

MetalEspaña 2020/2021

III Congreso de Conservación y Restauración del Patrimonio Metálico

Joaquín Barrio Martín
Milagros Buendía Ortuño (eds.)

SECYR >>
Servicio de Conservación, Restauración y
Estudios Científicos del Patrimonio Arqueológico



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE CULTURA
Y DEPORTE

ARQVA

Museo Nacional
de Arqueología Subacuática



MUSEO
CASA DE LA MONEDA

UAM Universidad Autónoma
de Madrid

Anejos nº 6 | 2022

Departamento de Prehistoria y Arqueología
Facultad de Filosofía y Letras,
Vicerrectorado de Investigación
Universidad Autónoma de Madrid

**Cuadernos
de Prehistoria
y Arqueología**
de la Universidad Autónoma de Madrid

MetalEspaña 2020/2021

III Congreso de Conservación y Restauración del Patrimonio Metálico

Joaquín Barrio Martín
Milagros Buendía Ortuño
(eds.)



Universidad Autónoma
de Madrid

Departamento de Prehistoria y Arqueología
Facultad de Filosofía y Letras
Vicerrectorado de Investigación
Universidad Autónoma de Madrid

Índice

Presentación	15
SESIÓN I. CIENCIA Y TECNOLOGÍAS DE INVESTIGACIÓN DEL PATRIMONIO METÁLICO	
Electrochemical techniques for dating metallic heritage	21
Técnicas electroquímicas para la datación del patrimonio metálico	
ANTONIO DOMÉNECH-CARBÓ	
Caracterización, diagnóstico y conservación de los lingotes de cobre del Pecio Arapal (Sancti Petri, Cádiz)	29
Characterization, diagnosis and conservation of copper ingots from the Arapal Wreck (Sancti Petri, Cadiz)	
ROCÍO MORÓN, MARÍA LLÜISA MATAS, LUIS CARLOS ZAMBRANO, FELIPE CEREZO Y MANUEL BETHENCOURT	
Estrategias innovadoras para la conservación preventiva de los objetos metálicos en colecciones de museos	39
Innovative strategies for the preventive conservation of metallic objects in museum collections	
MARÍA TERESA MOLINA, BLANCA RAMÍREZ, IVÁN DÍAZ Y EMILIO CANO	
Estudio de la efectividad del ácido tánico sobre piezas de hierro arqueológico	47
Study of the effectiveness of tannic acid on archaeological iron pieces	
TANIA PÉREZ TORDERA, ANTONIO DOMÉNECH-CARBÓ Y MONTSERRAT LASTRAS PÉREZ	
Estudio radiográfico de los metales arqueológicos de Casas del Turuñuelo (Guareña, Badajoz)	55
Radiographic study of the archaeological metals of Casas del Turuñuelo (Guareña, Badajoz)	
INMACULADA DONATE, MIRIAM BUESO, ESTHER RODRÍGUEZ GONZÁLEZ, SEBASTIÁN CELESTINO Y JOAQUÍN BARRIO	
Extrapolación de técnicas no habituales en la reproducción de elementos metálicos asociados al Patrimonio Documental	65
Extrapolation of unusual techniques in the reproduction of metallic elements associated with Documentary Heritage	
ÍÑIGO GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, JUAN BERMEJO-SOLER, ESTÍBALIZ LAMA OCHOA Y M ^a DOLORES RODRÍGUEZ LASO	

Aportación de la técnica FIB-FESEM-EDX al estudio del patrimonio en metal	71
Contribution of FIB-FESEM-EDX technique to the study of Metal Heritage	
CARLA ÁLVAREZ ROMERO, CAROLINA MAI CEROVAZ, MARÍA TERESA DOMÉNECH-CARBÓ, ANTONIO DOMÉNECH-CARBÓ, MILAGROS BUENDÍA ORTUÑO Y TRINIDAD PASÍES OVIEDO	
Nueva metodología para la eliminación de la corrosión en patrimonio metálico arqueológico: buffers, quelantes, geles y emulsiones	81
New methodology for the elimination of corrosion in archaeological metal heritage: buffers, chelators, gels and emulsions	
SILVIA MARÍN ORTEGA	
Medida directa de potenciales de circuito abierto como técnica no invasiva de evaluación del grado de corrosión de objetos arqueológicos	87
Direct measurement of open circuit potentials as a non-invasive technique for evaluating the degree of corrosion of archaeological objects	
MARÍA AMPARO PEIRÓ RONDA Y ANTONIO DOMÉNECH-CARBÓ	
Restauración virtual y recreación de uno de los jarros de bronce de la estancia del banquete (S-1) del yacimiento de Casas del Turuñuelo (Guareña, Badajoz), los medios digitales como continuidad de la restauración física	97
Virtual restoration and recreation of one of the bronze jugs from the banquet room (S-1) from the Casas del Turuñuelo site (Guareña, Badajoz), digital media as continuity of the physical restoration	
BÁRBARA MARTÍN GÓMEZ, ESTHER RODRÍGUEZ GONZÁLEZ Y SEBASTIÁN CELESTINO	
Estudio arqueológico y restauración de espuelas bajomedievales de Asturias	107
Archaeological study and restoration of late medieval spurs in Asturias	
SILVIA PÉREZ-DIEZ, BEATRIZ GARCÍA-ALONSO, LUIS J. FERNÁNDEZ-MENÉNDEZ, LARA LOBO, NEREA BORDEL, MAITE MAGUREGUI, NOELIA FERNÁNDEZ-CALDERÓN Y ALEJANDRO GARCÍA ÁLVAREZ-BUSTO	
Sesión II. MONEDAS Y PATRIMONIO NUMISMÁTICO: ESTUDIOS, PROYECTOS, RESTAURACIONES Y MUSEOS	
El Museo Casa de la Moneda. La colección de moneda islámica	117
The Museo Casa de la Moneda. The Islamic Coin Collection	
ALBERTO J. CANTO GARCÍA	
Composición y características de la acuñación de dos cecas hispanorromanas: análisis aplicados a las monedas de <i>Caesar Augusta</i> (Zaragoza) y <i>Emerita Augusta</i> (Mérida)	129
Composition and characteristics of the coinage of two Hispano-Roman mints: analysis applied to the coins of <i>Caesar Augusta</i> (Zaragoza) and <i>Emerita Augusta</i> (Merida)	
CRUCES BLÁZQUEZ CERRATO, MARTA GÓMEZ BARREIRO, JOSÉ MANUEL COMPAÑA PRIETO, JUAN GÓMEZ BARREIRO, CARMELO FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, RUFO MARTÍN MATEO E INÉS PUENTE ORENCH	

