

Un fenómeno corrosivo deseable: la atractiva pátina verde de los edificios nórdicos y centroeuropeos

Resumen: La pátina verde o verde azulada que recubre una gran parte de tejados de edificios y de monumentos de las ciudades nórdicas y centro europeas es en realidad un recubrimiento producido por la corrosión natural, existente en el ambiente de esas ciudades, sobre superficies de cobre. Con objeto de crear artificialmente esa pátina considerada atractiva sobre objetos de cobre o de latón se han propuesto una serie de procedimientos químicos y electroquímicos. En el presente trabajo se exponen todos estos procedimientos, examinando cada método y las disoluciones empleadas en cada caso, al propio tiempo que la misión de sus componentes químicos y las condiciones de trabajo.

Introducción: Formación natural de la pátina

Es curioso que un fenómeno tan indeseable como es la corrosión natural del cobre, produzca sobre la superficie de este metal una pátina tan decorativa y deseable como la que hermosea los tejados de los edificios de una gran parte de edificios antiguos del norte y del centro de Europa (Figuras 1–3). La pátina verde azulada natural sobre la superficie del metal cobre o sus aleaciones (como latón), se forma por la acción de los agentes químicos presentes en la atmósfera. Se cree que esa pátina está constituida por malaquita verde, es decir, por hidroxido-carbonato de cobre, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, y por el derivado azulado de composición estequiométrica: $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. De hecho, sobre todo en una atmósfera industrial y en una atmósfera marina, los compuestos que se hallan sobre esa superficie son el sulfato de cobre azul y el hidroxido-cloruro de cobre, de composición similar a la de la atacamita natural: $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ o bien $3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. En la atmósfera marina, este último com-



Enrique Julve

puesto prevalece, mientras que en una atmósfera industrial y urbana, al contener el aire dióxido de azufre—especialmente en la actualidad— se producirá sulfato e hidroxido-sulfato.^[1]

El primer paso para la formación de la pátina natural sobre el cobre va a ser la oxidación del cobre dando lugar a cobre(I): Cu_2O . En el lugar donde existe algún compuesto gaseoso de azufre (dióxido de azufre, trióxido de azufre o sulfuro de

hidrógeno), el óxido de cobre(I) se transforma en sulfuro de cobre(II), que puede oxidarse a hidroxido-sulfato de cobre(II), es decir, sulfato básico de cobre. La formación intermedia de sulfuro de cobre se puede reconocer, además de en estudios cinéticos, en la coloración negruzca que adquieren los tejados, constituidos por planchas de cobre, de los edificios situados en atmósferas industriales durante tiempos de exposición breves. Esta coloración negruzca se transforma lenta y progresivamente en una tonalidad cada vez más verdosa.

En una atmósfera rica en dióxido de azufre, el óxido de cobre precedentemente indicado se puede convertir directamente en sulfato básico de cobre, especialmente cuando la humedad del aire supera el 75 %. El sulfato primario que se forma es "lavado" luego por los agentes atmosféricos, hidrolizándose a sulfato básico de cobre, menos soluble—y, por tanto, más estable— que el sulfato anhidro. En las condiciones precedentemente indicadas se formará siempre sulfato de cobre y nunca sulfito, ya que el mismo metal cobre y sus sales aceleran catalíticamente la transformación del sulfito en sulfato. En tales circunstancias, el contenido de dióxido de carbono en el aire no parece que ejerza ninguna influencia notable en la formación de la pátina. El sulfato básico que se forma en las ciudades atmosféricas posee una composición muy próxima a la de la brocantita natural: $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.

