicos en contacto con el medio ambiente sufren un proceso más o menos lento de deterioro por corrosión. La corrosión es un proceso inevitable; sin embargo, lo que determina en la práctica sus efectos, es la velocidad a la que se produce. Para reducir o retardar la corrosión es frecuente el empleo de recubrimientos e

inhibidores que ofrecen protecciones más o menos eficaces y duraderas según el producto, el sustrato y las condiciones ambientales. Conocer la eficacia de un recubrimiento aplicado sobre un objeto, así como su evolución o degradación con el tiempo, resulta fundamental a la hora de diseñar estrategias para la conservación del patrimonio cultural metálico y para ello es necesario disponer de técnicas de diagnóstico adecuadas.

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica ampliamente utilizada en la evaluación de pinturas y recubrimientos industriales y que en los últimos años ha comenzado a utilizarse también en el campo del patrimonio cultural. Sin embargo, la aplicación de esta técnica en la conservación del patrimonio cultural metálico presenta una serie de particularidades que hace que su aplicación no se encuentre al mismo nivel de desarrollo que en otros campos. Por un lado la irregularidad de las superficies de medida se traduce en una distorsión en los espectros, que son difíciles de interpretar. Esto hace que la mayoría de los estudios se limiten a evaluar el módulo de la impedancia a altas frecuencias relacionándolo con la resistencia de la pátina o el recubrimiento (Cano et al., 2010). Por otra parte esta irregularidad junto con la falta de horizontalidad supone otra importante dificultad en las medidas, teniendo en cuenta que las celdas clásicas para la realización de ensayos electroquímicos están formadas por un recipiente rígido relleno de un electrolito líquido, que debe estar en contacto con la superficie a estudiar y abierto a la atmósfera. Para solventar estas dificultades diversos autores han propuesto sistemas portátiles basados en absorber el electrolito líquido en un soporte poroso como un paño o una esponja o en el empleo de electrodos comerciales como los utilizados para electrocardiogramas (Letardi, 2004, Letardi et al., 1998, Letardi y Spiniello, 2001, Angelini et al., 2006, Angelini et al., 2012). Algunos de estos sistemas proporcionan buenos resultados de medida pero tienen ciertas dificultades de manejo, mientras que en otros los resultados de las medidas son bastante irregulares.

Con la idea de buscar alternativas mejoradas a estos sistemas y explorar las posibilidades de aplicación de las técnicas electroquímicas a la conservación del patrimonio cultural metálico hemos desarrollado una celda electroquímica con electrolito polimérico en gel (G-PE por sus siglas en inglés) (Cano et al., 2014, Ramírez Barat y Cano, 2014). Esta celda permite la evaluación in situ y no destructiva de pátinas y recubrimientos, lo que supone una herramienta muy útil a la hora de abordar tratamientos de conservación/restauración. La gran sensibilidad de la técnica permite además detectar cambios en las propiedades del recubrimiento en cortos intervalos de tiempo, mucho antes de que sean apreciables visualmente y de que el deterioro del objeto sea irreversible. Así, tienen interés para decidir la necesidad de intervención sobre un objeto, para elegir el recubrimiento protector más adecuado evaluando su comportamiento directamente sobre el objeto en su entorno y para realizar un seguimiento en el tiempo de los tratamientos aplicados.

### **Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. Fundamentos de la técnica**

La impedancia es una magnitud equivalente a la resistencia: la impedancia de un sistema representa su oposición al paso de corriente alterna. Del mismo modo que la ley de Ohm nos

da el valor de la resistencia de un sistema como la relación de proporcionalidad entre la intensidad de corriente ( $I$ ) que circula por un conductor y la diferencia de potencial ( $E$ ) entre sus extremos,  $R = E/I$ , la impedancia  $Z$  viene dada por la relación entre un potencial y una intensidad de corriente variables. Así, mientras que la resistencia es una magnitud escalar, es decir, un número, la impedancia es una magnitud vectorial, es decir, una función que depende de la frecuencia.

