



industriales
etsii

**Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial**

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

**Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Industrial**

FABRICACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE UN SISTEMA PARA LIMPIEZA SUPERFICIAL DE METALES POR ELECTRÓLISIS: PLECO

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

Autora: Rosa María Sánchez González
Director: Isidro J. Ibarra Berrocal
Codirector: M^a José Roca Hernández



**Universidad
Politécnica
de Cartagena**

Cartagena, 09/07/2018

ÍNDICE

1. Introducción	5
1.1. Productos de la corrosión	7
1.2. Restauración catódica	9
1.3. Sistema Pleco	10
1.4. Microscopía electrónica de barrido	12
2. Objetivos y plan de trabajo	13
2.1. Objetivos y alcance	13
2.2. Plan de trabajo	14
3. Materiales y métodos	15
3.1. Material	15
Material para el montaje de PLECO	15
Materiales para la realización de los ensayos	20
3.2. Métodos.....	22
Ensayos con el lápiz Pleco	22
Microanálisis EDX	24
4. Resultados y discusión	26
4.1. Ensamblaje del lápiz electrolítico	26
4.2. Conexiones hidráulicas	37
4.3. Conexiones eléctricas para el tratamiento catódico	38
4.4. Cebado de las bombas y ajuste del caudal de electrolito	40
4.5. Ensayos sobre muestras metálicas	41
Ensayos con plata	41
Ensayos con cobre	45
Ensayos con plomo	51
5. Conclusiones	63
Anexo I	65
Anexo II	75
6. Referencias	78

1. Introducción

La electroquímica es una ciencia a caballo entre la química y la electricidad basada en reacciones que involucran tanto especies químicas como electrones. Las transferencias de carga provocadas van acompañadas por la modificación de los estados de oxidación de estas especies, cambiando así sus estados fisicoquímicos.

En este trabajo realizarán ensayos en los que se van a poner en contacto una superficie metálica con una solución (electrolito). Las reacciones que tengan lugar van a depender de si el metal está o no conectado a una fuente de alimentación que provoque cambios artificialmente sobre el potencial.

El potencial de un metal en contacto con un electrolito se denomina potencial de corrosión (E_{corr}), y representa todas las reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie del metal. Este potencial varía según el metal y el electrolito utilizado. Si E_{corr} aumenta con el tiempo, el metal se pasiva y si disminuye, el metal se corroe. En la práctica, se observan cambios en el comportamiento electroquímico durante el seguimiento de E_{corr} en el tiempo debido al material particular (metal pulido o cubierto con una capa de producto de corrosión que interactúa con el electrolito elegido) [1].

Con el objetivo de provocar reacciones electroquímicas se conecta un metal a una fuente de alimentación, lo que provocará su polarización. Así, si el potencial del metal varía hacia valores negativos, será una polarización catódica, y si es hacia valores positivos estaremos ante una polarización anódica. Para definir los valores de estos potenciales se conecta un potencióstato (fuente de alimentación con 3 terminales) a una célula electrolítica que comprende:

- El metal en estudio (llamado electrodo de trabajo).
- El electrodo que asegura la continuidad de la corriente (llamado contraelectrodo), que puede ser, por ejemplo, de platino.
- Un electrodo de referencia.

En este trabajo, para inducir artificialmente una reacción electroquímica no se ha utilizado un potencióstato: en su lugar, se ha usado una fuente de alimentación. El potencial del material se controla usando un multímetro y un electrodo de

referencia (conectado en paralelo) y el metal a tratar se conecta al terminal negativo de la fuente de alimentación (convirtiéndose en el cátodo) [1].

Las técnicas electroquímicas encuentran importantes aplicaciones en el campo de la corrosión, siendo de gran utilidad para estudiar los mecanismos involucrados en estos procesos, así como la resistencia a la corrosión de materiales en ambientes específicos y los métodos de protección más adecuados [1]. De hecho, el examen y la conservación de objetos metálicos arqueológicos e históricos es otro campo de aplicación. La combinación de las técnicas electroquímicas con técnicas analíticas es una tendencia cada vez más empleada para analizar objetos metálicos [2, 3].

Los mecanismos de corrosión que afectan a los objetos metálicos históricos se pueden estudiar con la aplicación de estas técnicas. La monitorización in situ de los artefactos metálicos marítimos [4], el estudio de la corrosión de artefactos de hierro asociados a materiales orgánicos inundados al ser sometidos a soluciones de polietilenglicol [5], y el estudio de la corrosión por picadura y/o la corrosión catódica en barcos y submarinos [6,7] son ejemplos de aplicaciones en las que se utiliza la electroquímica.

Finalmente, los profesionales de la conservación que trabajan con objetos fuertemente clorados (procedentes de lugares marítimos o terrestres) emplean estas técnicas frecuentemente para limpiarlos, estabilizarlos y protegerlos [8]. La restauración de objetos arqueológicos es un proceso esencial en el estudio de los mismos, ya que la acción oxidante del medio ambiente provoca que las piezas halladas en los yacimientos arqueológicos presenten cierto estado de deterioro [9].

Por tanto, la limpieza electrolítica aplicada a objetos históricos resulta de interés al tratarse de un proceso controlable cuyo uso conlleva muy poca pérdida de material. Por ejemplo, en un metal como la plata que se encuentre polarizado catódicamente, las especies químicas responsables de su característico empañamiento como son el cloruro de plata, AgCl , y/o sulfuro de plata, Ag_2S debido a especies sulfúricas presentes en la atmósfera, son reducidas a plata elemental, Ag [10].

1.1. Productos de la corrosión

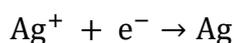
Para poder invertir el proceso de corrosión de un material y restaurarlo es necesario conocer los compuestos generados en la superficie del material como resultado de la corrosión. Resulta interesante por tanto describir brevemente los mecanismos de corrosión de los metales con los que se va a trabajar:

- **Plata:** a causa del ácido sulfhídrico que se encuentra contaminando la atmósfera pueden generarse **sulfuros de plata** (Ag_2S) en la superficie de este metal como productos de corrosión, lo cual resulta en un deslustrado de la pieza otorgándole un color oscuro. En estos casos, la reducción electroquímica de la pieza no suele ser complicada. El proceso de restauración se complica cuando hay cloruros en el medio, ya que el mayor tamaño del cristal de **cloruro de plata** (AgCl) causa grandes distorsiones, deformando los objetos [9].



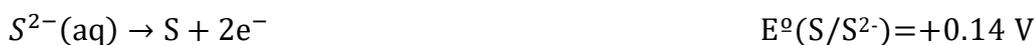
Figura 1.1. Medalla de plata empañada

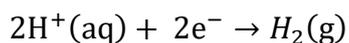
La restauración de la plata vendrá dada por la **semirreacción de reducción** :



siendo el potencial de reducción de la plata $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})=+0.8 \text{ V}$.

El electrón que necesita el catión Ag^+ para reducirse a Ag deberá tomarlo de uno de los aniones presentes en el medio, de modo que las **semirreacciones de oxidación** que se podrían esperar son:





$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)=0 \text{ V}$$

- **Cobre:** las piezas de cobre sufren una corrosión severa en presencia de **cloruros y nitratos**, con formación de sales solubles que dan lugar a una corrosión por picadura [11], pudiendo llegar a la destrucción de la pieza. Los cloruros y los nitratos, en presencia de O_2 y CO_2 , dan lugar a la formación de **oxicloruros** ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) y **carbonatos de cobre** (CuCO_3). El resultado es una capa azul verdosa que recubre la pieza y que se encuentra sobre otra capa de óxido de cobre, que a su vez descansa sobre el cobre metálico.

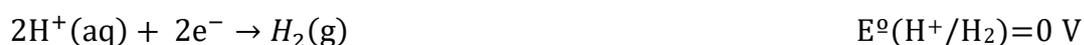


Figura 1.2. Pendientes de cobre oxidado

La reducción del cobre podrá resultar de la semirreacción (1) y de las semirreacciones (1) y (2) si se hubiera alcanzado el estado de oxidación más elevado:



Los electrones que necesita el cobre oxidado para reducirse a Cu deberá tomarlos de las especies presentes en el medio, de modo que las **semirreacciones de oxidación** serán:



- **Plomo:** las piezas de plomo sufren un deterioro como resultado de un proceso de carbonatación, donde el CO_2 que se encuentra en la atmósfera reacciona con el agua para formar ácido carbónico (H_2CO_3), cuya sal de plomo es el **carbonato de plomo** (PbCO_3). Esta capa de carbonato es porosa y permite la difusión de aniones a través de ella, que al llegar al núcleo de plomo de la pieza formarán una nueva capa de carbonato, propiciando un deterioro progresivo del metal. [12].



Figura 1.3. Sello de plomo carbonatado [20]

La restauración del plomo resultará de la semirreacción (1) y de las semirreacciones (1) y (2) si se hubiera alcanzado el estado de oxidación más elevado:



Los electrones que necesita el plomo oxidado para reducirse a Pb deberá tomarlos de las especies presentes en el medio, de modo que las **semirreacciones de oxidación** serán:



1.2. Restauración catódica

El proceso de restauración catódica consiste en invertir el proceso de corrosión sometiendo la pieza a un proceso de electrólisis en el cual asume el papel de cátodo en la célula electroquímica. Como ánodo puede emplearse un electrodo de carbón. El conjunto ánodo y cátodo se pondrá en contacto con un electrolito cuya misión es permitir el paso de corriente eléctrica entre ánodo y cátodo. Para

ello es necesario establecer una diferencia de potencial entre ambos electrodos empleando una fuente de corriente continua.

De este modo, conectando el ánodo al polo positivo de la fuente y el cátodo (el objeto que se va a tratar) al polo negativo, tiene lugar en el cátodo la reducción de las especies oxidadas a su estado metálico y la formación de hidrógeno en la superficie de la pieza, lo cual favorece el desprendimiento de impurezas que se encuentran adheridas, pudiendo prescindir así de métodos de limpieza mecánicos [13].

Para minimizar errores, se usa frecuentemente un tercer electrodo o electrodo auxiliar. El flujo de corriente circula entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo o electrodo auxiliar, mientras el potencial del electrodo de trabajo (la pieza a restaurar) es medido con respecto al electrodo de referencia. Esto evita la polarización interna del electrodo de referencia [14].

1.3. Sistema Pleco

El sistema Pleco consiste en un dispositivo capaz de concentrar el fenómeno de la reducción en una zona de la pieza de manera controlada, como si se tratara de un pincel electrolítico ergonómico. Está diseñado, por tanto, especialmente para la limpieza local, por reducción electrolítica, del empañamiento de piezas de plata unida a componentes orgánicos (madera, cuero...). Ofrece una alternativa al tratamiento por inmersión de elementos metálicos.



El funcionamiento del Pleco se basa en el aporte y la extracción en continuo del electrolito en la superficie del metal a tratar (electrodo de trabajo) por unas bombas peristálticas.

La celda electrolítica de tres electrodos, situada en la extremidad del pincel, está formada por el metal a tratar (electrodo de trabajo), una varilla de platino (contraelectrodo o electrodo auxiliar) y una varilla de carbono vítreo (electrodo de referencia), así como la extremidad de los conductos de circulación del electrolito.

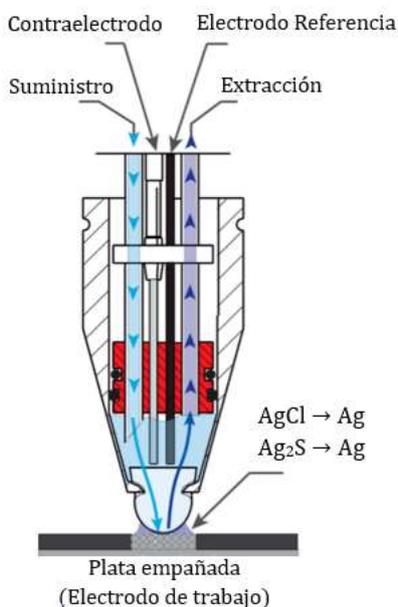


Figura 1.4. Sección esquemática de la célula electrolítica del lápiz Pleco [16]

Está sellada por un tampón de espuma microporosa de polivinilo. Este material es estable químicamente, tiene una muy buena resistencia mecánica, excelentes propiedades de absorción y de retención de la disolución y modifica muy poco los potenciales aplicados a lo largo del tratamiento. El sistema obtenido permite evitar cualquier riesgo de derramamiento de la disolución y los efectos secundarios asociados [15].

Pleco fue fabricado en el marco del proyecto de investigación Saint-Maurice, financiado por la Red de Competencias de Diseño y Artes Visuales de la Universidad de Ciencias Aplicadas de Suiza Occidental (HES-SO). El proyecto contó con diversos colaboradores entre ellos: la Unidad de Investigación en Conservación de la Universidad de Ciencias Aplicadas de Arc (UR-Arc CR) de Neuchâtel, el taller de conservación de la Abadía de Saint-Maurice (Valais), el Instituto de Historia del Arte y Museología Universidad de Neuchâtel, EDANA en HE-ArcEngineering,

Neuchâtel o del FabLab, Neuchâtel, que proporcionó sus tecnologías de prototipado rápido (impresión 3D y corte por láser), reduciendo así su coste de producción. Conceptualmente es una herramienta totalmente factible en un FabLab y es un objeto cuya construcción se desarrolla en colaboración y de forma abierta, de modo que todo el mundo puede mejorarlo.

1.4. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB o SEM, por Scanning Electron Microscope) es una técnica de microscopía electrónica que ofrece un variado rango de informaciones procedentes de la superficie de la muestra.

Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra, provocando la emisión de una serie de señales: electrones retrodispersados (BSE), electrones secundarios (SE), radiación electromagnética (rayos X) y otras partículas menos significativas. El barrido de las citadas señales servirá para obtener información muy valiosa de la superficie de la muestra observada, en cuanto a su morfología, topografía y composición.

El microscopio se encuentra internamente equipado con múltiples detectores (un detector para cada tipo de señal) que recogen la energía y la transforman en imágenes y datos. En este caso, se centrará la atención sobre aquellas señales que permitan conocer la composición química de las muestras. Se prestará entonces especial atención al detector de electrones retrodispersados, sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie, y al detector de Energía Dispersiva de rayos X (EDX), que actuará detectando los rayos X generados en la superficie de la muestra, permitiendo realizar un análisis espectrográfico de la composición de la muestra, puesto que la energía de cada rayo X es característica de un elemento. Esto permitirá comprobar si se ha logrado llevar a cabo la reducción de las especies metálicas oxidadas sobre la pieza después del tratamiento.

2. Objetivos y plan de trabajo

2.1. Objetivos y alcance

Este proyecto tiene como fin la fabricación de un sistema dedicado a la limpieza superficial de metales por electrólisis en aras de la restauración de piezas arqueológicas. El sistema en cuestión recibe el nombre de *Pleco*, nombre que hace referencia a su función, pues se trata del nombre dado a los peces limpiadores de agua (*Hypostomus plecostomus*) que se encuentran en la mayoría de los acuarios. El presente trabajo surge de la necesidad de contar con un sistema para ser aplicado en la limpieza y restauración del patrimonio arqueológico a solicitud del Instituto del Patrimonio Cultural de España (I.P.C.E.).

Objetivos principales

- Montar desde cero el pincel electroquímico Pleco siguiendo el prototipo diseñado por la Unidad de Investigación de Conservación de la Universidad de Ciencias Aplicadas y Artes de Suiza Occidental Arco (UR-ArcCR) y cuyos archivos de montaje están publicados en <http://www.fablab-neuch.ch/pleco>.
- Establecer un protocolo de trabajo inicial, probar su funcionamiento y crear un manual de manejo.

Objetivos secundarios

- Aportar las variaciones y mejoras que se han realizado al diseño original.
- Realizar ensayos preliminares de funcionamiento en distintos materiales.

2.2. Plan de trabajo

Para conseguir los objetivos anteriormente descritos se diseñó el plan de trabajo que se muestra en la figura 2.1.

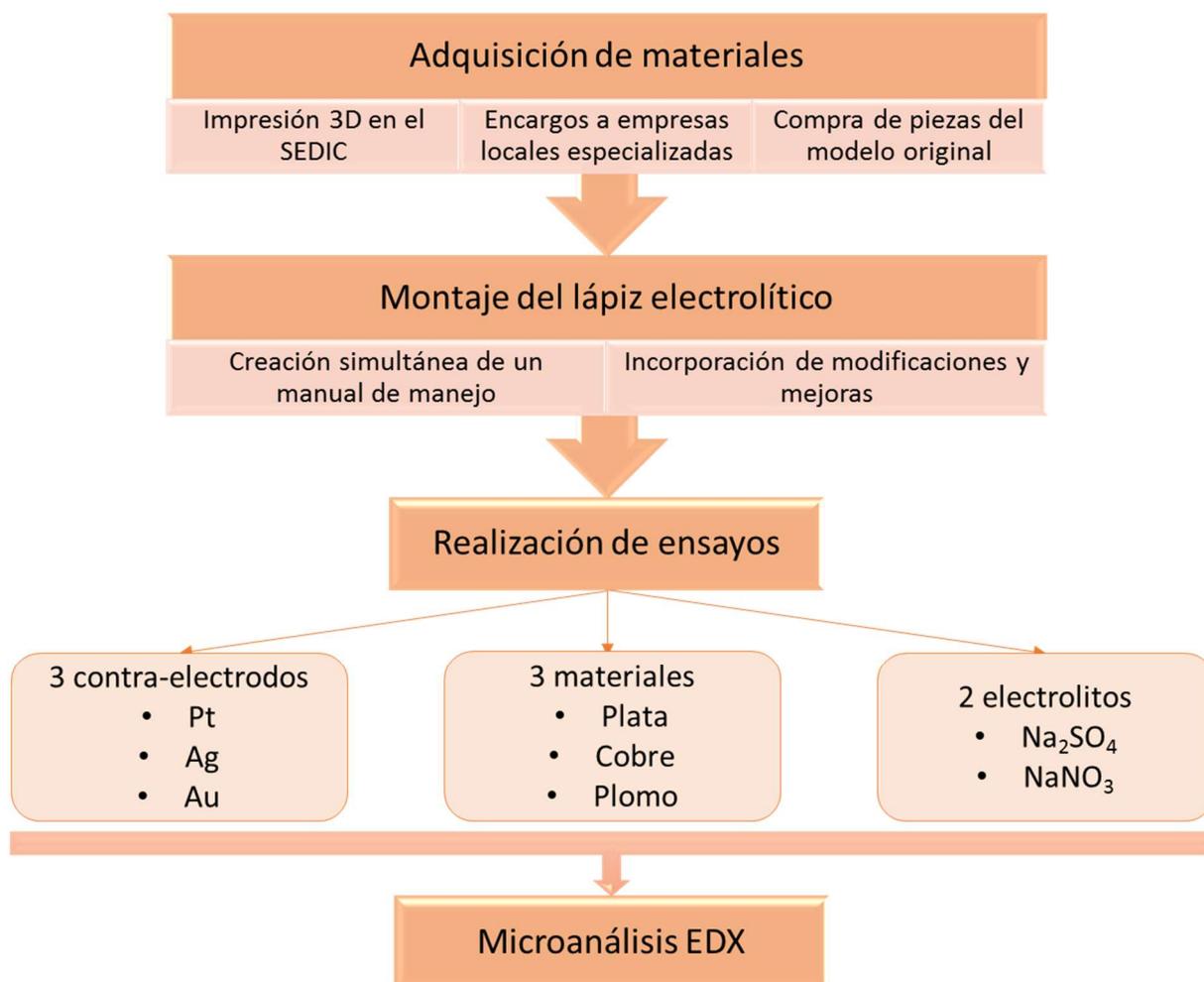


Figura 2.1. Plan de trabajo diseñado para la consecución de los objetivos

3. Materiales y métodos

3.1. Material

Material para el montaje de PLECO

Tanto para el diseño de las piezas del lápiz Pleco como para el montaje y posteriores ensayos de laboratorio, se ha contado con los laboratorios, equipamiento científico y material que tanto el Servicio de Diseño Industrial y Cálculo Científico (SEDIC) como el Servicio de Instrumentación Tecnológica (SIT) tienen en la Universidad Politécnica de Cartagena.