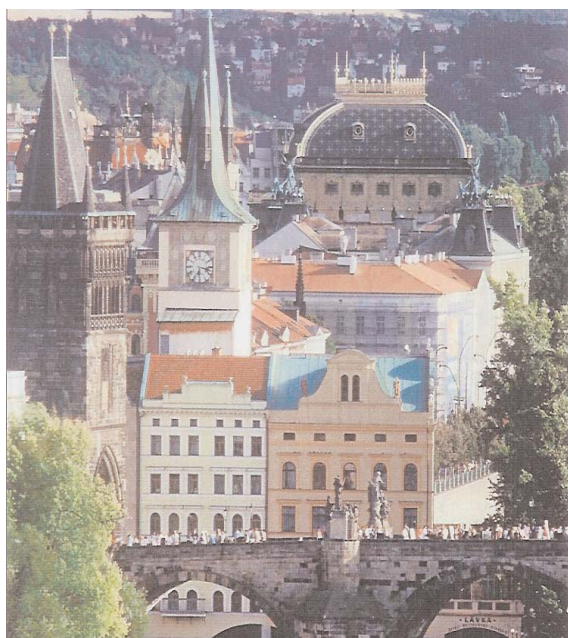


Figura 1. Palacio de Belvedere (Praga), donde se pueden observar los tonos verde-azulados de la pátina que recubre las cúpulas de los edificios, propia de un clima continental europeo.

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Barcelona,
08193 Bellaterra (Cerdanyola del Vallès).
C-e: secreaipet@hotmail.com

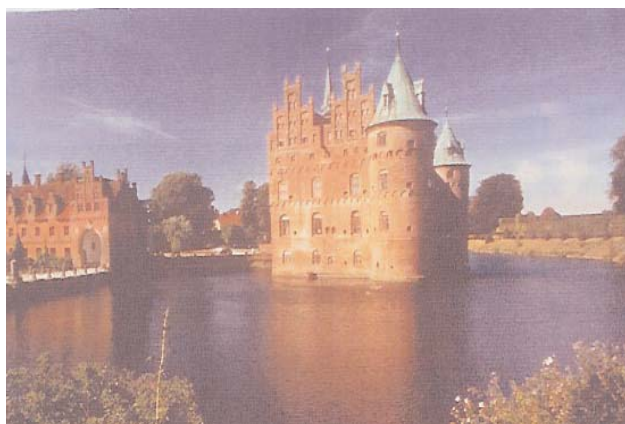


Figura 2. Castillo de Kronborg (Copenhague), con los tejados de sus torres recubiertos con una pátina verde-azulada propia del clima báltico.

Un fenómeno corrosivo deseable



Figura 3. Palacio de Estocolmo y jardines, donde puede observarse los distintos tonos de pátina en los tejados y en las esculturas, propios del clima nórdico.

Por otra parte, hay que indicar que el denominado "verde-cobre" no tiene nada que ver con la pátina verde natural del cobre o de sus aleaciones, pues el "verde-cobre", también denominado "cardenillo", es en realidad un producto a base de acetato básico de cobre(II) (de fórmula aproximada: $\text{CuO} \cdot 2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), que se obtiene artificialmente, originado por la acción, en el aire, del ácido acético u otro ácido orgánico sobre el metal cobre, siendo sumamente tóxico.^[1]

Tampoco hay que confundir este "cardenillo" con el denominado "verdín" (carbonato de cobre), que se forma en las vasijas sucias de cobre al cabo de cierto tiempo, también venenoso.

Reproducción artificial de la pátina

Industrialmente, se han propuesto diversos procedimientos para obtener de modo artificial la coloración verdosa propia de la pátina natural verde-azulada precedentemente indicada.

Los más empleados han sido los siguientes: (a) el método directo del manchado (tamponado), (b) el método del rociado, (c) el método de inmersión, (d) el método del pincel o brocha y (e) el patinado electrolítico.

Vamos a describir seguidamente cada uno de estos procedimientos, haciendo mención antes, sin embargo, a la preparación previa de la superficie de cobre o de latón en la que se desea provocar esa pátina verde-azulada.

Preparación de la superficie de cobre o latón

Antes del ataque corrosivo para producir la pátina verde es menester **desengrasar** y **decapar** convenientemente la superficie del objeto de cobre o latón donde se desea obtenerla, con objeto de separar de ella cualquier resto de grasa o impureza procedente de su mecanización o cualquier tipo de película de óxido natural que esté presente.