La impedancia de un sistema se mide aplicando una pequeña señal de potencial sinusoidal (10-20mV), suficientemente pequeña para no producir alteración de la superficie estudiada, y midiendo la respuesta de sistema en forma de una intensidad de corriente sinusoidal de la misma frecuencia, pero diferente amplitud y ángulo de fase.

$$\text{SEÑAL: } E = E_0 \text{ sen} \omega t \Rightarrow \text{RESPUESTA: } I = i_0 \text{ sen}(\omega t + \varphi) \quad (1)$$

Realizando un barrido de frecuencias, típicamente entre 100 kHz- 10 mHz, se obtiene la impedancia del sistema como una función de la frecuencia, caracterizada por el módulo  $Z_0$  o  $|Z|$  y el desplazamiento del ángulo de fase  $\varphi$

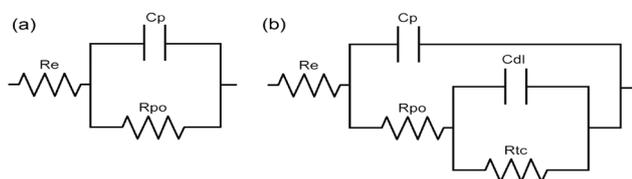
$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_0 \text{ sen}(\omega t)}{i_0 \text{ sen}(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \varphi)} \quad (2)$$

La representación gráfica de esta función proporciona el espectro de impedancia y su análisis permite separar las contribuciones de distintos elementos que intervienen en el proceso de corrosión de modo que se obtiene información tanto a nivel cuantitativo (capacidad de protección) como cualitativo (información sobre los mecanismos implicados). Existen diversas formas de representar los espectros o diagramas de impedancia; representando el valor del módulo y el ángulo de fase frente a la frecuencia se obtiene un diagrama de Bode, que es la representación que se va a utilizar en este trabajo.

Para la interpretación de los espectros de impedancia suele recurrirse al ajuste de los datos experimentales por medio de *circuitos equivalentes*, que reproducen las propiedades eléctricas del sistema estudiado y proporcionan la misma respuesta en impedancia. Estos circuitos se componen de una serie de elementos, principalmente resistencias y condensadores, en serie o en paralelo, que se relacionan con los diferentes elementos o fenómenos físicos del sistema estudiado. Además, existen otros elementos que modelan situaciones específicas que se dan en sistemas electroquímicos, como la impedancia de Warburg, que modela la impedancia asociada a procesos de difusión; o los elementos de fase constante, CPE, que modelan comportamientos no ideales debidos a irregularidades del sistema (falta de uniformidad del recubrimiento, rugosidad, distribuciones no homogéneas de la corriente, etc.).

Un sistema metal-recubrimiento puede representarse

mediante un circuito formado por un condensador ( $C_p$ ) y una resistencia ( $R_{po}$ ) en paralelo que representan la capacidad y la resistencia del recubrimiento respectivamente, en serie con una resistencia  $R_e$ , correspondiente al electrolito (figura 1a). En recubrimientos muy protectores la  $R_{po}$  suele ser muy elevada, con lo que en la práctica el circuito queda reducido a  $R_e$  en serie con  $C_p$ . Cuando el recubrimiento se deteriora y el electrolito penetra a través del recubrimiento y entra en contacto con el metal, iniciándose el proceso de corrosión, aparecen tres nuevos elementos en el sistema (figura 1b): una resistencia  $R_{po}$  que modela la resistencia al paso de corriente a través de los poros del recubrimiento, un condensador  $C_{dl}$  que representa la doble capa electroquímica en la interfase metal-electrolito y una resistencia  $R_{tc}$  que representa la resistencia de transferencia de carga en el proceso de corrosión en la interfase metal-electrolito (Cano et al., 2010).



**Figura 1.** -Circuito equivalente de un sistema metal-recubrimiento perfecto (a) y un sistema deteriorado o imperfecto (b).

### Materiales y métodos:

Se utilizó bronce laminado EN 1652 de 5x5 cm y 1,5 mm de espesor (de composición expresada como porcentaje en peso: 94,07 Cu; 5,85 Sn; 0,055 P; 0,002 Ni; 0,008 Zn; 0,005 Pb y 0,005 Fe). Las probetas se lijaron con lija de grano 360, 600 y 1200 sucesivamente, realizando 3 pasadas en cada sentido, de manera alterna y lavando con agua destilada. Una vez lijadas se desengrasaron con acetona.

Sobre estas probetas aplicaron varios recubrimientos a base de resinas acrílicas y cera microcristalina, todos ellos suministrados por Kremer Pigmente GmbH & Co (Alemania). Se eligió una muestra representativa de los principales productos utilizados por los profesionales de la restauración-conservación del patrimonio metálico. Los productos seleccionados fueron los siguientes: Paraloid B-72 (copolímero de etil metacrilato y metil metacrilato), Paraloid B-67 (metacrilato de isobutilo), Paraloid B-44 (copolímero de metil metacrilato y etil acrilato), Paraloid B-48N (copolímero de metil metacrilato y butil acrilato), Inralac (producto comercial preparado a partir de Paraloid B-44 disuelta en tolueno, benzotriazol y otros aditivos), cera microcristalina Cosmolloid H80. Cada muestra se preparó por triplicado.