El despiece del lápiz electrolítico es más complicado de lo que a primera vista podría parecer. Existe la opción de comprar el kit en <http://fablab-neuch.ch/projects/pleco/> pero el objeto de este proyecto era montarlo desde cero (figura 3.1).



Figura 3.1. Kit de Pleco [15]

Cabe mencionar que hay cierto material que fue difícil de adquirir, dado que Pleco está diseñado y montado con unas medidas muy específicas. Aunque a priori esto puede parecer una ventaja, conlleva que no se cuenta con un margen de variación con respecto al diseño original.

A pesar de todo, hay que indicar que los investigadores del proyecto original con los que se ha contactado (D. Christian Degriigny y D. Romain Jeanneret) han contestado muy amablemente a todas las cuestiones que vía email se les han consultado, facilitando referencias y aclaraciones.

Inicialmente se realizó una tabla que recoge el material necesario (tabla 3.1) donde se especificó el nombre de cada elemento, su función, la cantidad de ítems necesarios y el tipo de material en cada caso (material eléctrico, designado por E, o material hidráulico, designado por H). Tras la elaboración de la tabla de materiales, se procedió al aprovisionamiento de los mismos.

El ítem 5, que corresponde a los **mandriles** que sujetan los electrodos y que al seguir las instrucciones de Pleco debían tener unos tamaños muy concretos, sólo se pudieron encontrar adquiriendo exactamente el modelo y marca que sus creadores utilizaron (<http://www.cultpens.com/i/q/CD02739/caran-dache-replacement-clutch-for-fixpencil>).

Algo muy similar ocurrió con la **esponja microporosa** (ítem 28, ver tabla 3.1) necesaria para colocar en la punta del lápiz electrolítico. En un principio se adquirieron distintos tipos de material espumoso con los que se realizaron ensayos en el lápiz. Pero, según Degriigny y col. 2016 [16], la espuma polivinilformaldehido (PVFM) tiene ventajas sobre otros materiales por su excelente robustez mecánica, facilidad de cortar, y su adecuada absorción y retención de electrolito. El área de la almohadilla en contacto con la superficie metálica es de aproximadamente 1 cm².

El resto de las piezas necesarias para el montaje se imprimieron en la Sección de Prototipado rápido e Impresión 3D, del Servicio de Diseño Industrial y Cálculo Científico (SEDIC) perteneciente al Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT) de la Universidad Politécnica de Cartagena (figura 3.2).

El equipo utilizado para la impresión de piezas en material termoplástico ABS fue una impresora 3D modelo *Dimension BST 1200es* que emplea como material

modelo ABSplus (P430). Para realizar las piezas en resina se utilizó la impresora de Tecnología PolyJet Objet 30 Pro y el material empleado fue resina líquida fotopolimerizable Vero White. Todo ello se prototipó siguiendo los planos de diseño de Pleco que se pueden encontrar en <http://www.fablab-neuch.ch/pleco/plus.php?id=1>.

Por otro lado, se encargó a empresas locales especializadas tanto las piezas de metacrilato y tornillería (<http://www.ferremart.es>) como los portaelectrodos de latón (<https://mecanicasbolea.com>).

**FABRICACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE UN SISTEMA PARA LIMPIEZA SUPERFICIAL DE METALES
POR ELECTRÓLISIS: PLECO**

Tabla 3.1. Materiales empleados para la fabricación de la pistola y la realización de ensayos

ITEM	CANTIDAD	NOMBRE	FUNCIÓN	TIPO
1	3	Soportes negros	Construcción Pistón	
2	6	Tuercas hexagonales M3 BN628 (s=5.5mm, e=2.4mm)	Construcción Pistón	H
3	3	Placas transparentes	Construcción Pistón	
4	2	Porta - electrodos (latón $\varnothing=4\text{mm}$)	Construcción Pistón	E
5	2	Mandriles 2mm	Construcción Pistón	H
6	1	Cabeza de pistón	Construcción Pistón	
7	1	Junta tórica 12.42 x 1.78mm	Construcción Pistón	H
8	1	Junta tórica 15.00 x 1.50mm	Construcción Pistón	H
9	3	Tornillos M3 x 10mm, cabeza plana, inox, BN 1593	Construcción Pistón	H
10	2	Muelles Lo=17.53mm, De=5.33mm	Construcción Pistón	H
11	2	Anillos de seguridad BN 809	Construcción Pistón	H
12	4 - 5 m	Mangueras de silicona \varnothing : int: 2mm, ext: 4mm	Construcción Pistón y Campana	H
13	2	Conectores hidráulicos (d_int=2.4mm)	Construcción Pistón	H
14	1.5 m	Cable eléctrico de dos hilos, 2 x 0.14 mm ²	Construcción Campana	E
15	1	Campana	Construcción Campana	
16	4	Conectores pequeños o mini - conectores	Construcción Campana y Conexiones	E
17	2	Tornillos M1.2 x 3mm, cabeza cilíndrica, BN 650	Construcción Campana	H
18	3	Tornillos M3 x 8mm, cabeza plana, BN 1593	Montaje Pistón+Campana	H
19	1	Pulsador	Montaje Pistón+Campana	H
20	2	Tornillos M2 x 8mm, cabeza cilíndrica, BN650	Montaje Pistón+Campana	H
21	1	Junta tórica 29.87 x 1.78mm	Montaje Pistón+Campana	
22	2	Soportes de madera	Construcción Cubierta	
23	6	Placas negras	Construcción Cubierta	
24	3	Soportes negros	Construcción Cubierta	
25	10 cm	Tubo retráctil transparente 38.1mm x 19.1mm x 1.2mm	Construcción Cubierta	E
26	1	Punta	Construcción Punta	
27	1	Junta tórica 23.52 x 1.78mm	Construcción Punta	H
28	1	Esponja Microporosa PVF (polyvinyl formal) Aion®	Construcción Punta	
29	5 cm	Tubo termo - retráctil negro 19mm x 6mm x 1.2mm	Preparación Envolturas	E
30	3	Vaina trenzada, 7...12mm negra	Preparación Envolturas	E
31	2	Conectores hidráulicos (d1_int=2.4mm, d2_int=4.0mm)	Conexiones finales	H
32	40 cm	Tubos retráctiles 3mm x 1mm x 1.2mm	Conexiones finales	E
33	5 cm	Tubo termo - retráctil 6mm x 2mm x 1.2mm	Conexiones finales	E
34	2	Enchufes banana \varnothing 4mm blanco y marrón	Conexiones finales	E
35	1	Destornillador	Herramienta	
36	1	Llave Allen de 2 mm	Herramienta	
37	1	Pinzas	Herramienta	
38	1	Alicates	Herramienta	
39	1	Alicates de punta plana	Herramienta	
40	1	Pistola de aire caliente (o secador de pelo)	Herramienta	

ITEM	CANTIDAD	NOMBRE	FUNCIÓN	TIPO
41	1	Tijeras	Herramienta	
42	1 litro	Agua Destilada	Preparación Electrolito	
43	10 g	Nitrato de Sodio	Preparación Electrolito	
44	100 g	Sulfato de Sodio	Preparación Electrolito	
45	0.0136 g	Acetato de sodio trihidratado	Preparación Electrolito	
46	1	Balanza de laboratorio	Preparación Electrolito	
47	0.1 ml	Ácido acético 1M	Preparación Electrolito	
48	1	pH-metro	Preparación Electrolito	
49	1	conductivímetro	Preparación Electrolito	
50	1	Electrodo de referencia Ag - AgCl	Control del Electrodo de Carbón-Vítreo	
51	1	Multímetro	Conexión Instalación & Control Electrodo C.V.	E
52	2	Cables de laboratorio	Conexión Instalación	E
53	1	Regleta con +4 conexiones	Conexión Instalación	E
54	1	Fuente de alimentación	Conexión Instalación	E
55	1	Pinza de cocodrilo	Conexión Instalación	E
56	-	Papel de Aluminio	Conexión Instalación	E
57	1	Electrodo de platino (contra - electrodo)	Preparación Electrodo	E
58	1	Electrodo de plata (contra - electrodo)	Preparación Electrodo	E
59	1	Electrodo de oro (contra - electrodo)	Preparación Electrodo	E
60	1	Electrodo de carbón vítreo (electrodo de referencia)	Preparación Electrodo	E
61	1 cm	Tubo de silicona Øext 3mm Øint 1mm	Preparación Electrodo	
62	-	Agua con Jabón	Preparación Electrodo	
63	2	Bombas de Diafragma SIMDOS 10, KNF®	Conexiones Hidráulicas Finales	H
64	5 cm	Tubo de polietileno ø: int: 4mm ext: 6mm	Conexiones Hidráulicas Finales	H
65	3 m	Manguera de silicona ø: int: 4mm ext: 6mm	Conexiones Hidráulicas Finales	H
66	2	Filtros de suministro para las bombas	Conexiones Hidráulicas Finales	
67	1	Potenciostato	Determinación Parámetros de Trabajo	E



Figura 3.2. Despiece básico de partida

En la figura 3.3 se muestra una reconstrucción del ensamblaje del pincel electrolítico señalando sus elementos principales (1: punta, 2: cubierta 3: cabeza de pistón, 4: pistón, 5: campana) [17].

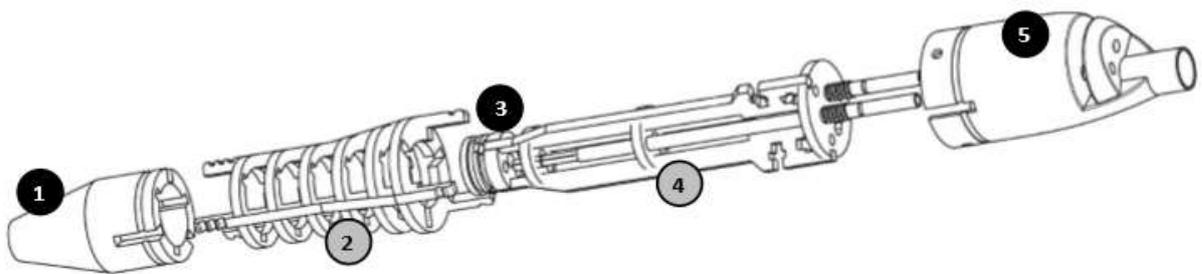


Figura 3.3. Vista explosionada de Pleco

Materiales para la realización de los ensayos

En los ensayos que se llevaron a cabo se alternaron:

- **Electrodos auxiliares:** se emplearon tres contra-electrodos distintos para estudiar el material de electrodo idóneo en la recuperación de las muestras. platino (Pt), de oro (Au), y de plata (Ag).

El **electrodo de referencia** de carbono vítreo se mantuvo durante todos los ensayos.



Figura 3.4. Contra-electrodos de Pt, Ag y Au

- **Electrolitos:** se realizaron ensayos con dos electrolitos distintos: una solución al 1% en peso de nitrato sódico tamponada a $\text{pH} \approx 4.75$ (± 0.51), y una solución al 10% en peso de sulfato sódico.
 - ✓ **Solución de NaNO_3 al 1%:** Para preparar esta disolución se utilizaron reactivos de calidad analítica de PanReac-Applichem (Alemania). Se pesaron 10 ± 0.01 g de nitrato sódico (NaNO_3) y 13.6 ± 0.01 mg de acetato de sodio (CH_3COONa). Se añadió 0,1 mL de ácido acético 1M (CH_3COOH) y se aforó a un volumen final de 1 L con agua destilada. El pH de la disolución resultante fue de 4.85, medido en un pH-metro.
 - ✓ **Solución de Na_2SO_4 al 10%:** Se preparó un nuevo electrolito pesando 100g de Na_2SO_4 y aforando con agua destilada hasta 1 L.

- **Muestras de distintos materiales:** una placa de plata de máxima pureza (99,9%) y una medalla de plata envejecida (Ag), una placa de cobre (99,9%) y una tubería de cobre (Cu) y chapas de plomo (Pb) provenientes de instalaciones de fontanería.



Muestras de Ag



Muestras de Cu



Muestra de Pb

puro y tuberías de cobre (Cu) y chapas de plomo (Pb) provenientes de instalaciones de fontanería.

Figura 3.5. Muestras metálicas para la realización de ensayos

3.2. Métodos

Ensayos con el lápiz Pleco

Con estos ensayos se pretenden estudiar las condiciones más favorables para la restauración de las piezas metálicas en mal estado.

Las superficies de los materiales a tratar eran previamente limpiadas y desengrasadas utilizando agua jabonosa, agua destilada y alcohol para quitar las impurezas exógenas que pudiera contener.

En primer lugar, se realizará un ensayo sobre plata de máxima pureza (99,9%) empleando NaNO_3 al 1% como electrolito y un contra-electrodo de platino. De esta manera se podrá corroborar el funcionamiento del sistema de limpieza electrolítico, pues fue especialmente diseñado para la restauración de la plata empañada.

Una vez verificado el funcionamiento del Pleco, se llevarán a cabo ensayos con nuevos materiales (cobre y plomo), electrolitos (Na_2SO_4) y contra-electrodos (plata y oro) y se estudiará la eficacia de estos ensayos mediante un microanálisis por dispersión de energías de rayos-X (EDX). En las tablas 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5 se presenta un resumen de los ensayos realizados.

Tabla 3.2. Ensayos con muestras de plata

	Muestra	Electrodo	Disolución
Ensayo 1	Placa de plata	Pt	NaNO_3
Ensayo 2	Medalla de plata	Pt	NaNO_3

Tabla 3.3. Ensayos con muestras de plata

	Muestra	Electrodo	Disolución
Ensayo 1	Placa de cobre	Pt	NaNO_3

Tabla 3.4. Ensayos con una muestra de tubería de cobre

	Muestra	Electrodo	Disolución
Ensayo 1	Tubería de cobre	Pt	NaNO_3
Ensayo 2	Tubería de cobre	Pt	Na_2SO_4
Ensayo 3	Tubería de cobre	Au	NaNO_3
Ensayo 4	Tubería de cobre	Au	Na_2SO_4
Ensayo 5	Tubería de cobre	Ag	NaNO_3
Ensayo 6	Tubería de cobre	Ag	Na_2SO_4

Tabla 3.5. Ensayos con muestras de plomo

	Muestra	Electrodo	Disolución
Ensayo 1	Chapa de plomo	Pt	NaNO ₃
Ensayo 2	Chapa de plomo	Pt	Na ₂ SO ₄
Ensayo 3	Chapa de plomo	Au	NaNO ₃
Ensayo 4	Chapa de plomo	Au	Na ₂ SO ₄
Ensayo 5	Chapa de plomo	Ag	NaNO ₃
Ensayo 6	Chapa de plomo	Ag	Na ₂ SO ₄

Microanálisis EDX

La técnica empleada para el estudio de la superficie de las muestras antes y después del tratamiento de limpieza fue la microscopía electrónica de barrido. Esta técnica, no destructiva, ofrece la posibilidad de analizar morfologías sin dañarlas. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (MEB) Hitachi S-3500N (Hitachi High-Technologies Corporation, Tokyo, Japan que se encuentra en la sede del Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT) de la UPCT.

Con esta técnica se observó la morfología de la superficie, a la misma vez que se realizaron microanálisis elementales mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (Energy-Dispersive X-rays spectroscopy, EDX).

Para cada análisis, la muestra era fijada al portamuestras y se observaba a 15 kV de voltaje de aceleración, a una distancia de trabajo de 15 mm en condiciones de bajo vacío y se generó la imagen con la señal de electrones retrodispersados (BSE Back Scattering Electron).

Para la adquisición de las imágenes se utilizó el programa Esprit Quantax 400 (Bruker Nano GmbH, Berlin, Germany), y para el análisis semicuantitativo elemental de la superficie se utilizó un analizador por energías dispersivas de rayos X «XFlash 5010» de Bruker AXS Microanalysis en áreas seleccionadas.



Figura 3.6. Microscopio electrónico de barrido S-3500N de Hitachi

Este microscopio ofrece la posibilidad de trabajar con condiciones de obtener imágenes tanto en alto vacío o en modo de presión variable. Asimismo, está capacitado para obtener buenos resultados a bajo voltaje, lo que permite en algunos casos (ciertas muestras biológicas, polímeros, aleaciones ligeras, etc.) evitar el pretratamiento de las muestras.

Entre otros elementos este equipo consta de un cañón de electrones con un voltaje acelerador de 0.5 a 30 kV, ajustable por pasos; una fuente de electrones con filamento de wolframio, polarización automática y alineamiento electrónico del cañón; y un sistema de vacío con control de evacuación, provisto de una bomba difusora y dos bombas rotatorias.

En cuanto al analizador por energías dispersivas de rayos X «XFlash 5010» de Bruker AXS Microanalysis, viene provisto de una resolución de 129 eV en el pico $K\alpha$ del Mn a la mitad de su altura.

4. Resultados y discusión

4.1. Ensamblaje del lápiz electrolítico

Durante el montaje del lápiz Pleco se realizaron nuevas aportaciones, sobre todo a nivel de impresión de piezas en 3D. Los pasos seguidos se ilustran a continuación.

1. **Inserción de las seis tuercas hexagonales:** El primer paso consistió en la inserción de las seis tuercas hexagonales M3 en las ranuras de cada uno de los tres soportes de color blanco. Fue necesario limar estos huecos para que la inserción de las tuercas se pudiera realizar sin romper los soportes (figura 4.1).