El **desengrase** se puede realizar frotando esa superficie con una brocha o trapo impregnado con una disolución conteniendo un agente tensioactivo de tipo corriente.

El **decapado** se puede realizar mediante un ácido mineral (ácido clorhídrico o ácido sulfúrico) diluido, que ataque ligeramente la superficie del objeto de cobre o latón, sin que afecte a la microestructura del metal.

Una vez realizada esta preparación, la superficie limpia del objeto de cobre o latón se tratará con el método más idóneo

de entre los precedentemente indicados para conseguir la pátina verde-azulada deseada.

Método directo del manchado (tamponado)

Hasta la Segunda Guerra Mundial, para obtener la pátina mencionada o semejante se utilizaba el procedimiento denominado "del manchado (tamponado)", aplicando sobre la superficie del objeto la disolución de "patinado" mediante tampón o similar, varias veces de modo sucesivo.

Hoy en día esta técnica es poco empleada industrialmente, debido a que es lenta y costosa —pues utiliza mano de obra— y a que no es idónea para formar pátinas de un cierto espesor, pues al aumentar éste, la pátina se suele exfoliar y se desprende fácilmente del objeto tratado.

Sin embargo, esta técnica todavía se usa hoy en día en la obtención de la llamada pátina "noble", en frío. Se aplica primero sobre el objeto a tratar una disolución de sulfato de cobre(II) conteniendo en suspensión azufre coloidal, para lograr un fondo negro. Se deja secar y luego se aplica, para conseguir la pátina de color verde, alguna de las siguientes disoluciones:^[1]

- 1) Oxalato potásico monohidratado 4 g/l
Cloruro amónico 8 g/l
Cloruro sódico 8 g/l
Ácido acético conc. 50 cm³/l

Con esta disolución se obtiene una pátina de color verde claro.

- 2) Nitrato de cobre(II) 82 g/l
Cloruro sódico 48 g/l
Cloruro amónico 12 g/l
Bitartrato potásico 12 g/l
Ácido acético 65 cm³/l

Con esta disolución se obtiene una pátina de color verde claro.

- 3) Acetato de cobre(II) 12 g/l
Carbonato amónico 32 g/l
Cloruro sódico 12 g/l
Bitartrato potásico 12 g/l
Ácido acético 98 cm³/l

Con esta disolución se obtiene una pátina de color verde-azulado.

- 4) Carbonato amónico 57 g/l
Cloruro amónico 26 g/l

Con esta disolución se obtiene una pátina de color verde-azulado.

Método del rociado

Este procedimiento, junto con el de inmersión, es el preferido actualmente en los talleres dedicados a la elaboración de la pátina verde-azulada sobre objetos de cobre o latón. La aplicación de esta técnica del rociado se puede realizar tanto para piezas muy pequeñas como para piezas muy grandes. Mientras que para el primer caso esta técnica resulta ser competitiva con el método de inmersión, para el segundo caso constituye la única técnica empleable (junto con la técnica del tamponado).

En la aplicación del rociado y del tamponado no se debe trabajar con disoluciones demasiado concentradas, sea porque la técnica primeramente mencionada acelera antes "per se" la acción química de la disolución, sea porque, en general, cuanto más diluida esté la disolución más adherente resultará la película de pátina.

En la práctica de este método se puede emplear una disolución de nitrato de cobre, una disolución de cloruro o bien una disolución de sulfato. 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, siendo de menor aplicación en este método del rociado la utilización de las disoluciones "al sulfato", a pesar de que con ellas se obtiene una pátina muy semejante a la natural que recubre gran parte de tejados de edificios nórdicos y centroeuropeos.

Vamos a referirnos seguidamente a cada una de estas disoluciones.