Los barnices se prepararon disolviendo la resina al 15% en xileno, excepto el B-67 y la cera Cosmolloid H80 que se disolvieron en White Spirit y el Inralac que viene ya disuelto y se usó en estado de recepción. De cada uno se aplicaron dos capas por inmersión dejando secar horizontalmente 24h entre capa y capa.

El grosor de las capas se midió con un medidor de espesor de recubrimientos Elcometer 300 utilizando la sonda para metales no férricos. Los espesores mostrados en la Tabla 1 son la media de 20 medidas realizadas sobre cada probeta. El espesor de la muestra R006 estaba por debajo del límite de medida del aparato ( $\sim 5 \mu\text{m}$ ) y no pudo determinarse.

Recubrimiento	Muestra	espesor ( $\mu\text{m}$ )
Paraloid B72	R001a	23 $\pm$ 6
	R001b	18 $\pm$ 5
	R001c	30 $\pm$ 4
Paraloid B67	R002a	20 $\pm$ 3
	R002b	22 $\pm$ 8
	R002c	28 $\pm$ 8
Paraloid B44	R003a	18 $\pm$ 6
	R003b	18 $\pm$ 6
	R003c	22 $\pm$ 6

Recubrimiento	Muestra	espesor ( $\mu\text{m}$ )
Paraloid B48N	R004a	15 $\pm$ 4
	R004b	26 $\pm$ 5
	R004c	19 $\pm$ 5
Inralac	R005a	18 $\pm$ 5
	R005b	18 $\pm$ 5
	R005c	24 $\pm$ 4
Cosmolloid H80	R006a	-
	R006b	-
	R006c	-

**Tabla 1.** - Espesores medios de los recubrimientos aplicados en las probetas de Bronce

Los ensayos de EIS se realizaron sobre las probetas tras la aplicación y secado de los recubrimientos, y tras 6 semanas de exposición a la intemperie en una estación de corrosión atmosférica (según norma ISO 8565:1992) en la azotea del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas en Madrid. Según la norma, las probetas se expusieron sujetas en soportes inertes, con una inclinación de 45° y orientadas al sur. Las muestras no están cubiertas ni protegidas de ningún modo, quedando expuestas a la radiación solar y precipitaciones naturales. La corrosividad de esta atmósfera corresponde a una categoría C2, de tipo urbano, según la norma ISO 9223:2012.

Para la realización de las medidas se utilizó la celda G-PE (Figura. 2) previamente diseñada (Cano et al., 2014, Ramírez Barat y Cano, 2014). Esta celda consiste en un cilindro de metacrilato transparente en el cual se sitúan un alambre de plata pura (99,9%) recubierto electroquímicamente de cloruro de plata (Inamdar et al., 2009) que actúa como electrodo de referencia y un anillo con una malla de acero inoxidable AISI316 como contraelectrodo. El interior de la celda se rellena con el

electrólito que consiste en una disolución acuosa (electrólito líquido) gelificada con agar (agar técnico Cultimed /Panreac 401792.1210). Como electrólito líquido se ha empleado en este caso una disolución de composición similar al agua de lluvia (Bernardi et al., 2008) concentrada 10 veces para obtener una conductividad suficiente para las medidas. La disolución, cuya composición se recoge en la Tabla 2, se ha ajustado a pH 6,5 con  $\text{HNO}_3$ .

Composición	Conc. mg/l
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14,43
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	15,04
$(\text{NH}_4)\text{Cl}$	19,15
$\text{NaNO}_3$	15,13
$\text{CH}_3\text{COONa}$	3,19

**Tabla 2.-** Composición del electrólito

La conexión con el electrodo de trabajo se realiza directamente con cable del equipo a través del cocodrilo correspondiente en el caso de muestras delgadas o un tornillo de latón con una punta de acero para objetos de mayor volumen.

El equipo utilizado fue un potencióstato Gamry Reference 600, con un software de adquisición de datos Gamry Framework Software. Los espectros de impedancia se han obtenido con un barrido logarítmico de frecuencia de 100 kHz a 10 mHz, con una amplitud de 20 mV RMS y 10 puntos/década. El tratamiento de los datos experimentales se realizó mediante el ajuste a circuitos eléctricos equivalentes con el programa Gamry Echem Analyst.