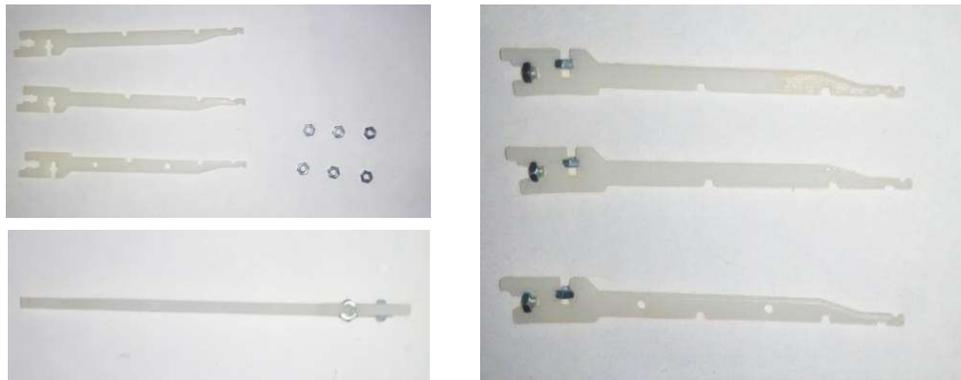


Figura 4.1. Inserción de las seis tuercas hexagonales

2. **Posicionar placas de metacrilato:** A continuación, se posicionaron las dos placas transparentes de metacrilato más pequeñas en las muescas que tiene el soporte con los dos agujeros. La placa más pequeña (A) se coloca en la parte más alejada de las tuercas. Es fundamental colocar los agujeros más pequeños de cada una de estas dos placas (color rojo en la placa A y color azul en la placa B) en la orientación que se indica en la figura 4.2.

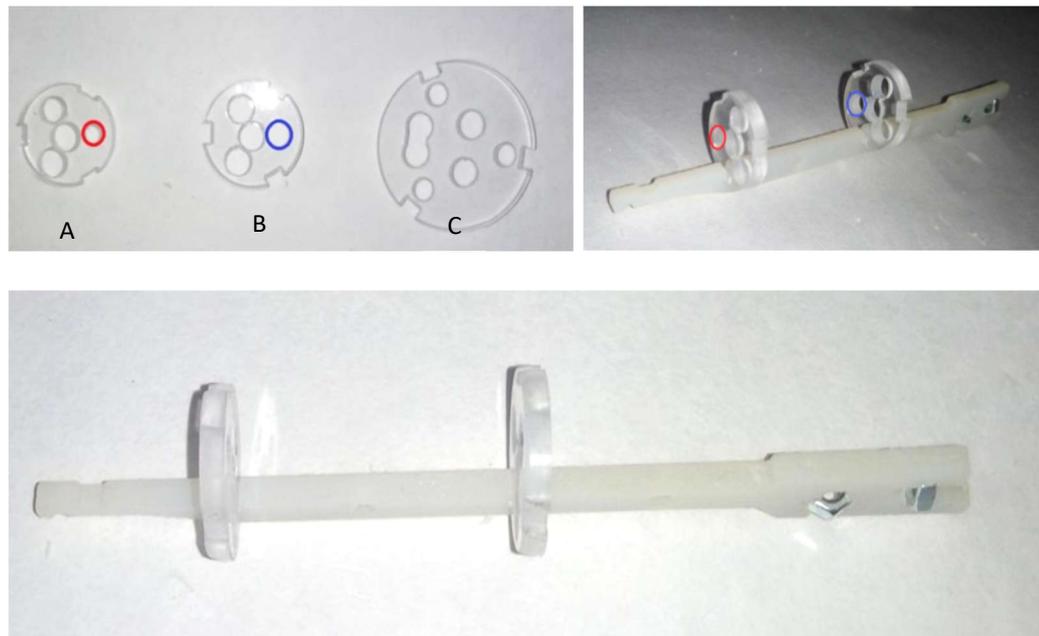


Figura 4.2. Posicionamiento de las placas de metacrilato

- 3. Posicionar los soportes:** Lo siguiente es insertar alrededor de las placas transparentes el resto de los soportes utilizando las ranuras previstas para ello y apretando para que éstas queden bien sujetas (figura 4.3).



Figura 4.3. Posición de los soportes

- 4. Instalación de la placa C de metacrilato:** Para acoplar la placa de metacrilato transparente más grande (C) en la parte inferior de los soportes se utilizan tres tornillos M3x10mm, que se atornillan en tres de las seis tuercas utilizadas en el primer paso (figura 4.4).

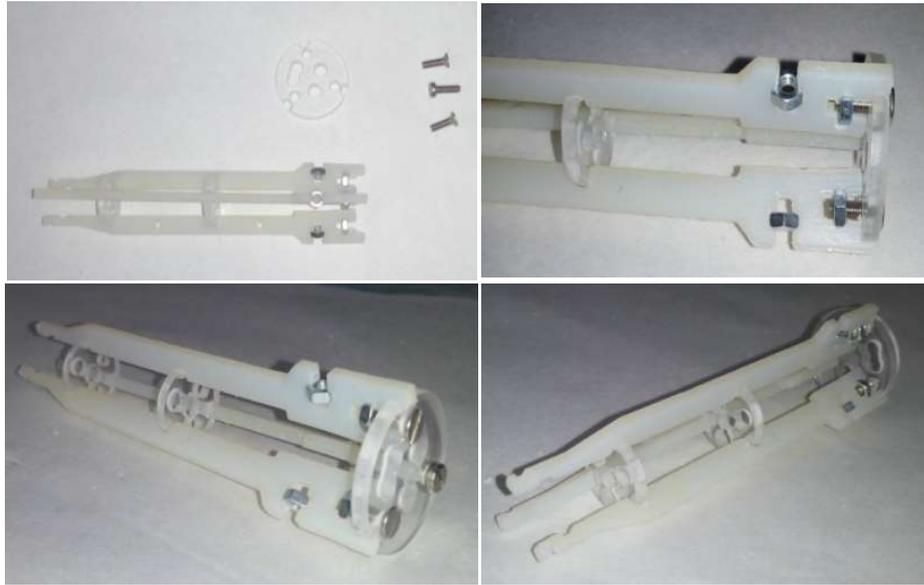


Figura 4.4. Instalación de la placa C de metacrílico

5. **Ensamblaje cabeza de pistón y juntas teóricas:** Seguidamente se coloca la cabeza del pistón en la parte superior de los soportes y se sujeta con las dos juntas teóricas de 12.42 x 1.78 mm y 15.00 x 1.50 mm (figuras 4.5 a y b)

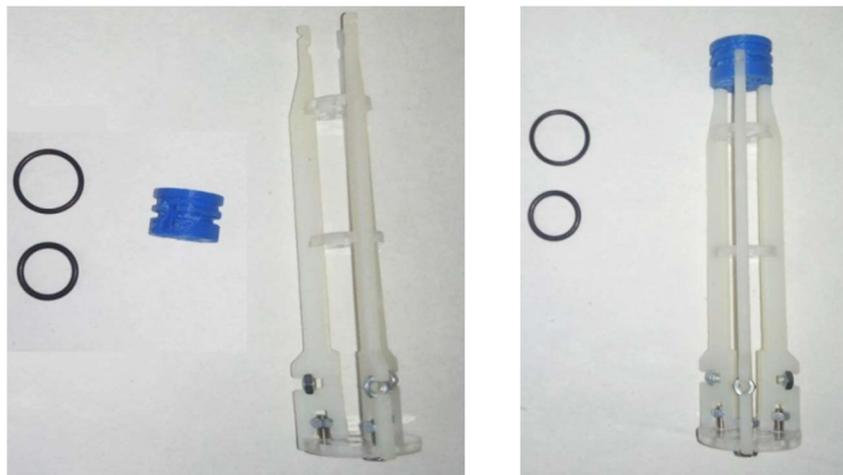


Figura 4.5 a. Ensamblaje cabeza de pistón y juntas teóricas

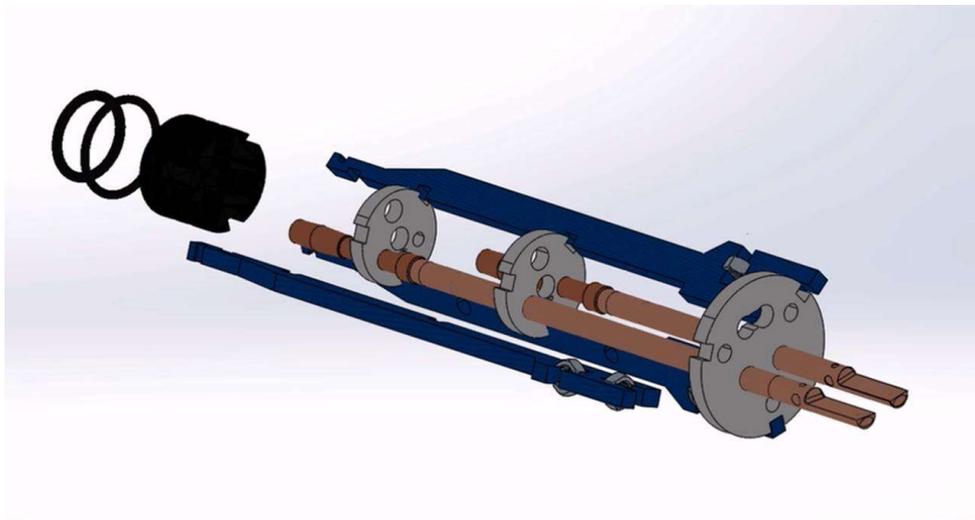


Figura 4.5 b. Ensamblaje cabeza de pistón y juntas teóricas

- 6. Inserción de gomas:** El siguiente paso fue cortar con unas tijeras dos mangueras de presión de silicona (\varnothing_{int} : 2 mm, \varnothing_{ext} :4 mm) de unos 35 cm de largo cada una, e insertarlas por los agujeros del pistón y de las placas circulares de metacrilato transparentes (figura 4.6).

Fue necesario limar los orificios del pistón para hacerlos más grandes (el central y uno de los tres exteriores), de modo que se pudieran introducir las mangueras.

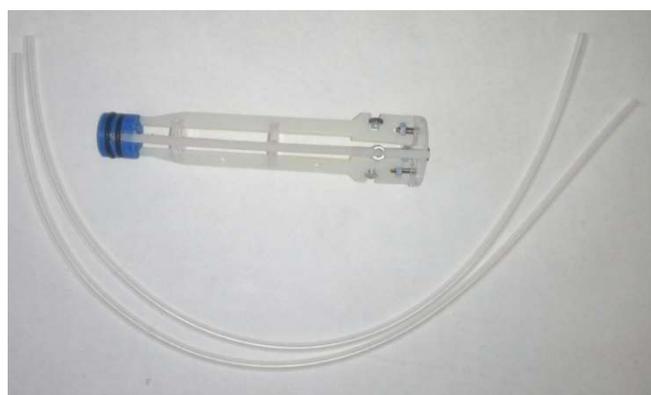


Figura 4.6. Inserción de gomas de silicona

- 7. Montaje de mandriles y cableado en los portaelectrodos:** Posteriormente, se atornilló cada mandril con un portaelectrodo y se continuó con la unión de los cables eléctricos con los portaelectrodos.

En primer lugar, se colocaron los dos tornillos M1.2 x 3 mm en los portaelectrodos, sin atornillarlos completamente.

A continuación, cada uno de los cables eléctricos, estañados en un extremo, se introdujeron en los orificios laterales de los portaelectrodos y se atornilló completamente el tornillo M1.2 x 3 mm, que actúa como tornillo prisionero.

Es importante atornillar los tornillos firmemente para que haya un buen contacto entre estos y el extremo estañado del cable. Se puede comprobar la seguridad de la conexión estirando un poco el cable (figura 4.7).

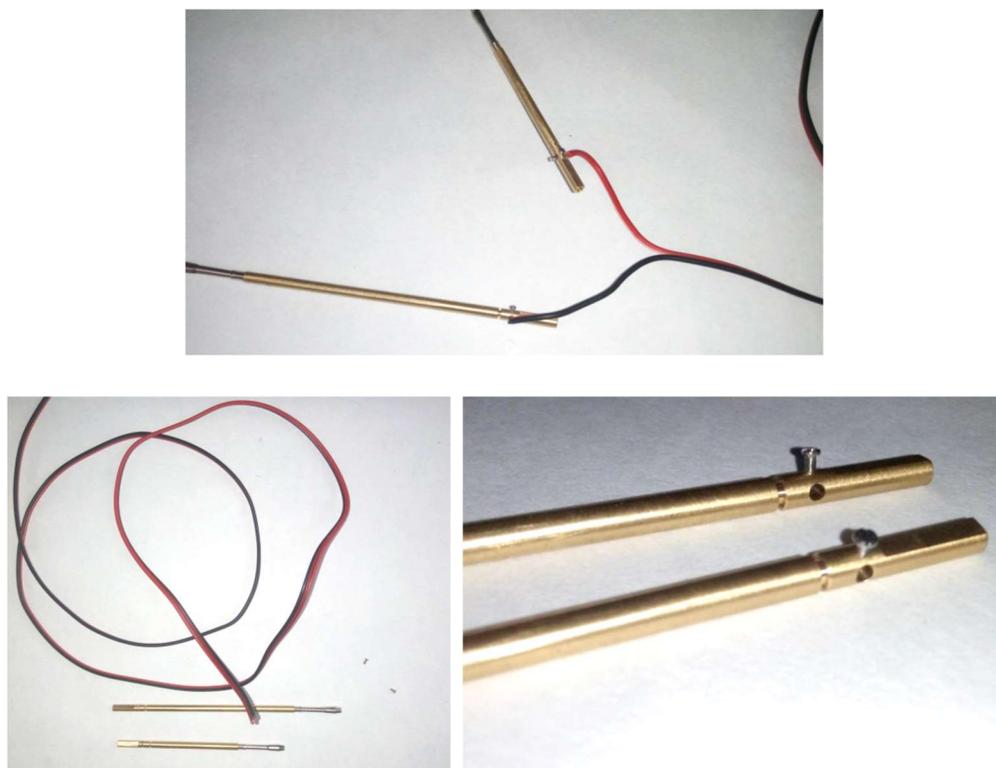


Figura 4.7. Montaje de mandriles y cableado en los portaelectrodos

- 8. Inserción de muelles y arandelas:** En cada uno de los dos electrodos se colocan los muelles y las arandelas que actúan como anillos de seguridad (figura 4.8)



Figura 4.8. Inserción de muelles y arandelas

- 9. Posición de portaelectrodos y gomas:** Seguidamente, se procede a la colocación de la campana. Primero se coloca la junta tórica 29.87 x 1.78 mm alrededor de la campana y entonces se introducen los portaelectrodos por los dos agujeros de la campana convenientemente posicionados como se muestra en la figura 4.9. Luego se pasan las dos mangueras y los cables eléctricos por el orificio superior de la campana.

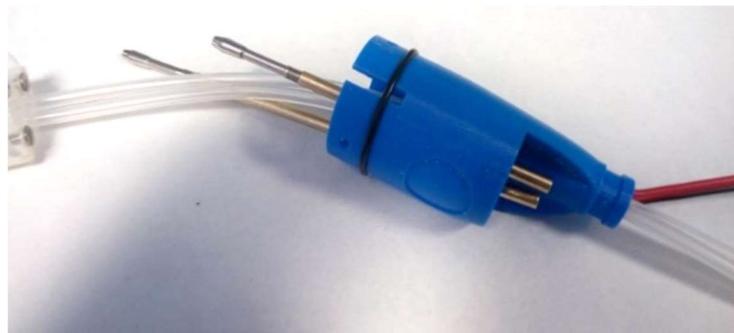


Figura 4.9. Posición de portaelectrodos y gomas

- 10. Ajuste de campana y estructura central:** A continuación, se mueve la campana para colocarla en su posición correcta, haciendo pasar los mandriles de cada portaelectrodo por los agujeros correspondientes de las placas de metacrilato transparentes (figura 4.10).

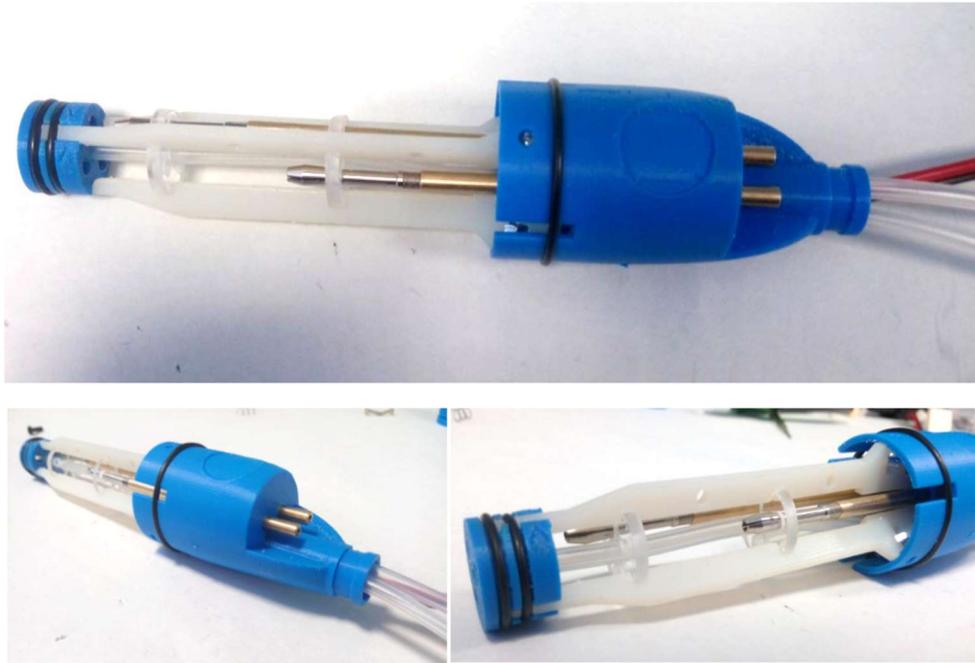


Figura 4.10. Ajuste de campana y estructura central

11. Ajuste de los tornillos en la campana y el pulsador: Se colocan los tres tornillos M3 x 8 mm alrededor de la campana, acoplándolos con las tres tuercas restantes iguales que las que se usaron en el primer paso.

Después se coloca el pulsador utilizando dos tornillos M2 x 8 mm, que se atornillan en la parte superior que sobresale de los portaelectrodos (figura 4.11).