Disolución al nitrato

Se suele emplear una disolución conteniendo gran cantidad de nitrato de cobre(II) en poca cantidad de agua (120 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en 50 cm^3 de agua), a la que se añade un tensioactivo corriente o bien un alcohol de bajo peso molecular. Después de la primera aplicación de esta disolución concentrada el estrato se colorea de verde-azulado, que luego pasa a verde-amarillento o a verde-marrón al ir aumentando de espesor. A este primer tratamiento le sigue otro con aplicación de una disolución alcalina (disolución diluida de hidróxido sódico o de carbonato sódico), pasando entonces la coloración del sustrato a verde-azulada y finalmente a azulada. Si entre uno y otro estrato se aplica una disolución de peróxido de hidrógeno se obtiene una pátina azulada pero con una tonalidad amarronada.

Se pueden usar también disoluciones acuosas conteniendo otros compuestos, además de nitrato de cobre(II), como las siguientes: [1-4]

- 1) Nitrato de cobre 30 g/l
Cloruro amónico 30 g/l
Cloruro cálcico 30 g/l
- 2) Nitrato de cobre 10 g/l
Cloruro de cobre 10 g/l
Sulfato de cinc 30 g/l
- 3) Nitrato de cobre 10 g/l
Cloruro de cobre 10 g/l
Sulfato de cinc 30 g/l
Cloruro potásico 26 g/l
Cloruro de mercurio(II) 15 g/l
- 4) Nitrato de cobre 20 g/l
Sulfato de cinc 30 g/l
Cloruro de mercurio(II) 30 g/l
- 5) Nitrato de cobre 20 g/l
Sulfato de cinc 30 g/l

Cloruro sódico 20 g/l
Cloruro de mercurio(II) 18 g/l

- 6) Nitrato de cobre 30 g/l
Sulfato aluminico-potásico dodecahidratado 12 g/l
Ácido acético 40 g/l
Trióxido de arsénico 7 g/l

En la utilización de las fórmulas 2, 3 y 4 hay que tener sumo cuidado, ya que uno de sus componentes es una sal de mercurio(II), venenosa. Lo mismo cabe decir de la fórmula 5, en que uno de sus componentes es el trióxido de arsénico, asimismo venenoso.

Cuando se desea obtener una pátina de color verde oscuro, denominado "verde Pompeya" se puede emplear la siguiente disolución acuosa:

Nitrato de cobre(II) 100 g
Cloruro amónico 100 g
Hidróxido amónico 400 cm^3
Ácido acético (6 %) 400 cm^3
Agua destilada 100 cm^3

El color verde deseado se obtiene más fácilmente empleando esta disolución en caliente (a una temperatura de 30–40°C).

Disolución al cloruro

Estas disoluciones suelen operar a temperatura alta: 70–80°C. Una de estas disoluciones posee la siguiente composición:[1]

Cloruro de cobre(II) 60 g/l
Cloruro de hierro(III) 37 g/l

Esta disolución requiere una temperatura de 80°C y permite obtener una pátina de color verde oscuro.

Otra disolución "al cloruro" posee la siguiente composición:

Cloruro amónico 200–250 g/l
Carbonato amónico 220–250 g/l

Disolución al sulfato

Con estas disoluciones del tipo sulfato se obtiene un recubrimiento (pátina) de aspecto agradable y, al propio tiempo, duradero, muy parecido a la pátina natural de los tejados de las iglesias y de buena parte de edificios y estatuas de los países nórdicos y centroeuropeos.

Una disolución de este tipo, típica, suele contener: sulfato de cobre(II), sulfato amónico y amoníaco en concentraciones altas, a tenor de la superficie a recubrir. Por ejemplo, para recubrir una superficie de 100 m^2 se suelen emplear 90 g de sulfato de cobre, 2 Kg de sulfato amónico, 4,5 cm^3 de amoníaco y 25 cm^3 de agua, totalizando un volumen de 30 cm^3 .