## Resultados y discusión

Las probetas se midieron antes y después de ser expuestas en el exterior durante un periodo de seis semanas con el objeto de verificar si era posible apreciar cambios en las propiedades de los recubrimientos desde esta fase temprana de exposición a la intemperie. En fases posteriores de esta investigación, estos recubrimientos serán evaluado tras exposiciones de meses o años para comprender el deterioro que se produce y poder establecer parámetros que nos permitan identificar de forma prematura fallos de los mismos. En las figuras 3 y 4 se representa el módulo de la impedancia para las diferentes frecuencias antes y después de su envejecimiento. Recordemos que el valor del módulo de la impedancia a bajas frecuencias se utiliza como una medida sencilla de la resistencia del recubrimiento y por tanto de su capacidad protectora.

Lo primero que se observa es que todos los recubrimientos acrílicos presentan unos valores del módulo de impedancia muy elevados a bajas frecuencias, siendo el Inctalac el más protector con diferencia, mientras que la cera Cosmoloid proporciona valores muy inferiores a los de los recubrimientos acrílicos. Tras 6 semanas de envejecimiento, a primera vista los recubrimientos no resultaban alterados frente a la muestra sin proteger que presentaba manchas irregulares de óxido, sin embargo las medidas de impedancia muestran que los recubrimientos experimentan diferentes comportamientos: algunos disminuyen su resistencia en mayor o menor proporción, mientras que otros la aumentan. En el primer caso encontramos en Inctalac, el Paraloid B72, Paraloid B48N y la cera Cosmoloid H80; en el segundo el Paraloid B44 y B67.

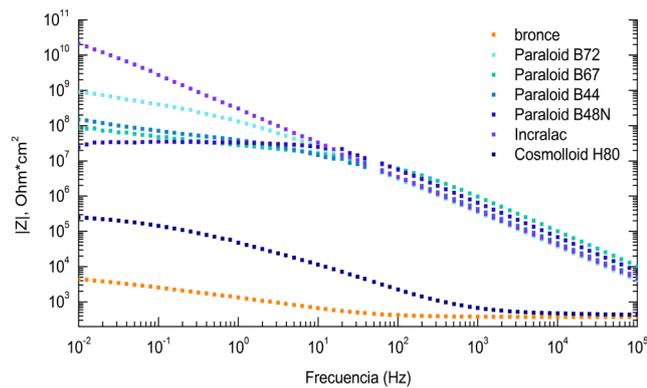
El Inctalac disminuye su resistencia, pero sigue presentando un elevado valor de Z y por tanto ofrece una buena protección, el Paraloid B72 sufre una leve



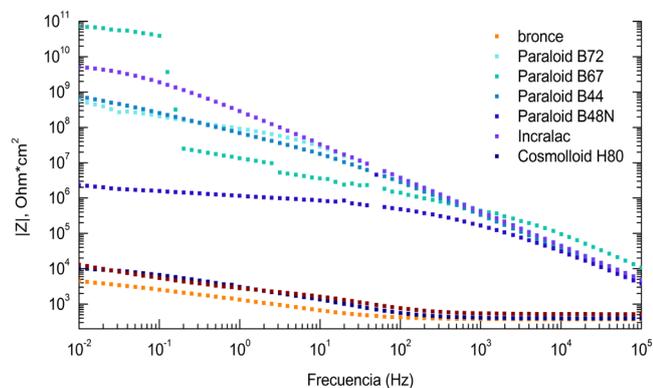
**Figura 2.-** Diseño del molde (izquierda). Celda rellena con agar (centro) y detalle del contacto de la colocación de la celda en contacto con una probeta metálica.

pérdida de resistencia mientras que la cera se deteriora rápidamente aproximándose al metal sin proteger en tan solo 6 semanas, por lo que supone una protección muy pobre. El Paraloid B48N tampoco parece un buen recubrimiento ya que además de ser el que ofrece menor resistencia inicial de los recubrimientos acrílicos, también es el que experimenta, proporcionalmente, un descenso mayor en el módulo de Z.