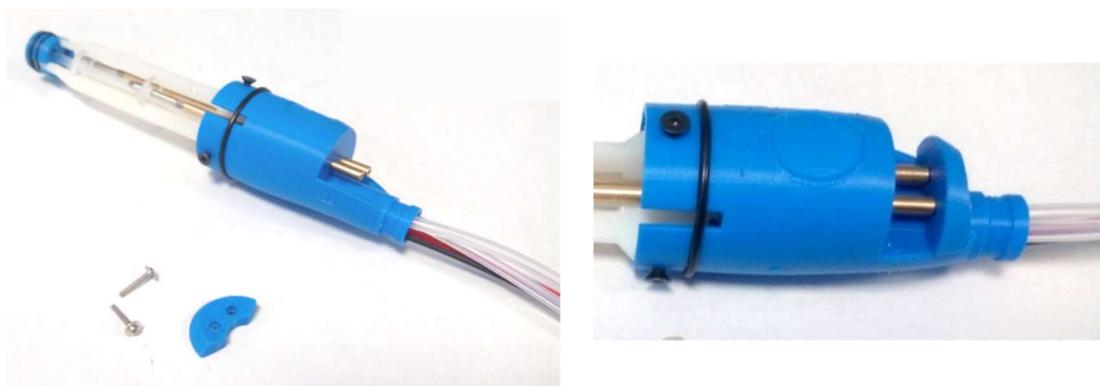


Figura 4.11. Detalle de la posición de los tornillos de ajuste de la campana y

12. Ajuste del esqueleto de la cubierta: Lo siguiente es introducir la cubierta, que debe sujetarse a la campana con la junta tórica (figura 4.12).

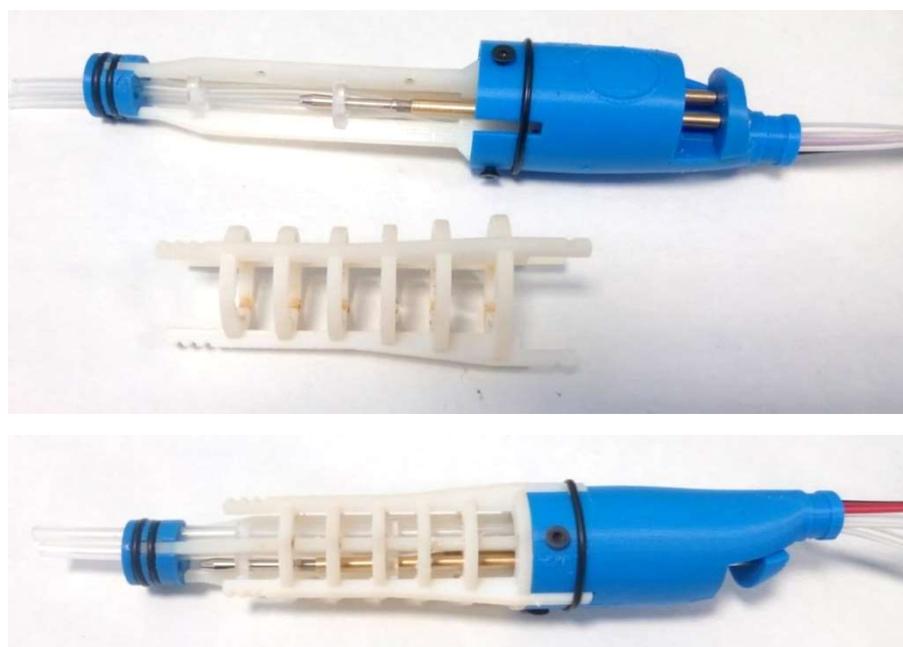


Figura 4.12. Ajuste del esqueleto de la cubierta

13. Fabricación de la carcasa de protección e inserción de los electrodos: Según las especificaciones de Pleco se recubre finalmente el lápiz con tubo termo-retráctil, sin embargo, se decidió diseñar una carcasa de protección en Solidworks y se imprimió en ABSplus (P430) con la impresora 3D Dimension bst 1200es. En el anexo II se muestra la imagen del diseño de la carcasa. Dicha carcasa se puede quitar y poner, permitiendo un desensamble más sencillo del dispositivo, lo cual no era posible en el sistema original.

Finalmente se colocó la carcasa, introduciéndola por la punta y arrastrándola hasta su posición (figura 4.13 B).

Antes de colocar los electrodos (un electrodo auxiliar de platino, oro o plata y un electrodo de referencia de carbón vítreo) fue necesario insertarles un pequeño tubo de silicona de 5 mm (ϕ : ext 3 mm, int 1 mm) cuya finalidad es actuar de tope, de modo que los electrodos queden perfectamente encajados en la cabeza del pistón (figura 4.13 A).

Estos electrodos se introducen por la punta y se insertan en el mandril.



Figura 4.13 A: topos de silicona insertados en los electrodos; B: lápiz con la carcasa diseñada por SEDIC, UPCT

14. Colocación de la punta y la esponja microporosa: Por último, se introdujo con cuidado la punta y se colocó la junta tórica 23.52 x 1.78 mm.

Para construir las almohadillas de esponja microporosa se humedece el material en agua destilada y se corta con unas tijeras para crear un cilindro de unos 10 mm de diámetro. Se va dando forma al tampón con las tijeras, creando un redondeo a una altura de aproximadamente un tercio de la longitud total. Finalmente se crea una ranura en la parte plana de la base del cilindro para la inserción de los electrodos.

La almohadilla humedecida se inserta en la boquilla del lápiz electrolítico, comprimiendo ligeramente para permitir su inserción (figura 4.14).

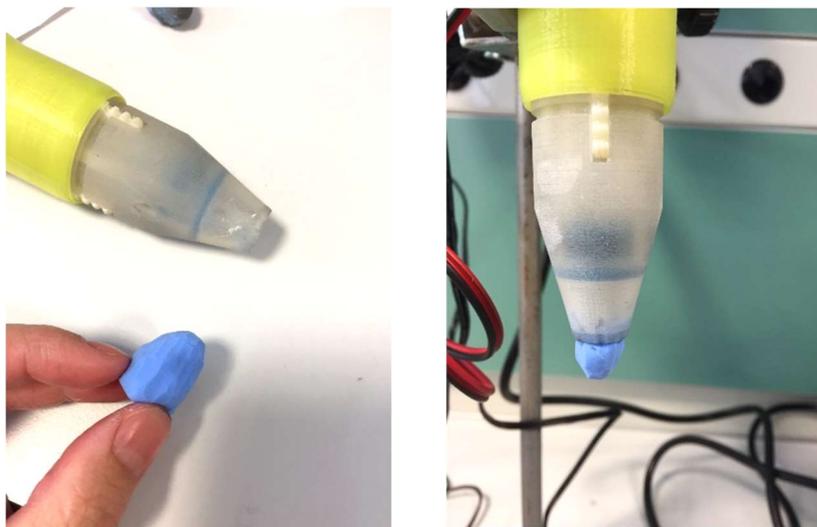


Figura 4.14. Detalle de la punta con la esponja microporosa

15. Cableado del lápiz: Cada uno de los cables que salen por la parte superior de la campana se han de unir a un enchufe tipo banana. En este caso, se ha decidido que el cable unido al portaelectrodo corto (electrodo de referencia, de carbón vítreo) sea de color negro y el cable unido al portaelectrodo largo (contraelectrodo, de platino) sea de color rojo.

4.2. Conexiones hidráulicas

Los materiales necesarios para las conexiones hidráulicas fueron:

- Dos bombas peristálticas
- Dos filtros de cápsula de laboratorio o conectores hidráulicos
- Una manguera de silicona ($\varnothing_{ext} = 6mm$, $\varnothing_{int} = 4mm$, $L = 1m$)

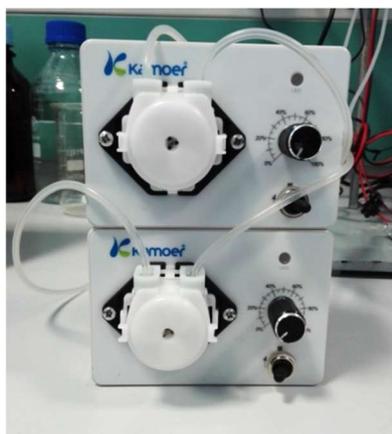


Figura 4.15. Bombas peristálticas de suministro y extracción de



Figura 4.16. Conectores hidráulicos

1. La **manguera de silicona** se cortó en dos piezas de la misma longitud y las mangueras resultantes fueron acopladas en el mecanismo de las bombas, sustituyendo a los tubos originales, por ser de una longitud extremadamente reducida.
2. Se insertó un primer **filtro de cápsula** en la salida de la manguera de silicona de una de las bombas (bomba de suministro), y un segundo filtro en la entrada de la manguera de silicona de la otra bomba (bomba de extracción).



Figura 4.17. Colocación de un filtro de cápsula entre dos mangueras de silicona

3. Los filtros de suministro y extracción se unieron a las mangueras correspondientes conectadas al lápiz (figura 4.15), y finalmente, la **entrada de la bomba de suministro** y la **salida de la bomba de extracción** se sumergieron en un depósito que contenía agua destilada. De este modo, se puede verificar el funcionamiento del sistema e investigar los caudales idóneos de suministro y extracción sin desperdiciar electrolito (figura 4.18).

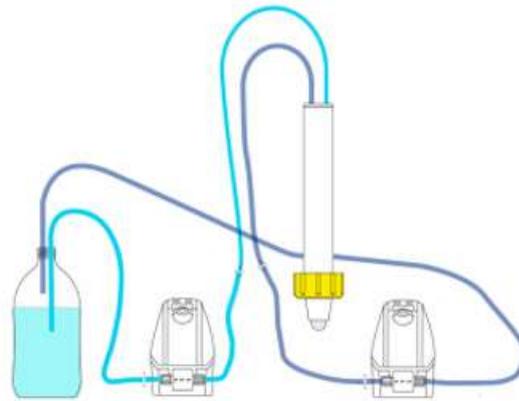


Figura 4.18. Esquema del circuito hidráulico con recirculación [16]

4. Una vez comprobado el correcto funcionamiento del circuito, se procede a sustituir el agua destilada por el **electrolito de trabajo**, y la salida de la bomba de extracción se envía a un **vaso de desechos** para no contaminar la disolución original.

4.3. Conexiones eléctricas para el tratamiento catódico

Para realizar las conexiones eléctricas fue preciso disponer de:

- Una fuente de alimentación
 - Un multímetro
 - Cables de laboratorio (cocodrilo-banana)
1. El **contraelectrodo** o electrodo auxiliar del Pleco debe ser conectado al **terminal positivo del generador de corriente** mediante un conector tipo banana.

2. El conector tipo banana conectado al electrodo de referencia del Pleco se inserta en el terminal COM del multímetro.
3. Tomando un cable eléctrico de laboratorio, se conecta el extremo tipo banana en el terminal negativo del generador de corriente. El otro extremo en pinza de cocodrilo estará conectado al objeto que se desea tratar.

Si no es posible fijar la pinza de cocodrilo al objeto, o prefiere evitarse por no dañar la pieza, se puede poner una tira de papel de aluminio entre los elementos metálicos.

4. Con otro cable eléctrico de laboratorio, se conecta el extremo tipo banana en el terminal V del multímetro, mientras que el extremo en pinza de cocodrilo se conectará al objeto que está siendo tratado.



Figura 4.19. Conexiones eléctricas para el tratamiento catódico

4.4. Cebado de las bombas y ajuste del caudal de electrolito

Se enchufan las bombas peristálticas y se ponen en marcha: se ajusta el caudal de la bomba de suministro al 20% y el caudal de la bomba de extracción al 40%. Es conveniente poner un vaso de precipitados bajo la pistola Pleco en caso de que el electrolito gotee.

El sistema estará cebado cuando la manguera de extracción se encuentre transfiriendo electrolito de vuelta al depósito.

Una vez que el sistema está cebado, es esencial equilibrar los caudales de suministro y extracción de electrolito para que el tampón de esponja microporosa se encuentre totalmente impregnado y sin gotear.

Una vez preparadas las disoluciones y realizadas las conexiones hidráulicas y eléctricas se puede comenzar a realizar ensayos.

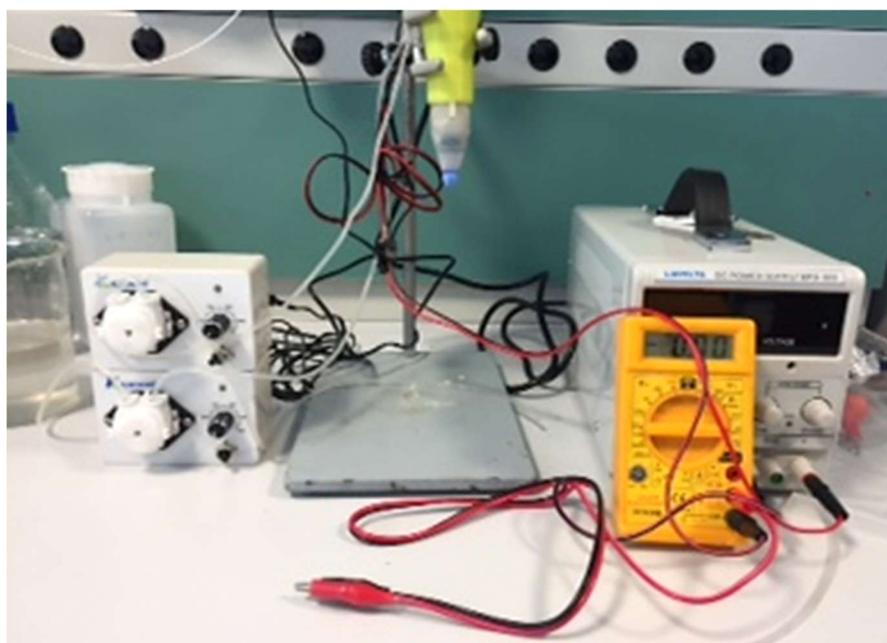


Figura 4.20. Montaje final del Pleco con las bombas y medidores de voltaje

4.5. Ensayos sobre muestras metálicas

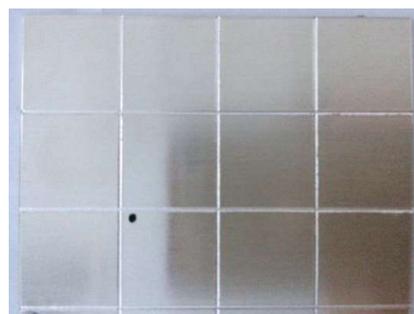
Ensayos con plata

Tal y como se ha descrito en el apartado sobre material y métodos se utilizaron dos muestras de plata sobre las que se realizó la limpieza electrolítica (figura 4.21).

- **Muestra A:** una medalla de plata empañada por el uso cotidiano.
- **Muestra B:** una plancha de plata fina de máxima pureza (99,9%) dividida en diversas secciones para realización de oxidaciones controladas del material.



Muestra A



Muestra B

Figura 4.21. Muestras para ensayos iniciales

En la figura 4.22 se presentan los resultados de la caracterización inicial de las muestras de plata estudiadas. Corresponden a las micrográficas de las muestras antes de la limpieza con el lápiz electrolítico y los resultados de los microanálisis realizados, expresados los resultados en porcentaje relativo en peso.

Se observa en la medalla empañada la presencia de Cl, lo que puede indicar que hay compuestos de Ag atacada en forma de cloruros de plata producidos por el manejo propio de la pieza [1]. En cuanto a la lámina de plata fina el microanálisis inicial indica, como era de esperar, que el contenido es de un 100% en plata elemental (ya que dicha lámina no estaba atacada).

FABRICACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE UN SISTEMA PARA LIMPIEZA SUPERFICIAL DE METALES POR ELECTRÓLISIS: PLECO

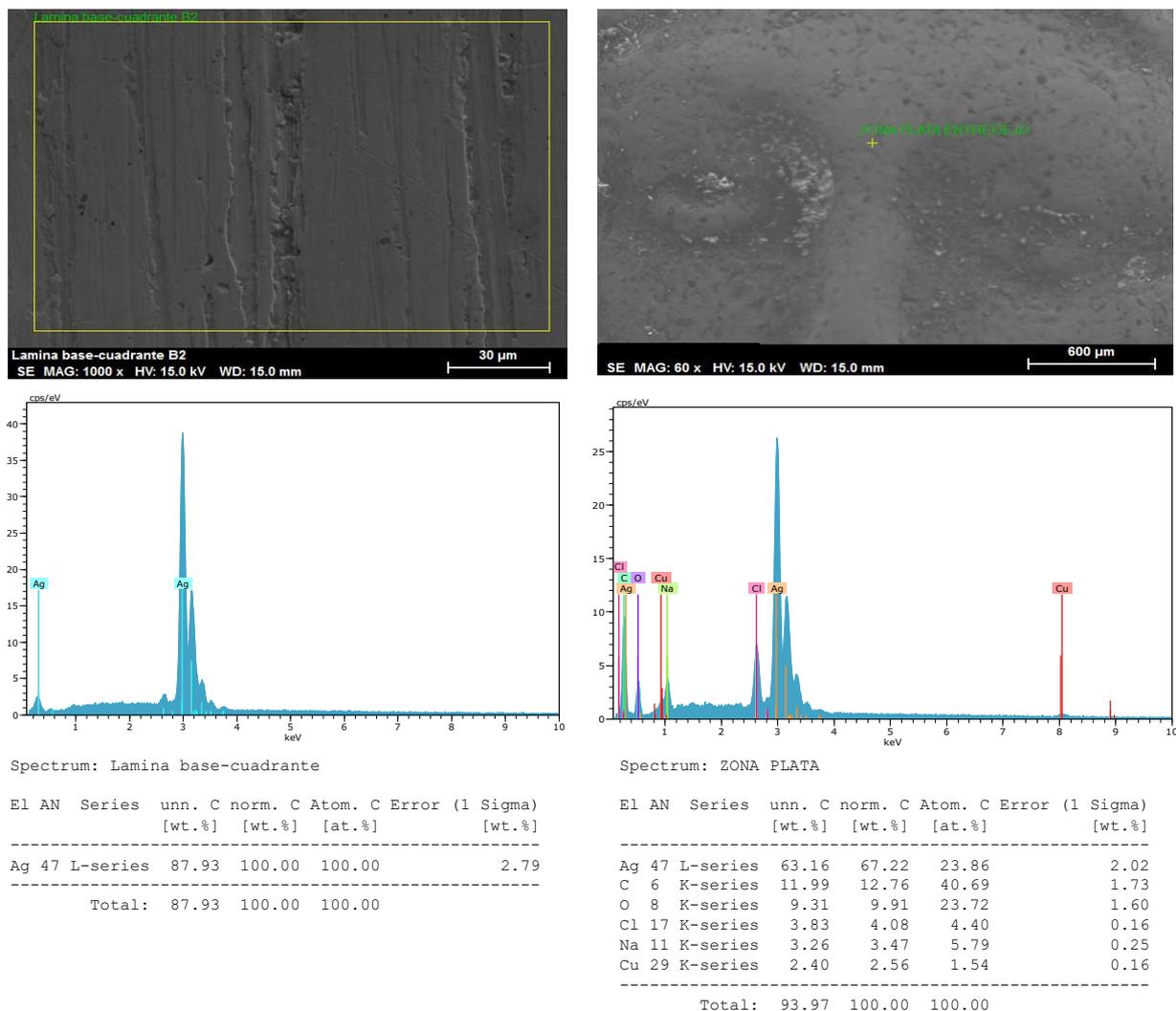


Figura 4.22. Micrografías y EDX de la medalla (A) y lámina de plata (B), caracterización inicial antes de los tratamientos.