Método de inmersión

Este procedimiento suele ser más idóneo, en gran parte de los casos, que los dos procedimientos anteriores, aunque tiene sus limitaciones a tenor del tipo de objeto a tratar y de sus dimensiones. Mediante este procedimiento, por otra parte, se obtiene un color verde-azulado que se asemeja mucho más a la pátina "antigua" natural.

Un fenómeno corrosivo deseable

En la aplicación de este procedimiento adquiere una gran importancia, además de la exquisita limpieza previa, el tiempo de inmersión de los objetos en la disolución apropiada y, a la vez, el tiempo de secado al aire de esos objetos después de su inmersión. Es en esta segunda fase cuando el color, habitualmente verde oliva, se modifica y adquiere el color de pátina natural deseado. Muchas veces para conseguir el tono exacto, una vez se ha secado el objeto tratado por inmersión, se le somete a un tratamiento posterior oxidante con una disolución acuosa de clorato sódico (o bien con una disolución acuosa de permanganato potásico, como se hacía algún tiempo atrás).

Un ejemplo de este tratamiento por inmersión en una única fase nos lo ofrece la aplicación de la siguiente disolución acuosa:

Cloruro amónico 65 g/l
Acetato de cobre(II) 115 g/l

El objeto tratado con esta disolución se deja secar al aire sin ningún lavado posterior. Circunstancialmente puede someterse este objeto, después de ser tratado así, a una posterior inmersión en otra disolución oxidante. [1]

Un ejemplo de un tratamiento por inmersión en dos fases nos lo ofrece la aplicación de las siguientes disoluciones, una detrás de la otra:

a) Cloruro amónico 11 g/l
Sulfato de cobre(II) 12 g/l
Temperatura: 25 °C
Tiempo de tratamiento: 1–2 minutos

b) Cloruro sódico 6 g/l
Ácido acético (90 %) 6 cm³/l
Peróxido de hidrógeno (30%) 450 cm³/l
Temperatura: 65 °C
Tiempo de tratamiento: 1–3 minutos.

Después de un tratamiento en estas dos disoluciones, si no se ha logrado el tono deseado, el objeto puede pasar nuevamente por ellas. [1,5]

Otra disolución utilizada en el tratamiento por inmersión está constituida por los siguientes compuestos:

Sulfato de cobre(II) 4 g/l
Sulfato amónico 95 g/l
Amoníaco concentrado 1–2 cm³/l
Temperatura: 60 °C
Tiempo de tratamiento: 20–25 minutos

Después de tratar el objeto en esta disolución a la temperatura indicada y durante el tiempo especificado, se deja secar al aire y al cabo de un día, si no se ha conseguido la coloración verdoso-azulada deseada, se repite el tratamiento, siguiendo después una inmersión durante unos 20–25 minutos en agua hirviendo y un posterior secado lento al aire.

Otra disolución empleada para producir la pátina denominada "verde Tiffany" está constituida por los siguientes compuestos:

Sulfato de cobre(II) pentahidratado 60 g/l
Cloruro amónico 30–50 g/l
Cloruro sódico 30 g/l
Cloruro de cinc 8 g/l
Ácido acético (90%) 4 cm³/l

Glicerina 8 cm³/l
Temperatura: 25 °C

La adición de glicerina previene que el color verdoso formado sobre la superficie del objeto tratado se seque demasiado deprisa y se desvirtúe ese color.

En el tratamiento con esta disolución, el objeto se sumerge en esta disolución durante el tiempo necesario para obtener el tono de color deseado. Si el color no es uniforme, la inmersión se repetirá hasta conseguirlo, dejando secar el objeto entre cada una de las inmersiones.

Otra disolución conteniendo sulfato de cobre, empleada para obtener una pátina denominada "verde antiguo" está constituida por los siguientes compuestos: [5]

Sulfato de cobre(II) pentahidratado 30 g/l
Dicromato sodico dihidratado 90 g/l

Método del pincel o brocha

En esta técnica se emplean algunas de las disoluciones o empastes precedentemente citados, con concentraciones algo más altas y pastosas para su fácil aplicación, con pincel o brocha, a la superficie a tratar.