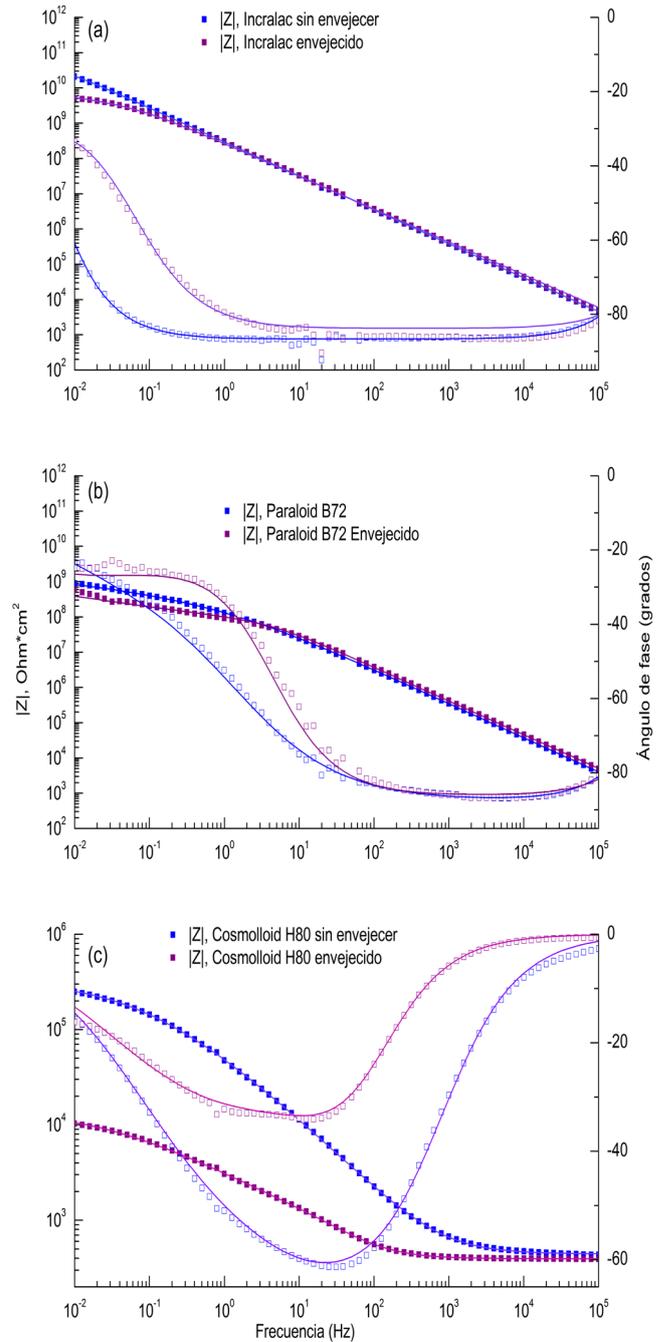
En el otro lado tenemos que la impedancia del Paraloid B44 (resina base del Incralac) aumenta ligeramente aproximándose a la del Paraloid B72 y la del Paraloid B67 aumenta varios ordenes de magnitud, situándose en el límite de medida del equipo, motivo por el cual aparecen varios saltos en el espectro. El comportamiento de estas resinas contrario al esperado y sugiere la posibilidad de que experimenten reacciones de entrecruzamiento, perdiendo solubilidad. Este efecto no es deseable en los recubrimientos aplicados al patrimonio, ya que la reversibilidad de los tratamientos es uno de los criterios principales de aplicación.



**Figura 3.-** Variación del módulo de Z de los 6 recubrimientos aplicados frente al metal sin proteger



**Figura 4.-** Variación del módulo de Z de los 6 recubrimientos aplicados tras 6 semanas de envejecimiento natural frente al bronce sin envejecer



**Figura 5.-** Diagrama de Bode de tres recubrimientos antes (azul) y después de 6 semanas de envejecimiento natural (violeta): ■ módulo de Z, □ ángulo de fase y - ajuste. Los recubrimientos comparados son (a) Incralac. (b) Paraloid B72 y (c) cera Cosmolloid H80

Finalmente hay que señalar que tal y como se muestra en los datos de la tabla 1, el espesor de los recubrimientos acrílicos es similar en todos los casos (entre aproximadamente 20-30 micrómetros) por lo que las diferencias en su capacidad protectora no puede achacarse al espesor de los mismos, sino a su naturaleza. Por el contrario, en el caso de la cera Cosmolloid, su espesor de pocas micras puede contribuir a la pobre respuesta obtenida.