➤ Ensayo 1: placa de plata con NaNO_3 al 1% y contraelectrodo de Pt

Dado que la placa de plata no se encontraba atacada inicialmente, se procedió a su oxidación exponiéndola a vapores de HCl y H_2S durante 24 horas. Para ello se utilizaron piedras de piritita (Panreac) colocadas en el fondo de un desecador de laboratorio de 250 mm y fueron atacadas por adición de varios mililitros de ácido clorhídrico concentrado. La placa se suspendió en el interior y estuvo en contacto con los vapores generados por la reacción de la piritita con el ácido.

En la figura 4.23 se muestra un mapping elemental donde se aprecia la distribución espacial del Cl, que se encuentra formando parte del AgCl en la muestra atacada.

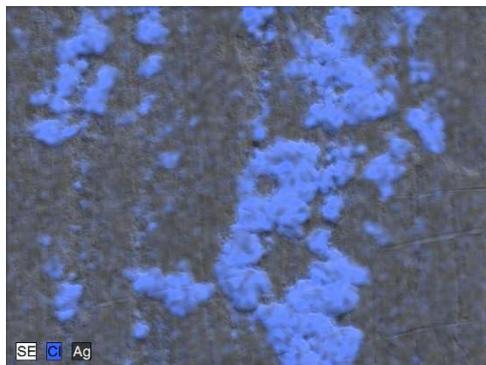
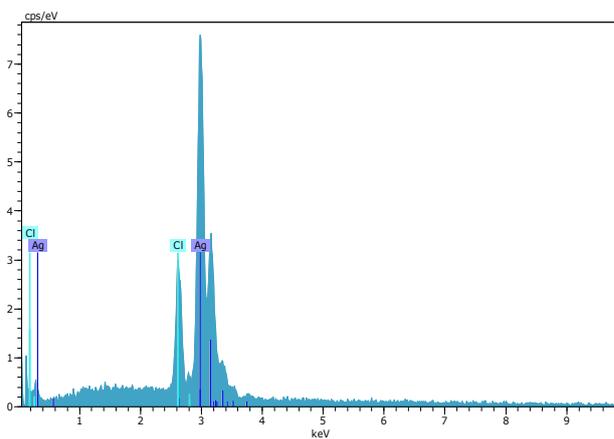
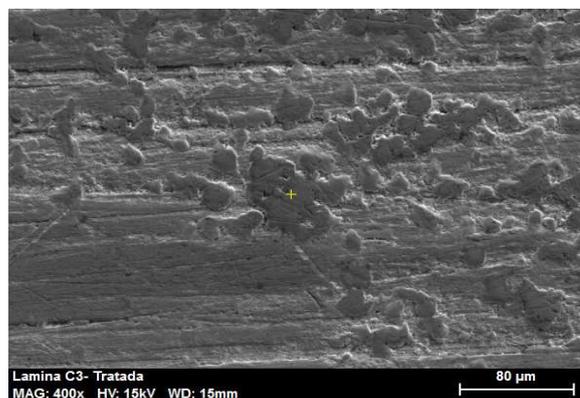
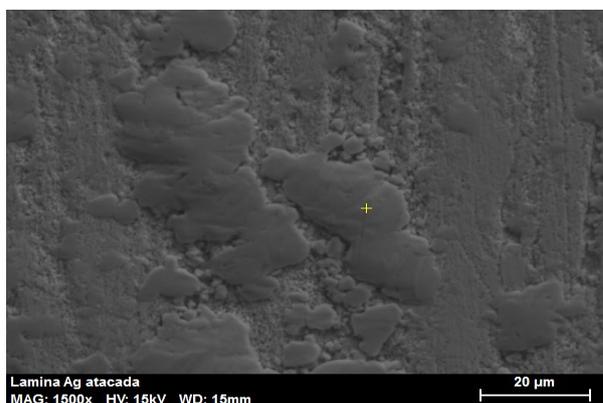
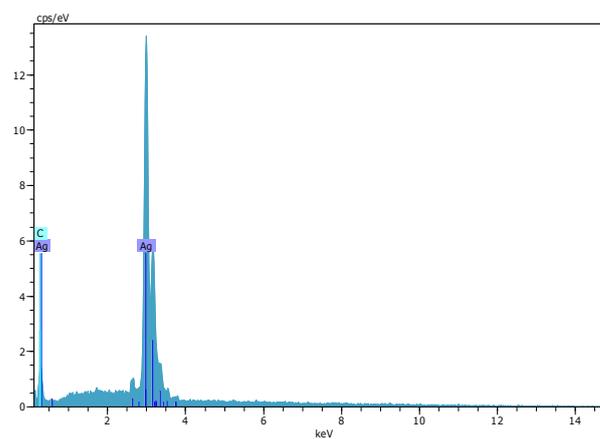


Figura 4.23. Mapping elemental de la placa de plata atacada



Spectrum: Lamina Ag atacada

El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)	
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	
Ag	47	L-series	20991	88.37	90.68	76.18	2.88
Cl	17	K-series	3949	9.08	9.32	23.82	0.38
Total:			97.46	100.00	100.00		



Spectrum: Lamina Ag tratada

El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)	
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	
Ag	47	L-series	36752	97.36	97.07	78.67	3.12
C	6	K-series	1054	2.94	2.93	21.33	0.68
Total:			100.30	100.00	100.00		

Figura 4.24. Micrografías y EDX de la placa antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento

En la figura 4.24 se muestran los resultados obtenidos tras el análisis elemental de energías dispersivas de Rayos X (EDX) en la placa de plata atacada con vapores ácidos y tras su limpieza electroquímica. Como se aprecia la señal de cloro tras la limpieza desaparece el espectro EDX y aumenta el porcentaje relativo de plata, lo que evidencia que la reacción de reducción de la plata ha tenido lugar. Además visualmente la plata perdió el empañado quedando con más lustre

➤ **Ensayo 2: medalla de plata con NaNO_3 al 1% y contraelectrodo de Pt**

El potencial para reducir adecuadamente el deslustre de plata (AgCl y / o Ag_2S) en este primer ensayo realizado sobre la medalla se tomó en el rango de -0.6 y -1.4 V/carbón vítreo.

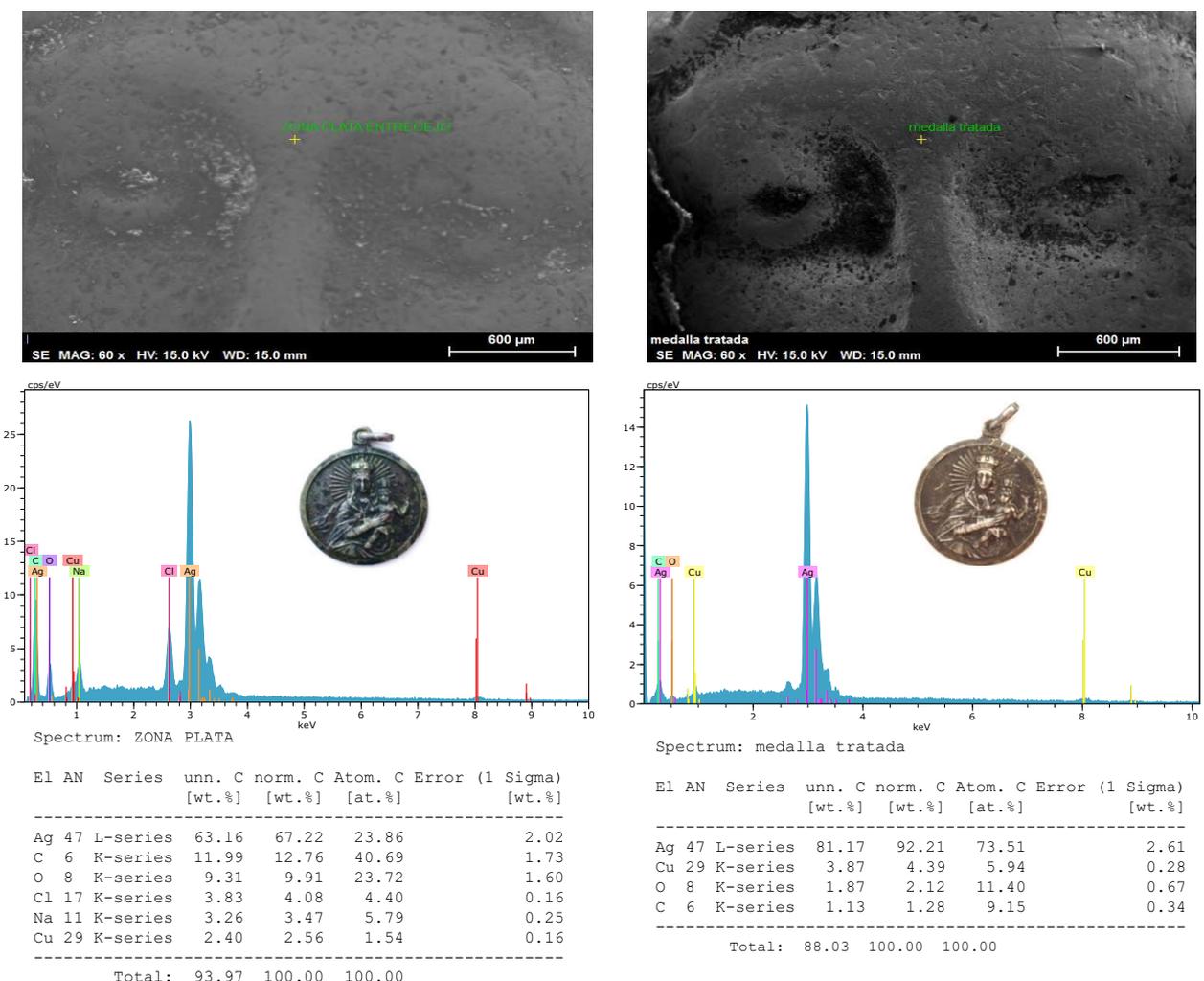


Figura 4.25. Imagen, micrografías y EDX de la medalla antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento

En la figura 4.25 se muestran las imágenes y microscopías realizadas en la medalla antes y después del tratamiento. El resultado fue que, tras el tratamiento, superficialmente destaca el lustre en la zona central (zona de tratamiento) tras pasar el lápiz por la zona. Mediante un análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX) en dicha zona, se comprueba claramente que el cloro ha desaparecido.

Ensayos con cobre

Se llevaron a cabo ensayos con dos muestras distintas de cobre, dos electrolitos diferentes y tres contraelectrodos distintos.

- **Muestra A:** una placa cuadrada de cobre puro.
- **Muestra B:** una tubería de cobre empañada.



Figura 4.26. Electrólisis localizada sobre una tubería de cobre

Dado que la muestra A era una lámina de ferretería que se encontraba en perfecto estado, previamente al ensayo, fue expuesta a vapores de HCl concentrado durante 24h.

Para poder distinguir fácilmente la mitad del objeto que ha sido objeto del tratamiento de electrólisis, se han dividido las partes con un marcador negro y se ha marcado la mitad tratada con un pequeño punto.

Ensayos con la muestra A (placa de cobre)

- **Ensayo 1: placa de cobre expuesta a vapores de HCl con NaNO_3 al 1% y contraelectrodo de Pt**

Para empañar la placa de cobre, se vertió HCl concentrado en un matraz de Erlenmeyer y se colocó la placa sobre la embocadura del matraz, de manera que una de sus caras estuvo expuesta a vapores de HCl durante 24h.

En la lámina de cobre corroída se distingue una circunferencia con la forma de la embocadura del matraz, donde la corrosión es visiblemente más agresiva (figura 4.27).

Los cloruros tienen la particularidad de ser aniones relacionados con el fenómeno de corrosión por picadura en diversos materiales, entre los cuales se incluye el cobre. La corrosión por picadura es un fenómeno asociado con la rotura de la capa pasiva. Este mecanismo se puede presentar en el cobre según el modelo de desplazamiento de ion disuelto propuesto por Kolotyrkin y Uhlig. [18]

Dicho modelo considera la pasivación del metal a causa de la adsorción de una monocapa de oxígeno en la superficie metálica. La picadura comienza por la adsorción de aniones agresivos en zonas discretas sobre el metal, provocando el desplazamiento del oxígeno de la monocapa. Esto resulta en una adsorción competitiva entre el oxígeno y los aniones agresivos tales como los cloruros. La adsorción y desplazamiento en sitios discretos del metal ocurre a causa de la presencia de defectos cristalinos e inclusiones [18].



Figura 4.27. Placa de cobre corroída por vapores de HCl

Esta segunda muestra de cobre fue sometida a un proceso de electrólisis con una disolución de NaNO_3 al 1% aplicando distintos potenciales. El resultado fue la formación de una pátina artificial inicialmente amarillenta, que con pasadas posteriores adquirió un color marrón-verdoso (figura 4.28).

La patinación artificial se ha utilizado como una técnica de decoración sobre metales por muchas culturas diferentes durante miles de años. Las pátinas artificiales se aplican al cobre o al bronce utilizando soluciones químicas que reaccionan con la superficie para formar una capa delgada de corrosión de color. La pátina puede ser transparente u opaca y a veces se aplica en cierto número de capas para producir efectos muy variados.



Figura 4.28. Placa de cobre electrolizada con NaNO_3 y Na_2SO_4 y electrodo de Pt

Es frecuente emplear una disolución de nitrato, de cloruro o de sulfato para crear pátinas decorativas en el cobre [19].

- La aplicación de una **disolución al nitrato** conlleva una mayor adherencia de la pátina verde-azulada al sustrato y un mayor poder cubriente.
- La aplicación de una **disolución al cloruro** le sigue en importancia industrial.
- Con **disoluciones al sulfato** se obtiene una pátina muy semejante a la natural que recubre gran parte de tejados de edificios nórdicos y centroeuropeos.

FABRICACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE UN SISTEMA PARA LIMPIEZA SUPERFICIAL DE METALES POR ELECTRÓLISIS: PLECO

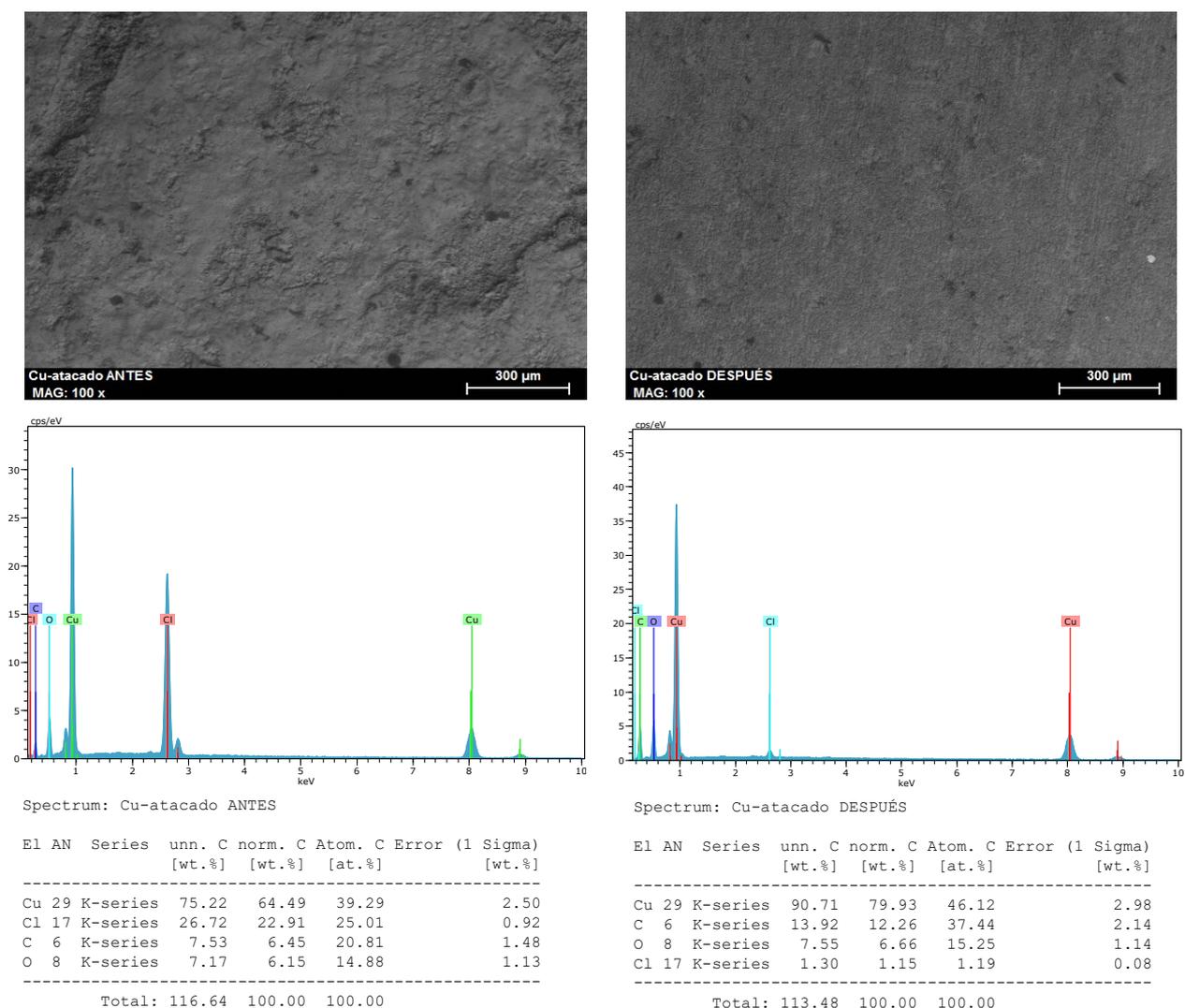


Figura 4.29. Micrográficas y EDX de la placa de cobre antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento

Se observa en la figura 4.29 que el porcentaje en peso normalizado de cloro disminuye de un 22.91% a un 1.15%, mientras que el porcentaje en cobre aumenta de un 64.49% a casi un 80%. Se confirma de esta manera que el cobre presente en los oxicloruros de cobre ha sido reducido a cobre elemental, con desprendimiento de H_2 , pasando los iones Cl^- a la disolución o formando Cl_2 , según las hipótesis establecidas en el apartado 1.1. de la Memoria.