En la utilización de esta técnica se usan pinceles o brochas de nylon u otro material de parecida naturaleza que sea resistente al ataque de alguno de los líquidos de la disolución de "pátinado". El pincel o brocha no va empapado de esa disolución, sino solo humedecido, separando el exceso de líquido mediante un trapo. Cuanto más delgada sea la película de líquido que ha quedado sobre la superficie del objeto o pieza tratada y más uniforme sea el color, tanto mayor será la ulterior adherencia de la pátina. La disolución no debe estar en gran cantidad, por ejemplo en forma de gotas, durante un largo espacio de tiempo en contacto con la superficie a tratar, pues de lo contrario la adherencia queda comprometida y el color de la pátina desaparece de la superficie del metal. Cuando se tratan objetos de gran superficie es preciso tener cuidado a fin de evitar el citado inconveniente. En este caso es aconsejable la utilización de cepillos con gran superficie para la aplicación de la disolución de "patinado".

Una vez se ha aplicado esta disolución de "patinado", se la deja secar lentamente para que actúe uniformemente sobre la superficie del objeto de cobre. Para aplicar una nueva capa de disolución de "pátinado", si ello se precisara, es menester que se haya secado completamente la primera. Para acelerar la acción de "patinado" se ha empleado en ocasiones una disolución más concentrada, aunque ello puede ocasionar una película de pátina de mayor espesor y menos adherida a la superficie del objeto tratado. [1]

Patinado electrolítico

La pátina artificial sobre objetos de cobre o de latón se puede conseguir también aplicando el proceso electrolítico utilizando corriente continua proporcionada por un rectificador de corriente conectado a la red eléctrica habitual. Se emplea para ello un baño electrolítico, actuando el objeto a tratar como cátodo si el proceso es catódico o como ánodo si el proceso es anódico.

El dispositivo para la realización de la electrólisis, tanto para un proceso catódico como para uno anódico se ilustra en

la Figura 4, donde pueden verse: el baño electrolítico, el ánodo, el cátodo, el amperímetro, el voltímetro, la resistencia y la línea de corriente continua. En el caso del tratamiento catódico el objeto a tratar se coloca como electrodo negativo (cátodo) y en el caso del tratamiento anódico ese objeto se coloca como electrodo positivo (ánodo).

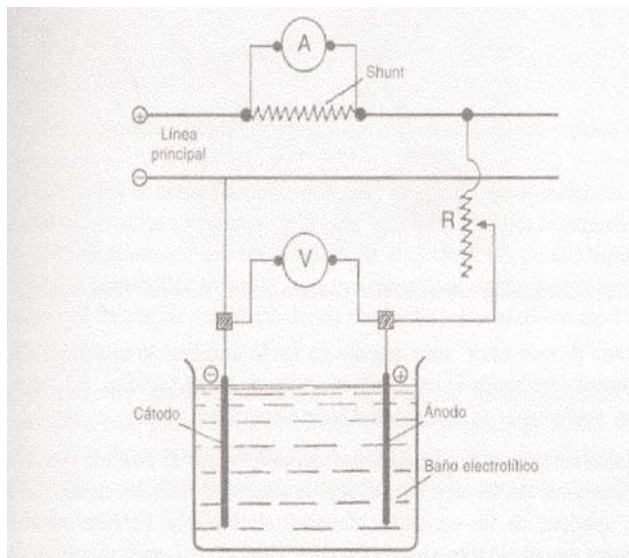


Figura 4. Esquema de un circuito completo de electrodeposición metálica: A: amperímetro, V: voltímetro, R: resistencia; shunt del amperímetro, ánodo y cátodo

Patinado electrolítico catódico

La solución-electrolito acuosa utilizada en este proceso contiene iones cobre(II) junto a iones conductores de la corriente eléctrica. Uno de estos electrolitos posee la siguiente composición:

Sulfato de cobre(II) pentahidratado 20–25 g/l
Dicromato potásico 85–90 g/l

Este baño electrolítico opera a temperatura ambiente y con una tensión eléctrica de 5–6 voltios, dando lugar a una película de pátina de color verde-azulado intenso.^[1]

Otro electrolito acuoso asimismo empleado está constituido por los siguientes compuestos:

Cloruro de cobre(II) dihidratado 30–35 g/l
Dicromato sódico dihidratado 95–100 g/l

El baño opera a la temperatura de 30 °C y con una tensión eléctrica de 4–5 voltios.