Incralac	$R_e$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	CPE <sub>p</sub>		$R_{po}$ ( $G\Omega \text{ cm}^2$ )	CPE <sub>dl</sub>		$R_{tc}$ ( $G\Omega \text{ cm}^2$ )
		$Y_p$ ( $nS \text{ s}^{\alpha_p} \text{ cm}^{-2}$ )	$\alpha_p$		$Y_p$ ( $nS \text{ s}^{\alpha_p} \text{ cm}^{-2}$ )	$\alpha_p$	
<i>Sin envejecer</i>	480 ± 80	0,557 ± 0,003	0,96 ± 0,00	50 ± 2	-	-	-
<i>Envejecido</i>	369,7 ± 0,1	0,677 ± 0,000	0,93 ± 0,00	3,44 ± 0,00	1,03 ± 0,00	0,44 ± 0,00	261700 ± 8
Paraloid B72	$R_e$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	CPE <sub>p</sub>		$R_{po}$ ( $G\Omega \text{ cm}^2$ )	CPE <sub>dl</sub>		$R_{tc}$ ( $G\Omega \text{ cm}^2$ )
		$Y_p$ ( $nS \text{ s}^{\alpha_p} \text{ cm}^{-2}$ )	$\alpha_p$		$Y_p$ ( $nS \text{ s}^{\alpha_p} \text{ cm}^{-2}$ )	$\alpha_p$	
<i>Sin envejecer</i>	0 ± 90	0,66 ± 0,02	0,96 ± 0,00	40 ± 10	2,43 ± 0,08	0,40 ± 0,00	1800 ± 200
<i>Envejecido</i>	385,6 ± 0,1	0,56 ± 0,00	0,96 ± 0,00	66,0 ± 0,0	6,95 ± 0,00	0,46 ± 0,00	828,50 ± 0,00
Cosmolloid	$R_e$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	CPE <sub>p</sub>		$R_{po}$ ( $G\Omega \text{ cm}^2$ )	CPE <sub>dl</sub>		$R_{tc}$ ( $G\Omega \text{ cm}^2$ )
		$Y_p$ ( $nS \text{ s}^{\alpha_p} \text{ cm}^{-2}$ )	$\alpha_p$		$Y_p$ ( $nS \text{ s}^{\alpha_p} \text{ cm}^{-2}$ )	$\alpha_p$	
<i>Sin envejecer</i>	440 ± 4	3,5 ± 0,3	0,76 ± 0,01	50 ± 30	4,8 ± 0,9	0,45 ± 0,06	290 ± 50
<i>Envejecido</i>	394 ± 3	17 ± 6	0,82 ± 0,04	0,9 ± 0,4	142 ± 6	0,47 ± 0,02	14 ± 1

**Tabla 3.-** Parámetros electroquímicos del ajuste de los recubrimientos estudiados sin envejecer y tras 6 semanas de envejecimiento natural

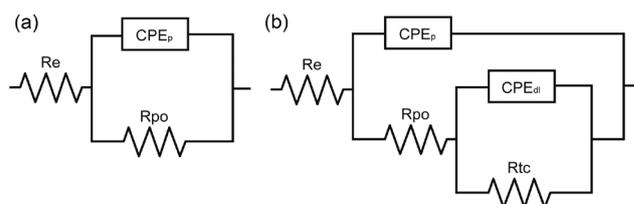
Es interesante comparar los espectros de cada una de las resinas antes y después del envejecimiento para analizar su comportamiento. En la figura 5 se muestran tres ejemplos representativos, el Incralac, el Paraloid B72 y la cera Cosmolloid H80, sobre los que se ha realizado un ajuste por medio de circuitos equivalentes para poder cuantificar la evolución de los elementos que intervienen en el proceso de corrosión. En la gráfica se pueden comparar los diagramas de Bode de los tres recubrimientos comparados antes (azul) y después de 6 semanas de envejecimiento natural (violeta). Los valores obtenidos de los ajustes a los circuitos equivalentes correspondientes a cada caso (figura 6) se recogen en la tabla 3.

El diagrama de Bode del Incralac (figura 5a) es un buen ejemplo de un comportamiento casi *puramente* capacitivo. Para todo el intervalo de frecuencias el módulo de Z aumenta con una pendiente constante y el ángulo de fase se mantiene próximo a 90°. Tras el envejecimiento se observa como en la zona de bajas frecuencias aparece un componente resistivo que se manifiesta por la aparición de un pequeño tramo horizontal al tiempo que el ángulo de fase cae rápidamente. Este comportamiento se relaciona con la resistencia a través de los defectos del recubrimiento.

El Incralac es un claro ejemplo del comportamiento descrito en la introducción. El recubrimiento sin envejecer se puede representar mediante un sistema de 1 CPE (figura 6a), análogo al circuito de la figura 1 en el que además de la resistencia del electrólito,  $R_e$ , estarían representadas la capacidad y resistencia –muy elevada– del recubrimiento. Al iniciarse el deterioro de la resina aparecería una segunda constante de tiempo, formada por un CPE y una resistencia en paralelo,

representando la reacción de corrosión que aparecería en los poros y defectos del recubrimiento, como se muestra en la figura 6b.