Ensayos con la muestra B (tubo de cobre)

Adicionalmente, se realizaron una serie de ensayos en una tubería de cobre, aparentemente empañada. Si bien, a la hora de realizar los análisis EDX, se comprobó que el metal inicial no se encontraba atacado, de modo que los espectros obtenidos fueron todos muy similares: se muestra un ejemplo en la figura 4.31, correspondiente a un ensayo con NaNO_3 al 1% y contraelectrodo de Pt.

Comparando los análisis EDX antes y después del tratamiento, se observa un aumento en el porcentaje de cobre de en torno a un 1%. Aunque la tendencia en la composición es la deseada (hay más cobre elemental tras el tratamiento que antes de este), no se puede afirmar que estos análisis sean concluyentes, debido a la mínima variación de los porcentajes másicos de los elementos.

Visualmente se aprecia un cobre más limpio y brillante tras el tratamiento (figura 4.30), aunque esto parece que se debe más bien a un lavado de la muestra, en lugar de a la reducción de especies de cobre oxidadas.



Figura 4.30. Tubería de cobre electrolizada parcialmente con NaNO_3 y electrodo de Pt

FABRICACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE UN SISTEMA PARA LIMPIEZA SUPERFICIAL DE METALES
 POR ELECTRÓLISIS: PLECO

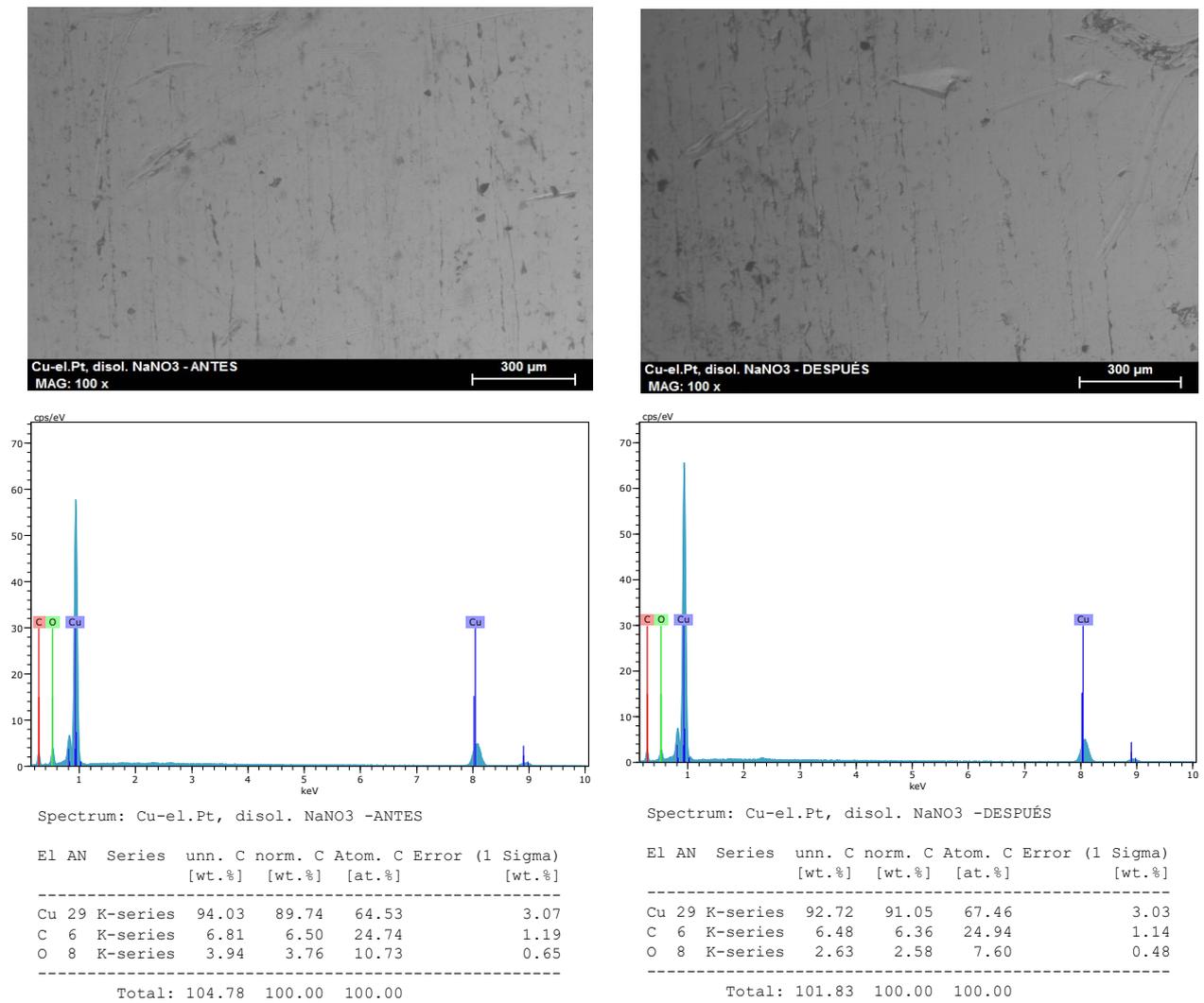


Figura 4.31. Micrograffas y EDX de la tubería de cobre antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento

Ensayos con plomo

Para los ensayos con plomo se empleó como muestra una chapa irregular y ensuciada. Previamente a los ensayos se lavó la muestra con agua y jabón para extraer la tierra incrustada y se enjuagó con agua destilada.

En el caso del plomo, la limpieza electrolítica resulta especialmente adecuada puesto que se trata de un material muy blando que resultaría rayado con una limpieza mecánica. La limpieza por medio de electrólisis, en cambio, garantiza una reducción de los productos de corrosión sin rayar la superficie.



Figura 4.32. Electrólisis localizada sobre una chapa de plomo

➤ Ensayo 1: con NaNO_3 al 1% y contraelectrodo de Pt

Empleando nitrato sódico se observan resultados únicamente a partir de una diferencia de potencial de 8 V. La limpieza resulta lenta y costosa, y se requirió un elevado tiempo de aplicación para conseguir algún resultado, al menos claramente visible (figura 4.33).

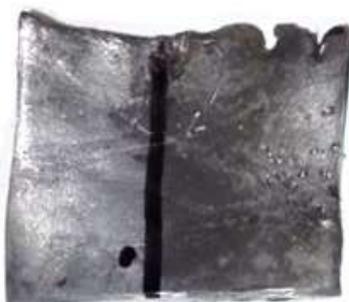


Figura 4.33. Chapa de plomo electrolizada parcialmente con NaNO_3 y electrodo de Pt

Observamos en la figura 4.34 que las sales de calcio y silicio iniciales se han disuelto durante el tratamiento, haciendo subir el porcentaje relativo de plomo en el segundo análisis sin que haya necesariamente reducción de Pb^{4+} y/o de Pb^{2+} . Sin embargo, ha debido de haber reducción de iones plomo paralelamente, pues el porcentaje de Pb ha aumentado considerablemente, de un 55.21% a un 90.13%, mientras que las impurezas de calcio y de silicio iniciales estaban presentes en menos de un 2%.

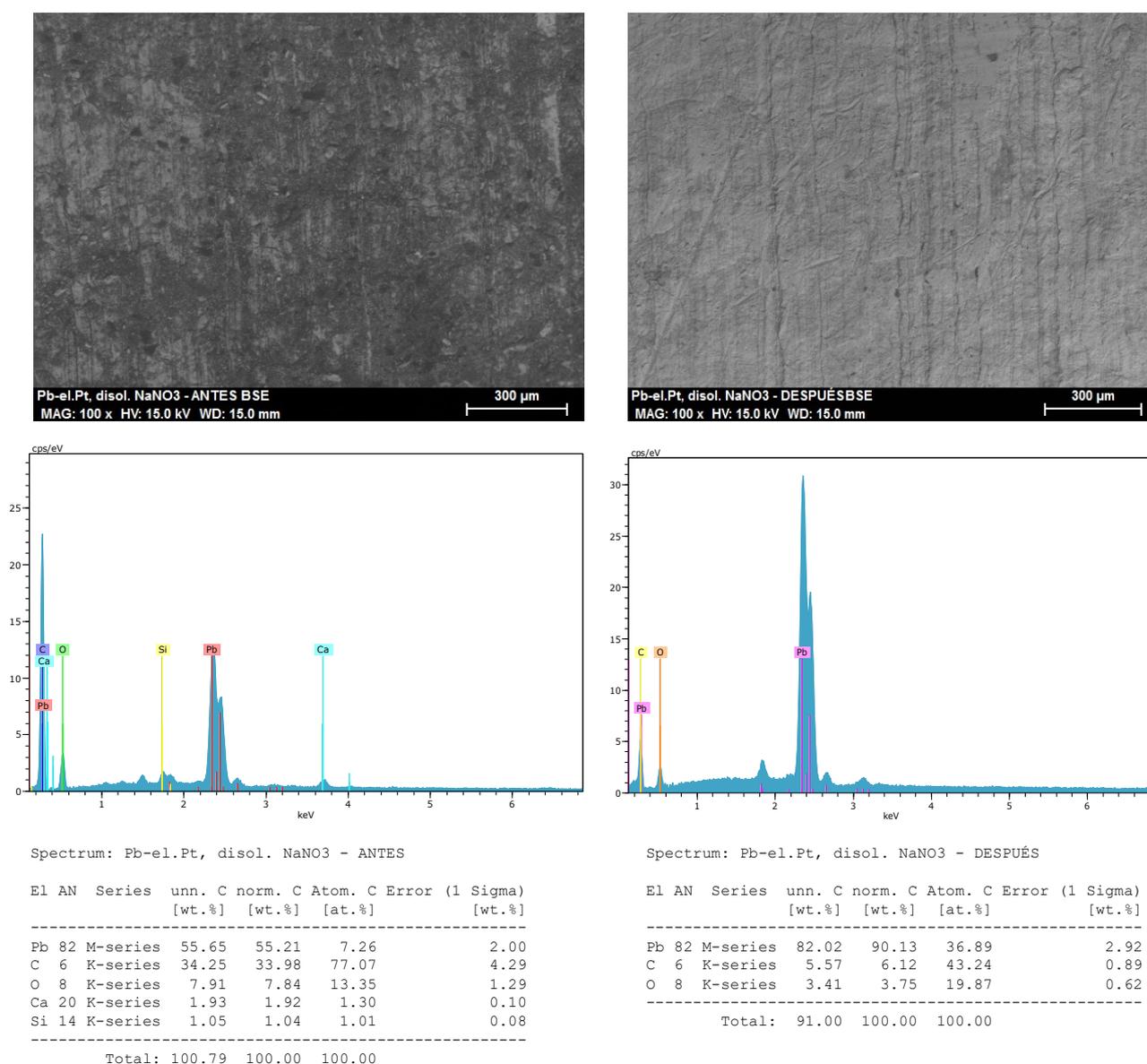


Figura 4.34. Micrografías y EDX de la chapa de plomo antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento (ensayo 1)

➤ **Ensayo 2: con Na_2SO_4 al 10% y contraelectrodo de Pt**

Al someter la muestra a una electrólisis con Na_2SO_4 al 10% se detectó que la reacción comenzó a tener lugar a los 4,9 V. Al aumentar la diferencia de potencia hasta unos 7,8 V la velocidad de limpieza aumenta bastante.

Si se juega también aumentando los caudales de suministro y extracción de electrolito, la disolución se renueva más rápidamente y los resultados son de mayor calidad y se obtienen antes (figura 4.35).



Figura 4.35. Chapa de plomo electrolizada parcialmente con Na_2SO_4 y electrodo de Pt

En los análisis EDX de la figura 4.36, se observa cómo el porcentaje másico normalizado de plomo aumenta aproximadamente en un 13% tras la aplicación del tratamiento. En este caso sabemos a ciencia cierta que ha tenido que haber reducción de Pb^{2+} o Pb^{4+} , puesto que la muestra inicial solamente presentaba una pequeña impureza de sodio, presente en un 1,95%.

FABRICACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE UN SISTEMA PARA LIMPIEZA SUPERFICIAL DE METALES POR ELECTRÓLISIS: PLECO

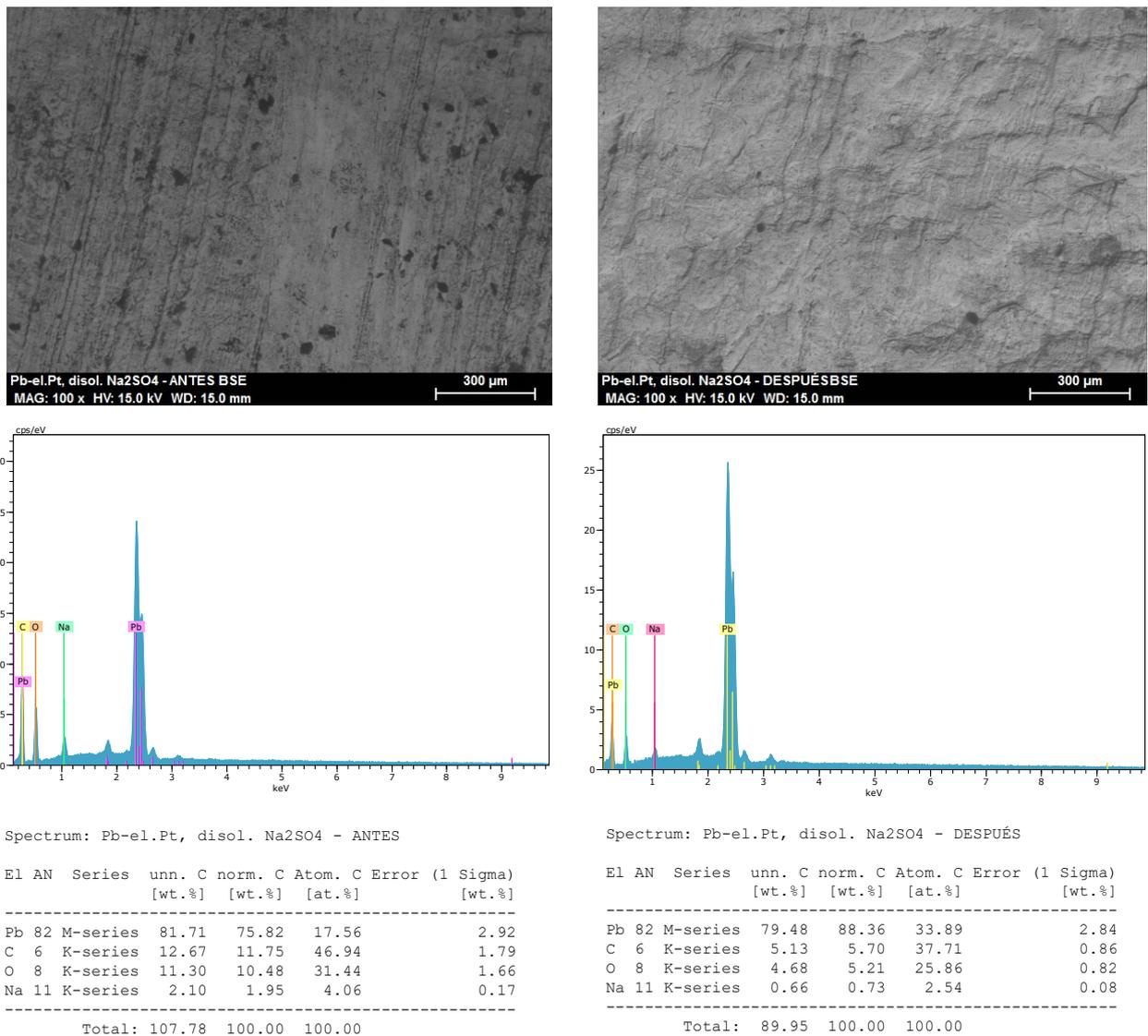


Figura 4.36. Micrografías y EDX de la chapa de plomo antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento (ensayo 2)

➤ **Ensayo 3: con NaNO_3 al 1% y contraelectrodo de Au**

Con esta combinación de electrolito y contraelectrodo, no se obtuvo una limpieza visible del objeto a ningún voltaje, a pesar de haber prolongado extensamente la aplicación del sistema Pleco (figura 4.37).



Figura 4.37. Chapa de plomo electrolizada parcialmente con NaNO_3 y electrodo de Au

El análisis de energías dispersivas de RX (figura 4.38) no aporta diferencias entre el antes y el después del tratamiento de limpieza con el lápiz. De los resultados se desprende que esta combinación de electrodo con el electrolito de nitrato de sodio no se consigue llevar al Pb a su estado elemental.

FABRICACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE UN SISTEMA PARA LIMPIEZA SUPERFICIAL DE METALES POR ELECTRÓLISIS: PLECO

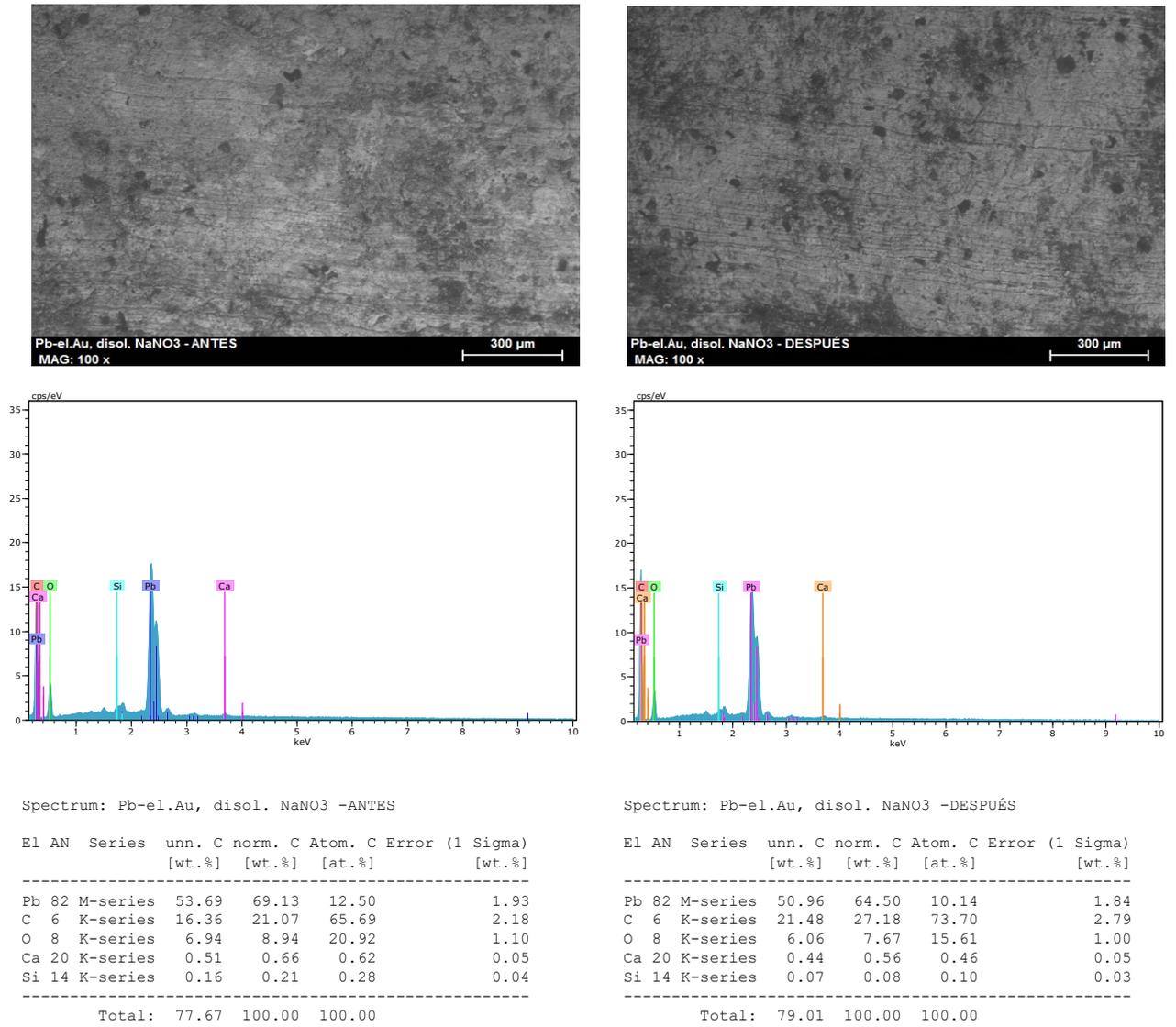


Figura 4.38. Micrografías y EDX de la chapa de plomo antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento (ensayo 3)

➤ **Ensayo 4: con Na_2SO_4 al 10% y contraelectrodo de Au**

En este ensayo se comenzó a observar resultados a partir de una diferencia de potencial de 6 V. Si bien, la limpieza resultó lenta y poco satisfactoria, pues como se puede observar en la imagen, quedaron regiones oscurecidas que no se pudieron limpiar (figura 4.39).