Como dadores de iones Cu(II) pueden emplearse también otros compuestos solubles, como cloruro de cobre y amonio monohidratado o acetato de cobre monohidratado.

Patinado electrolítico anódico

En este caso la solución-electrolito no contiene iones cobre, ya que el propio objeto de cobre actúa como ánodo, aunque sí contiene iones conductores de la corriente eléctrica. Se han utilizado para obtener artificialmente la pátina verde-azulada diferentes electrolitos, algunos de ellos de tipo alcalino-cianurado, aunque actualmente han sido abandonados por la toxicidad del cianuro sódico o potásico que contienen. Un ejemplo de estos electrolitos alcalino-cianurados es el siguiente: ^[1]

Sulfato sódico anhidro 22 g/l
Hidróxido sódico 5 g/l
Cianuro sódico 1 g/l

Este baño opera a temperatura alta (80–85 °C) y con una densidad de corriente de 0,03–0,04 A/dm².

Otros baños alcalinos exentos de cianuro empleados en esta técnica son los siguientes: ^[1]

1) Sulfato magnésico 90–100 g/l
Hidróxido magnésico 18–20 g/l
Bromuro potásico 18–20 g/l

Este baño opera a temperatura alta (80–85 °C) y con una densidad de corriente de 0,03–0,04 A/dm².

2) Bicarbonato sódico 80–90 g/l

Este baño, muy simple, opera a la temperatura de 25–35 °C y con una tensión y una densidad de corriente muy altas: 40 voltios y 14–15 A/dm², respectivamente.

En todos estos casos el tiempo de tratamiento varía, operando hasta que se consigue una pátina adherente que cubre homogéneamente toda la superficie del objeto tratado.

A estos dos tratamientos anódicos puede seguir una inmersión del objeto en una disolución caliente (90 °C) conteniendo 45 g/l de sulfato de cobre(II).

3) Nitrito sódico 45–70 g/l
Carbonato sódico anhidro 45–50 g/l

Este baño opera a temperatura ambiente, con una tensión eléctrica de 2–4 voltios y una densidad de corriente de 1 A/dm² durante 8–10 minutos.

4) Cloruro amónico 35–45 g/l

Este baño opera a temperatura ambiente y con una tensión eléctrica de 1,5–2 voltios. Primero se forma una pátina de color rojizo que posteriormente se transforma poco a poco en la pátina verde oscura.

Se han utilizado también para el tratamiento anódico soluciones-electrolito de tipo ácido, como la siguiente:

Ácido sulfúrico concentrado 20–25 g/l
Bromuro potásico 20–25 g/l
Cloruro potásico 10–12 g/l

Este baño opera a temperatura ambiente y con una tensión eléctrica de 1,5–2 voltios. ^[1]

Referencias

- [1] E. Bertorelle, *Trattato di Galvanotecnica*, Vol.II, Ed.Ulrico Hoepli, Milano, 1977.
- [2] N. Hall, *Metal Finishing Guidebook and Directory, Issue '83*, Metal and Plastics Publications Inc., N. J., 1983.
- [3] N. Hall, *Metal Finishing Guidebook and Directory, Issue '99*, Metal and Plastics Publications Inc., N. J., 1999.
- [4] N. Hall, *Metal Finishing Guidebook and Directory, Issue '04*, Metal and Plastics Publications Inc., N. J., 2004.
- [5] T. M. Rodgers, *Handbook of Practical Electroplating*, Mac-Millan Co., New York, 1959