El diagrama de impedancia del Paraloid B72 (figura 5b) presenta un primer tramo dominado por la componente capacitiva con un módulo creciente y un ángulo de fase elevado pero para una frecuencia entre 1 y 10Hz hay un cambio de pendiente y una disminución de ángulo de fase que indican que su comportamiento se aleja del de un recubrimiento *perfecto*. El envejecimiento hace que el tramo capacitivo disminuya ligeramente, indicando una mayor contribución del resto de los procesos (paso del electrólito a través de los poros y procesos de transferencia de carga). Al no tratarse ya de un *recubrimiento perfecto*, es necesario recurrir a un circuito equivalente de 2 CPE (figura 6b) en ambos casos. Si nos fijamos en los datos del ajuste (tabla 3) podemos comprobar como la resistencia de transferencia de carga disminuye mientras que la capacidad de la doble



**Figura 6.-** Circuitos equivalentes propuestos para el ajuste de los espectros de los recubrimientos estudiados. El modelo de la izquierda se corresponde al Incralac sin envejecer, mientras para que explicar el espectro del Incralac envejecido, el Paraloid B72 y la cera Cosmolloid H80 se recurre al circuito de la derecha

capa aumenta con el envejecimiento, lo que se explica por el aumento de la fracción de metal que se ve expuesta al contacto con el medio corrosivo.

En el último ejemplo, el de la cera Cosmoloid H80 (figura 5c), podemos ver que su comportamiento como recubrimiento es muy pobre. A altas frecuencias la impedancia del recubrimiento es tan baja que predomina claramente la resistencia del electrólito no empezando a ser apreciable la componente capacitiva hasta cerca de 1MHz en la cera recién aplicada y hasta unos 100Hz en la cera envejecida. Además, con el envejecimiento su resistencia decae rápidamente siendo de un orden de magnitud menor en sólo 6 semanas.

### Conclusiones:

La celda portátil con un electrólito gelificado con agar diseñada por el equipo de investigación permite obtener espectros de impedancia de calidad sobre objetos metálicos in situ sin los inconvenientes de las celdas líquidas convencionales. Los resultados obtenidos han permitido comparar las propiedades protectoras de varios recubrimientos acrílicos y una cera microcristalina y los cambios sufridos en un corto periodo de tiempo, confirmando el buen comportamiento del Inccralac como recubrimiento protector y la limitada resistencia de la cera.

Estos resultados avalan la aplicabilidad de la celda en gel y su utilidad para el estudio del comportamiento y la evolución de pátinas y recubrimientos sobre el patrimonio cultural metálico. La capacidad de la espectroscopía de impedancia electroquímica de detectar cambios a corto plazo, mucho antes de que sean perceptibles a simple vista, junto con la posibilidad de aplicación in situ la convierten en una herramienta de gran interés para la selección del tratamiento protector más indicado en cada caso o para la evaluación de la necesidad de sustituir o renovar un recubrimiento.

### Agradecimientos:

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto HAR2011-22402 y por la ayuda de Formación de Personal Investigador BES-2012-052716 concedidos por el Ministerio de Ciencia e Innovación dentro del Plan Nacional de I+D+i 2008-2011.

### Bibliografía:

ANGELINI, E., GRASSINI, S., CORBELLINI, S., INGO, G. M., DE CARO, T., PLESCIA, P., RICCUCCI, C., BIANCO, A. Y AGOSTINI, S. (2006). Potentialities of XRF and EIS portable instruments for the characterisation of ancient artefacts. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 83, 643-649.

ANGELINI, E., GRASSINI, S., PARVIS, M. Y ZUCCHI, F. (2012). An in situ investigation of the corrosion behaviour of a weathering steel work of art. *Surface and Interface Analysis*, 44, 942-946.

BERNARDI, E., CHIAVARI, C., MARTINI, C. Y MORSELLI, L. (2008). The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: An evaluation of the dissolution rate of the alloying elements. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 92, 83-89.

CANO, E., LAFUENTE, D. Y BASTIDAS, D. M. (2010). Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: A review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14, 381-391.

CANO, E., CRESPO, A., LAFUENTE, D. Y RAMÍREZ BARAT, B. (2014). A novel gel polymer electrolyte cell for in-situ application of corrosion electrochemical techniques. *Electrochemistry Communications*, 41, 16-19.