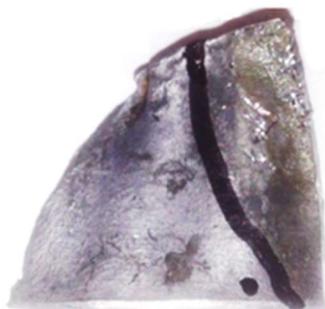


Figura 4.39. Chapa de plomo electrolizada parcialmente con Na_2SO_4 y electrodo de Au

En la figura 4.40 se comprueba que la proporción de plomo aumenta de un 67,62% a un 90%, lo cual indica que la combinación de electrolito y contraelectrodo empleada funciona adecuadamente, contrariamente a la sensación percibida durante la realización del ensayo. Se observa también que el tratamiento sirvió para eliminar las impurezas de calcio que presentaba la muestra inicial.

FABRICACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE UN SISTEMA PARA LIMPIEZA SUPERFICIAL DE METALES
POR ELECTRÓLISIS: PLECO

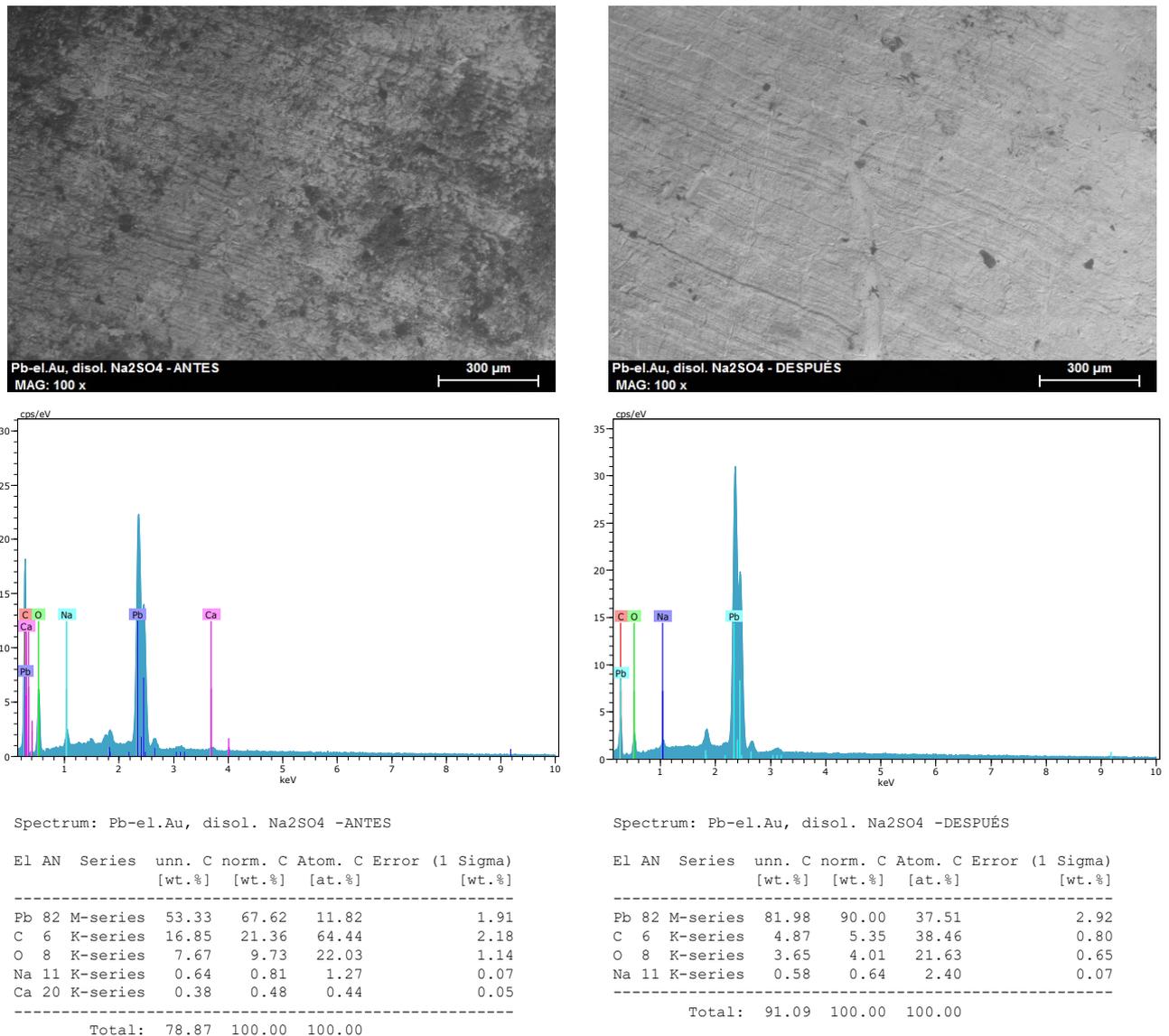


Figura 4.40. Micrografías y EDX de la chapa de plomo antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento (ensayo 4)

➤ **Ensayo 5: con NaNO₃ al 1% y contraelectrodo de Ag**

Con este electrolito el ensayo dio peores resultados que al emplear un contraelectrodo de oro: no se observó ningún tipo de reacción independientemente de la diferencia de potencial aplicada y del tiempo de exposición (figura 4.41).



Figura 4.41. Chapa de plomo electrolizada parcialmente con NaNO₃ y electrodo de Ag

Por lo general, las conclusiones que se sacan previamente al microanálisis EDX, indican que el nitrato de sodio al 1% en masa no es la disolución más idónea para la limpieza del plomo empañado, al igual que ocurría en el ensayo 3. En ambos casos el electrolito no da buenos resultados independientemente del contraelectrodo utilizado.

Sin embargo, el análisis EDX (figura 4.42) indica que se ha eliminado gran parte del carbono (de un 28,89% a un 7,04%) presente en las sales de PbCO₃. Por otro lado, se observan depósitos de plata tras el tratamiento en un 7,6%, que solo puede provenir del electrodo auxiliar de Ag empleado, lo que indica que se ha degradado durante el proceso.

FABRICACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE UN SISTEMA PARA LIMPIEZA SUPERFICIAL DE METALES POR ELECTRÓLISIS: PLECO

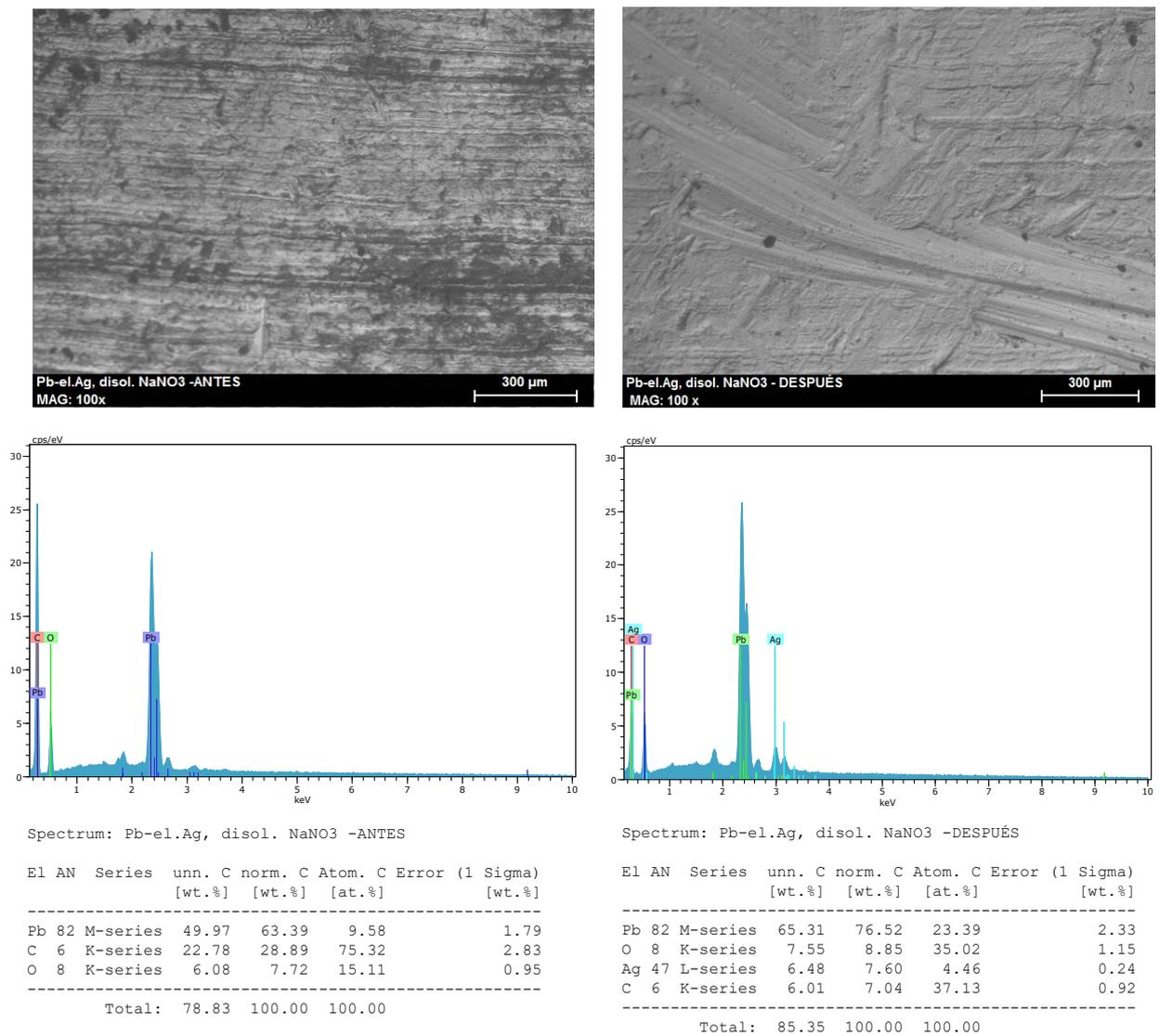


Figura 4.40. Micrografías y EDX de la chapa de plomo antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento (ensayo 5)

➤ **Ensayo 6: con Na_2SO_4 al 10% y contraelectrodo de Ag**

En este caso, se empezó a observar resultados a partir de los 8,5 V de voltaje. El proceso resultó lento, pero los resultados son satisfactorios (figura 4.41).



Figura 4.41. Chapa de plomo electrolizada parcialmente con Na_2SO_4 y electrodo de Ag

En la figura 4.42 se puede observar cómo disminuye el porcentaje en carbono de un 8,87% a un 3,74%, mientras que el porcentaje relativo de plomo aumenta.

Observando los porcentajes de sodio, se podría pensar que durante el tratamiento se han acumulado sales de sodio en la superficie de la muestra, pues el porcentaje de Na pasa de un 1,81% a un 2,56%. Otro motivo que podría explicar el mayor porcentaje de sodio es que la muestra no sea homogénea, lo cual influiría en la composición, ya que los análisis del plomo tratado y sin tratar no se han hecho en la misma zona de la muestra.

FABRICACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE UN SISTEMA PARA LIMPIEZA SUPERFICIAL DE METALES POR ELECTRÓLISIS: PLECO

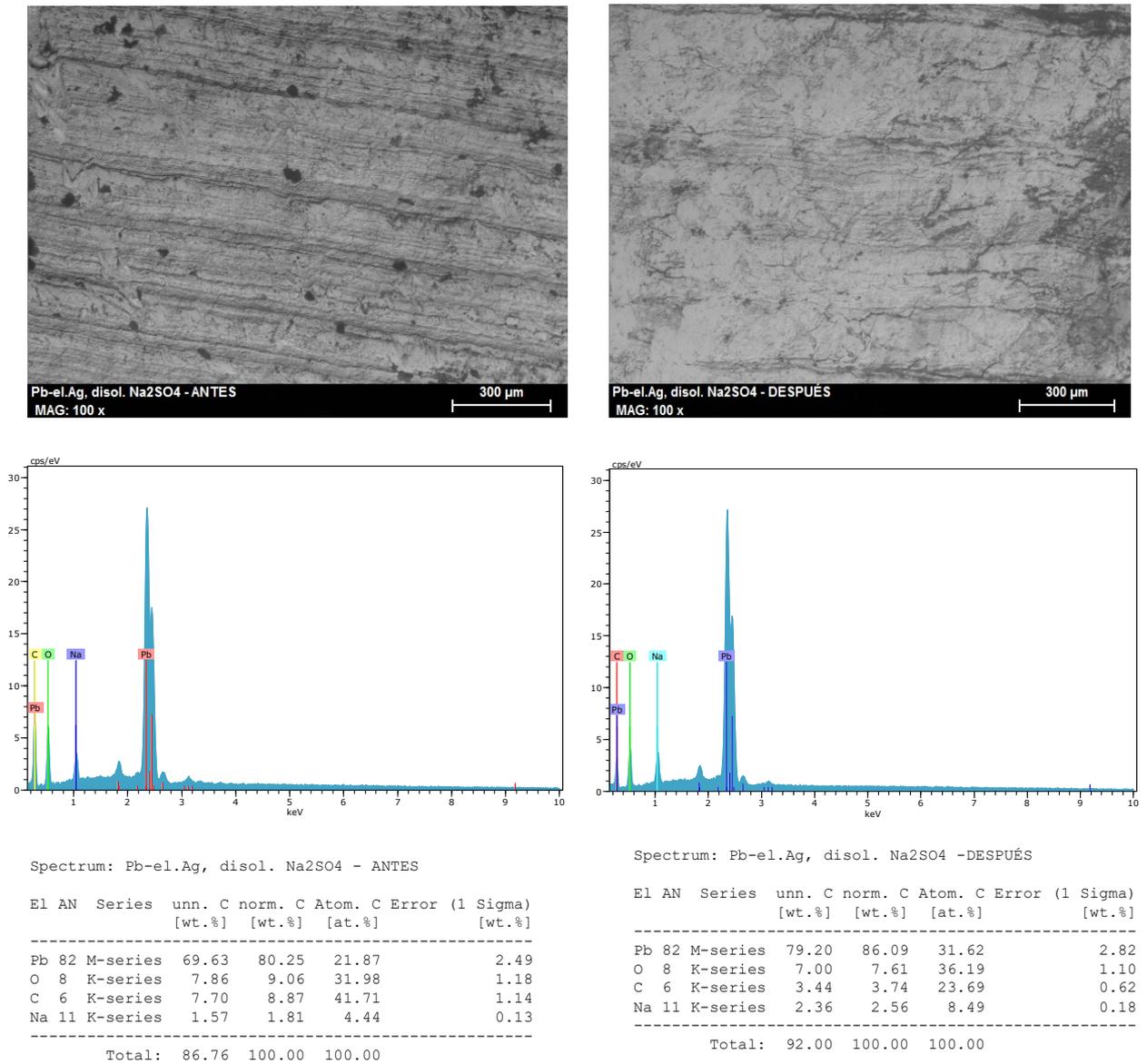


Figura 4.42. Micrografías y EDX de la chapa de plomo antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento (ensayo 6)

5. Conclusiones

El cumplimiento riguroso del plan de trabajo esbozado inicialmente ha hecho posible la consecución de los objetivos planteados. Los frutos de este proyecto son los siguientes:

1. Se ha construido un pincel electroquímico Pleco desde cero, fabricando incluso algunas de las piezas (concretamente las piezas en resina) y optimizándolo al diseñar un tubo termo-retráctil extraíble.
2. Se ha descrito un protocolo de trabajo detallado (desde la construcción del dispositivo hasta su puesta en funcionamiento) que ha sido resumido para crear un manual de manejo (ver Anexo I).
3. Se ha puesto a prueba el dispositivo desempañando muestras de plata, objetivo original del pincel electrolítico, obteniendo resultados altamente satisfactorios que han servido para confirmar el correcto funcionamiento de Pleco y dar luz verde a nuevos ensayos en distintos metales.
4. Se han realizado ensayos en muestras de cobre con resultados positivos, consiguiendo eliminar casi por completo los oxicluros de cobre que presentaba la muestra.
5. Se han llevado a cabo ensayos en una muestra de plomo, obteniendo resultados visualmente muy satisfactorios en la mayoría de los ensayos, avalados por los espectrogramas EDX, a excepción de la combinación de electrodo de plata y disolución de nitrato sódico donde se obtuvieron resultados no concluyentes, con unos análisis EDX que sugerían una ligera disminución del porcentaje de plomo tras el tratamiento electrolítico.

ANEXO I

MANUAL DE USUARIO DEL SISTEMA PLECO

1. Preparación del electrolito

El electrolito es una solución al 1% en peso de nitrato de sodio tamponada a un pH ~ 4.75.