INAMDAR, S. N., BHAT, M. A. Y HARAM, S. K. (2009). Construction of Ag/AgCl Reference Electrode from Used Felt-Tipped Pen Barrel for Undergraduate Laboratory. *Journal of Chemical Education*, 86, 355-356.

LETARDI, P. (2004). Laboratory and field tests on patinas and protective coating systems for outdoor bronze monuments. In: ASHTON, J. & HALLAM, D., eds. Metal 04. International Conference on Metal Conservation 2004 Canberra (Australia). National Museum of Australia, 379-387.

LETARDI, P., BECCARIA, A., MARABELLI, M. Y D'ERCOLI, G. (2001). Application of electrochemical impedance measurements as a tool for the characterization of the conservation and protection state of bronze works of art. In: ASHTON, J. & HALLAM, D., eds. Metal 98. International Conference on Metal Conservation 1998 Draguignan-Figanières (France). London: James & James, 303-308.

LETARDI, P. Y SPINIELLO, R. (2004). Characterisation of bronze corrosion and protection by contact-probe electrochemical impedance measurements. In: MACLEOD, I., THEILE, J. M. & DEGRIGNY, C., eds. Metal 01. International Conference on Metal Conservation 2001 Santiago (Chile). Welshpool: Western Australian Museum, 316-319.

RAMÍREZ BARAT, B. Y CANO, E. (2014). Diseño de una celda electroquímica en gel para evaluación in situ del patrimonio cultural metálico. *Jornadas de Investigación Emergente en Conservación y Restauración de Patrimonio. Emerge 2014*. Valencia.



**Blanca Ramírez Barat**

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM). Consejo Superior de Investigaciones Científicas. (CSIC)  
[blanca.ramirez@csic.es](mailto:blanca.ramirez@csic.es)

Blanca Ramírez Barat es licenciada en Bellas Artes (especialidad Restauración), grado en Química por la UCM y Máster en Ciencia e Ingeniería de Materiales por la UC3M. Ha dedicado la mayor parte de su trayectoria profesional a la gestión de la I+D en los que ha participado en el proyectos como Net-Heritage, la Joint Programming Initiative “Cultural Heritage and Global Change: a Challenge for Europe” o en la elaboración del Plan Nacional de Investigación en Conservación (PNIC) y la puesta en marcha del Observatorio para la investigación en conservación. Desde el año 2013 se ha incorporado al grupo “Corrosión y Protección de Metales en Patrimonio Cultural y Construcción” (COPAC) en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) para realizar la tesis doctoral sobre diagnóstico y protección frente a la corrosión del patrimonio cultural metálico mediante técnicas electroquímicas.



**Emilio Cano Díaz**

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM). Consejo Superior de Investigaciones Científicas. (CSIC)  
[ecano@cenim.csic.es](mailto:ecano@cenim.csic.es)

El Dr. Emilio Cano es Científico Titular de OPI, en el Dpto. de Ingeniería de Superficies, Corrosión y Durabilidad del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Es licenciado en Bellas Artes (especialidad Restauración), por la UCM. Obtuvo su doctorado en el año 2001 en la misma universidad, habiendo realizado una estancia en el Canadian Conservation Institute. Sus líneas de investigación se enfocan al estudio de la corrosión y sistemas de protección del Patrimonio Cultural metálico, corrosión atmosférica en interiores, técnicas electroquímicas e inhibidores de corrosión, actividades desarrolladas en el grupo de investigación “Corrosión y Protección de Metales en Patrimonio Cultural y Construcción” (COPAC) que lidera. Su actividad científica se ha visto plasmada en más de 100 publicaciones científicas (de las cuales, 65 son artículos en revistas científicas incluidas en el SCI), ha presentado más de 70 comunicaciones a congresos, ha participado en 22 proyectos de investigación nacionales e internacionales y numerosos contratos de investigación y apoyo tecnológico con empresas e instituciones. Es el Assistant Coordinator del Grupo de Metal del ICOM-CC. Vice coordinador de Grupos del CSIC de la “Red de Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio Cultural (TechnoHeritage). Así mismo, es miembro del International Institute of Conservation (IIC) y del Grupo Español del IIC. Es Colaborador de la Dir. Gral. de Investigación Científica y Técnica del Ministerio de Ciencia e Innovación para la Joint Programming Initiative “Cultural Heritage and Global Change: a Challenge for Europe”, siendo miembro del Comité Ejecutivo de ésta en representación de España.

Artículo enviado el 13/03/2015  
Artículo aceptado el 16/07/2015