MATERIALES (para un litro de solución)

- Matraz aforado de 1 L y agua destilada
- 10 g de Nitrato de Sodio
- 13,6 mg de acetato de sodio trihidratado
- 0.1mL de Ácido Acético 1M
- Balanza de laboratorio
- pH - metro y conductivímetro

PREPARACIÓN

- a. Disolución al 1% (wt) de nitrato de sodio (1% en masa): pesar 10 g de nitrato de sodio y mezclar con agua destilada.
- b. Preparar la cantidad necesaria para un tapón de $10^{-4}M$ de acetato de sodio añadido a la solución. Para ello:
 - Pesar 13,6 mg de acetato de sodio trihidratado, con una balanza de laboratorio, y añadir a la solución.
- c. Añadir 0,1 mL de una disolución 1 M de ácido acético en la solución y mezclar.
- d. Aforar con agua destilada en matraz de 1L.
- e. Verificar la solución con un pH - metro y un conductivímetro, previamente calibrados: el pH debe estar en torno a 4,75 (+/- 0,51) y la conductividad en torno a 11,6 mS/cm (+/- 0,5).

2. Formación de almohadillas para la punta

MATERIALES

- Esponja Microporosa 125x85x35mm

- 1 tijeras
- Agua Destilada

PREPARACIÓN

1. Preparar la esponja microporosa (idealmente Aion® 125x85x35mm o similar).
2. Enjuagar la esponja para eliminar cualquier sustancia tóxica atrapada durante su almacenamiento:
 - La esponja se debe enjuagar cinco veces en baños renovados de agua destilada. Cada esponja microporosa se presiona regularmente durante 5 minutos para extraer el máximo de sustancias extrañas. Entre cada paso la espuma se lava y se enjuaga de nuevo bajo el chorro de agua destilada.
 - Un control del pH del agua destilada antes/después del enjuagado, controla el buen enjuague de la esponja.
3. Una vez que se ha enjuagado la esponja, esta se debe mantener seca para prevenir el crecimiento de moho.
4. Cortar la esponja en trozos pequeños:
 - Humedecer la esponja con agua destilada.
 - Cortar con unas tijeras una tira 12-15 mm de espesor sobre la anchura de la esponja, como muestra la imagen
 - Recortar esta tira para formar una estructura cilíndrica con unas dimensiones de aproximadamente 12x12x35mm.
 - Por último, cortar en dos partes iguales para obtener unas dimensiones de 12x12x17mm que servirán para la conformación de tapones.

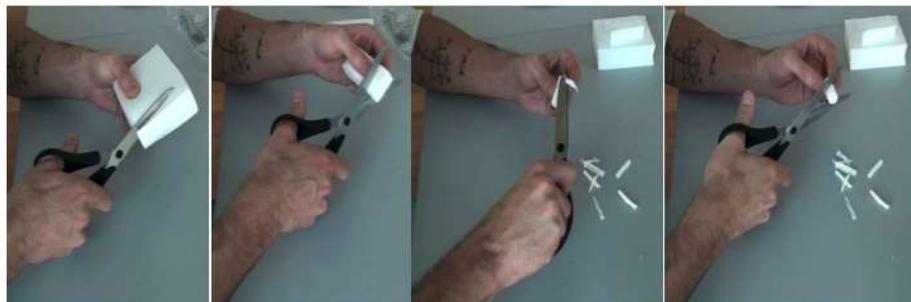


Figura 1. Fabricación de tapones para la punta [15]

5. Formar un tapón:

- Tomar un trozo de esponja y si no está húmeda, sumergirla en agua destilada.
- Cortar con unas tijeras para crear un cilindro de unos 10 mm de diámetro aproximadamente y crear un redondeo a una altura de aproximadamente un tercio de la longitud total.
- Hacer una ranura en la parte plana del otro extremo del cilindro para la inserción de los electrodos. Para ello, hacer dos incisiones con una profundidad de 2 mm y aproximadamente 2 mm de separación, en el medio de la superficie plana.



Figura 2. Esponja cortada de PVA (Acetato de Polivinilo)

6. Insertar la almohadilla humedecida en la boquilla comprimiendo ligeramente para permitir su inserción.

3. Conexiones eléctricas: tratamiento catódico

El proceso de limpieza con Pleco es llevado a cabo usando un generador de corriente a un potencial constante, el cual usualmente se corresponde con máximos

de reducción. Para el proceso de reducción se emplea una varilla de platino como ánodo y una de carbón como electrodo de referencia.

Cuando un metal es catódicamente polarizado, las especies químicas responsables del empañado (AgCl y/o Ag_2S) son reducidas a plata elemental. [1]

Según Degriigny y col. 2016 [16], usando Pleco concluyen que la corriente sufre menores fluctuaciones y que se obtiene la máxima reducción de los picos a potenciales más negativos con respecto a otros ensayos realizados. Concretamente a -0.6 V /carbón vítreo para la reacción de $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}$ y de -1.75V /carbón vítreo para la transformación $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$.

MATERIALES

- Fuente de alimentación y multímetro
- Pleco
- Cables de laboratorio, pinza de cocodrilo y papel de aluminio

MONTAJE TRATAMIENTO CATÓDICO

1. Ponga todos los materiales en su espacio de trabajo.
2. Conecte el cable de alimentación de la fuente de alimentación.
3. Conecte el cable de alimentación del multímetro.
4. Conectar el electrodo de trabajo y el contra-electrodo:
 - a. Conecte el conector tipo banana conectado al contra-electrodo del Pleco (color rojo) en el terminal positivo del generador de corriente.
 - b. Conecte un cable de laboratorio al terminal negativo del generador de corriente. El otro extremo está conectado al objeto que se desea tratar usando una pinza de cocodrilo con papel de aluminio plegado para evitar daños mecánicos sobre el objeto tratado.

A tener en cuenta: Si no es posible fijar la pinza de cocodrilo al objeto, se puede poner una tira de papel de aluminio entre los elementos metálicos o adherirlos a la superficie del metal con una cinta adhesiva. Primero desengrase la superficie del metal con etanol y no use la cinta adhesiva sobre un área previamente tratada para no dejar ninguna marca.

5. Conectar el sistema de control de potencial del multímetro:

- Conecte el conector tipo banana conectado al electrodo de referencia de Pleco (color negro) en el terminal COM o REF del multímetro.
- Conecte un extremo del cable eléctrico de laboratorio en el terminal V del multímetro. Conectar el otro extremo al objeto que está siendo tratado usando una pinza de cocodrilo. Estas conexiones le permiten monitorizar el potencial del objeto que está siendo tratado por comparación con el electrodo de referencia.



Figura 3. Conexiones eléctricas para el tratamiento catódico

4. Conexiones hidráulicas

Conectar bombas según esquema. Es recomendable que la línea 4 se recoja en otro depósito aparte, independiente de la botella de suministro.

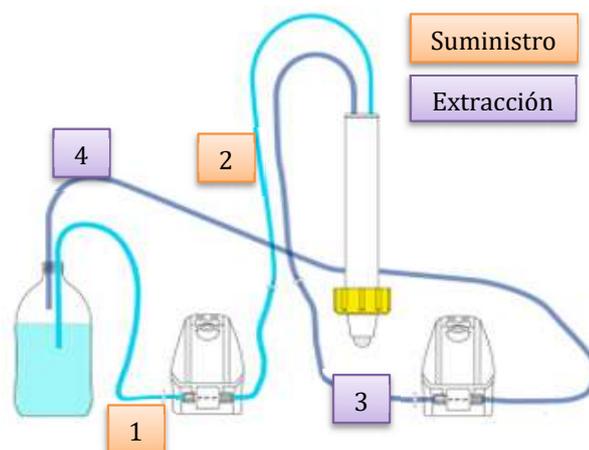


Figura 4. Esquema del circuito hidráulico con recirculación [16]

CEBADO DE LAS BOMBAS

1. Una vez que el sistema está cebado, es esencial equilibrar el suministro y la extracción de electrolito para que la esponja se encuentre totalmente impregnada y no gotee.
 - i. Fijar el suministro de entrada a una velocidad en torno al 15%
 - ii. Fijar una velocidad de extracción inicialmente entre el 24-30%
 - iii. Cuando se observa que deja de gotear la punta bajar la velocidad de extracción hasta el punto máximo en el que se consiga mantener la condición de no goteo.

El estado de equilibrio se alcanza fijándose detenidamente en el color azulado de la esponja situada en la boquilla que debe estar húmeda pero no goteando. Cuando se alcanza el estado adecuado la esponja se verá de un tono azul claro y conforme empieza a tomar más humedad se irá oscureciendo.

Es fundamental el control del caudal de extracción para mantener el estado de equilibrio por lo que debe ir ajustándose en función del grado de humedad de la boquilla (generalmente sólo fluctuará en un punto porcentual). Generalmente, se alcanza un estado de equilibrio adecuado ajustando la bomba de suministro al 20% y la bomba de extracción al 40%, aunque estos valores son orientativos ya que dependerán del tipo de bombas empleadas.

5. Manejo de Pleco

Pleco se usa en modo dinámico, es decir, moviéndolo intermitentemente sobre la superficie de metal manteniéndolo en cada zona hasta que se completa el proceso de reducción.

1. Poner en funcionamiento fuente de alimentación, multímetro y bombas peristálticas (tal y como se ha descrito en los apartados 3 y 4).
2. Conectar las dos pinzas de cocodrilo a la pieza que se quiera limpiar. Si no es posible se puede colocar un trozo de papel de aluminio pegado con cinta en alguna zona cercana.
3. La muestra a tratar debe ir previamente limpiada con etanol para quitar restos de grasa.
4. Ajustar en un rango entre 4-6 V en la fuente de alimentación.
5. Acercar la zona a limpiar a la punta de esponja de la boquilla de Pleco y mantener unos segundos.
6. Ajustar el potencial si el proceso de reducción se observa que ocurre lentamente. El potencial para reducir adecuadamente el deslustre de plata (AgCl y / o Ag_2S) para un primer ensayo se tomó a -0.6 V /carbón vítreo para la reacción de $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}$ y a un valor de -1.75 V /carbón vítreo para la transformación $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$.

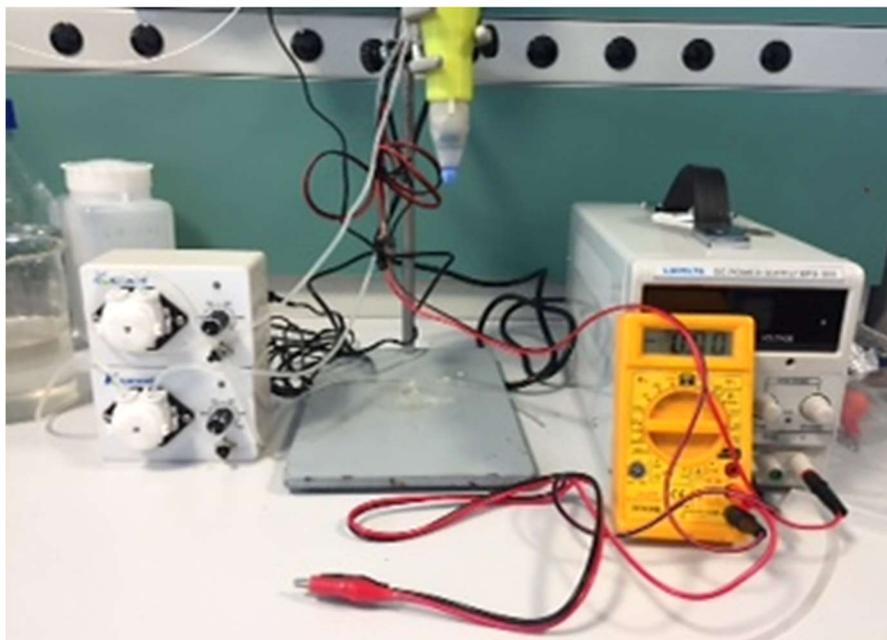
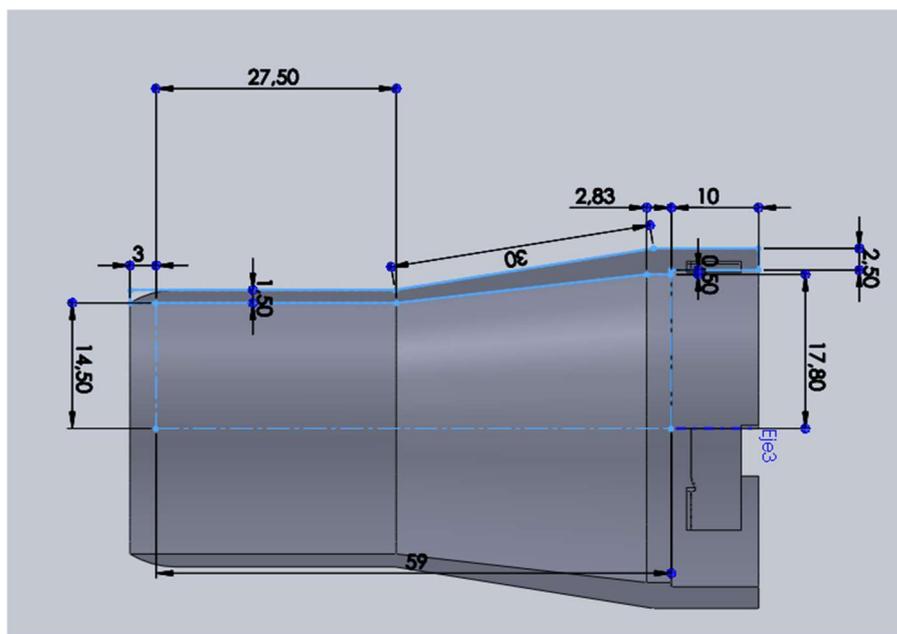


Figura 5. Sistema completamente montado: conexiones hidráulicas con las bombas, Lápiz Pleco y disolución de electrolito.

ANEXO II

DISEÑO PARA LA MEJORA DE LA CARCASA EXTERIOR DE PLECO



La carcasa de protección que se muestra en la imagen fue diseñada en Solidworks y fabricada en material ABSplus (P430) con la impresora 3D Dimensionbst 1200es. Esta pieza sustituye al tubo termo-retráctil del diseño original, con la ventaja de que se puede quitar y poner, permitiendo un desensamble más sencillo del dispositivo.

Las dimensiones se muestran en la figura de abajo en milímetros.

6. Referencias

1. Degriigny, C. (2010). Use of electrochemical techniques for the conservation of metal artefacts: a review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(3), 353. DOI: 10.1007/s10008-009-0896-0
2. Degriigny, C., Guibert, G., Ramseyer, S., Rapp, G., Tarchini, A. (2009) Use of Ecorr vs time plots for the qualitative analysis of metallic elements from scientific and technical objects: The SPAMT Test project. *J Solid State Electrochem.* doi:10.1007/s10008-0090890-6
3. Costa, V. (2007). Identification of copper alloys constituting cultural artefacts using electrochemical techniques. In: Degriigny C, Van Langh R, Ankersmit B, Joosten I (ed) METAL07. Proceedings of the ICOM-CC Metal WG interim meeting, Rijksmuseum, Amsterdam 3, pp 22–25.
4. MacLeod, ID. (2002). In-situ corrosion measurements and managing shipwreck sites. In: Ruppe CV, Barstad JF (eds) International handbook of underwater archaeology. Plenum, New York, pp 697–714.
5. Guilminot, E. (2000) Action d'un inhibiteur de corrosion du fer en milieu eapolyethylene glycol (PEG) 400 lors des traitements des objets archéologiques composites de bois gorgés d'eau/fer". Thèse de docteur de l'INPG, Grenoble, 170 p
6. Degriigny, C. (1990) Mise au point d'un traitement cathodique de stabilisation de pièces en alliages d'aluminium dégradées par corrosion en milieu aqueux, thèse de docteur-ingénieur de l'université de Paris VI, p. 169
7. Degriigny, C. (1993) La mise au point d'un traitement cathodique de stabilisation de vestiges aéronautiques immergés en alliages d'aluminium. In: Grattan D (ed) Actes du colloque Sauvegarder le XXème siècle: la

- conservation des matériaux modernes. Institut de Conservation du Canada, Ottawa, pp 373–380
8. Lacoudre, N., Degriigny, C. (1999) Les techniques électrolytiques. In: Meyer-Roudet H (ed) A la recherche du métal perdu—Les nouvelles technologies dans la restauration des métaux archéologiques. Errance, Paris, pp 114–127
 9. España Guisalphe, T., Montiel Leguey, V., López Segura, M., & Aldaz Riera, A. (1985). Limpieza y restauración electroquímica de objetos arqueológicos metálicos. *Lucentum, IV (1985); pp. 185-190.*
 10. Degriigny, C. (2010). Use of Electrochemical Techniques for the Conservation of Metal Artefacts: A Review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(3): 353–61.
 11. Angelucci, S. (1978): «Pitting corrosion in Cu and alloys: comparative treatment tests», *Studies in Conservation*, 23, 147156.
 12. Barrio, J., Cano, E., Arroyo, M., Pardo, A.I., y Chamón J (2005). Investigación sobre el proceso de estabilización y limpieza por reducción potencioestática de un plomo epigráfico romano. Laboratorio. Dpto. de Prehistoria y Arqueología. UAM. Madrid.
 13. España Guisalphe, T., Montiel Leguey, V., López Segura, M., & Aldaz Riera, A. (1985). Limpieza y restauración electroquímica de objetos arqueológicos metálicos. *Lucentum, IV (1985); pp. 185-190.*
 14. Jose Luddey Marulanda, A. (2006). *Scientia et Technica* Año XII, No 31. UTP
 15. Página web original de Pleco: <http://www.fablab-neuch.ch/pleco/plus.php?id=1>

16. Degriigny, C., Jeanneret, R., Witschard, D., Baudin, C., Bussy, G., Carrel, H. (2016) A new electrolytic pencil for the local cleaning of silver tarnish, *Studies in Conservation*, 61:3, 162-173, DOI: 10.1179/2047058415Y.0000000015
17. Jeanneret, R., Bussy, G., Degriigny, C., Baudin, C., & Carrel, H. (2014). When rapid prototyping meets electrochemistry. *The PLECO: an electrolytic pencil for the localised cleaning of tarnished silver & gilded silver, WAAC News*, 36, 37-40.
18. García, E., Uruchurtu, J., & Genescá, J. (1995). Respuesta electroquímica del cobre durante el fenómeno de corrosión por picaduras en soluciones con iones cloruro. *Revista de Metalurgia*, 31(6), 361-367.
<https://doi.org/10.3989/revmetalm.1995.v31.i6.935>
19. Julve, E. (2006). Un fenómeno corrosivo deseable: la atractiva pátina verde de los edificios nórdicos y centroeuropeos. En *Anales de la Real Sociedad Española de Química* (No. da época, pp. 68-72).
20. Serrano, A. (2008). Restauración de sellos de plomo y sus ataduras del archivo municipal de Toledo. *pp. 302-310*