Patrimonio Industrial en el Museo de la Fábrica Nacional de Moneda y Timbre de Madrid. Su conservación	139
Industrial Heritage in the Museum of the Fábrica Nacional de Moneda y Timbre of Madrid. Its conservation	
SARA MARTÍN DE ANDRÉS Y BEATRIZ RUBIO VELASCO	
La moneda en las <i>cetariae</i> de <i>Gadir-Gades</i>	149
The coin in the <i>cetariae</i> of <i>Gadir-Gades</i>	
ELENA MORENO PULIDO, ALICIA ARÉVALO GONZÁLEZ Y JOSÉ ÁNGEL EXPÓSITO ÁLVAREZ	
Los criterios de intervención y el análisis científico en la restauración de un conjunto de monedas de plata emirales del yacimiento arqueológico La Ermita del Sacedal, en El Rebollar de El Boalo (Madrid)	159
Intervention criteria and scientific analysis in conservation of a set of Emiral silver coins from the archaeological site La Ermita del Sacedal, el Rebollar de El Boalo (Madrid)	
ANA ISABEL PARDO NARANJO, MARÍA CRUZ MEDINA SÁNCHEZ Y MANUEL BLANCO DOMÍNGUEZ	
El tesoro de monedas de plata de las taifas del siglo XI hallado en Jaén en 1914: proceso de restauración	167
The treasure of silver coins from the taifa of the 11 th century found in Jaen in 1914: restoration process	
ALBERTO J. CANTO GARCÍA, WIOLETA JABŁOŃSKA Y ANA ISABEL PARDO NARANJO	
Tratamiento de conservación-estabilización aplicado al conjunto numismático recuperado de la Fragata <i>Nuestra Señora de las Mercedes</i>	177
Conservation and stabilization treatment applied to numismatic set recovered from the frigate <i>Nuestra Señora de las Mercedes</i>	
SOLEDAD DÍAZ MARTÍNEZ	
Moneda y circulación monetaria en el ámbito minero del reborde meridional de la meseta sur. Un proyecto de investigación en marcha	185
Currency and monetary circulation in the mining area of the southern edge of the southern plateau. An ongoing research project	
MAR ZARZALEJOS PRIETO Y ALICIA ARÉVALO GONZÁLEZ	
Con la colaboración de: JOAQUÍN BARRIO MARTÍN Y ANA ISABEL PARDO NARANJO	
Intervención de urgencia de conjunto de monedas y vajilla de bronce de Pompeya. Una restauración de campaña junto al Vesubio	195
Urgent intervention of a set of coins and bronze tableware from Pompeii. A campaign restoration next to Vesuvius	
BETLEM MARTÍNEZ PLA	
Restauración y conservación de un conjunto de monedas (La Bienvenida)	205
Restoration and conservation of a set of coins (La Bienvenida)	
FRANCISCO DEL PESO ROSADO	

SESIÓN III. PATRIMONIO METÁLICO ARQUEOLÓGICO

La experiencia de conservar metales: una labor de aprendizaje continuo	213
The experience of preserving metals: a work of continuous learning	
MARÍA ANTONIA MORENO CIFUENTES	
Conservación. Propuesta metodológica para un caso práctico en el Pórtico Oriental de Plaza de Armas en <i>Madīnat al-Zahrā</i> (Córdoba)	223
Conservation. Methodological proposal for a practical case in the Portico Oriental of the Plaza de Armas in <i>Madīnat al-Zahrā</i> (Córdoba)	
INMACULADA C. MUÑOZ MATUTE Y ALEJANDRA DEL PINO CAMPOS	
Arqueología y Restauración: un caso práctico en el Pórtico Oriental de la Plaza de Armas de <i>Madīnat al-Zahrā</i> (Córdoba)	231
Archaeology and Restoration: A practical example of the Pórtico Oriental of the Plaza de Armas in <i>Madīnat al-Zahrā</i> (Córdoba)	
MARÍA MUÑOZ MORA, WIOLETA JABŁOŃSKA Y ALEJANDRO UGOLINI SÁNCHEZ-BARROSO	
Ciudad de México: un entorno excepcional para la corrosión de metales arqueológicos. Estudio de caso	239
Mexico City: an exceptional environment for archaeological metal corrosion. Case study	
ÁNGEL ERNESTO GARCÍA ABAJO, TERESITA LÓPEZ ORTEGA Y JOSÉ ANTONIO LÓPEZ PALACIOS	
Conservación y estudio arqueológico de piezas ibéricas y vacceo-romanas de bronce y hierro procedentes de <i>Dessobriga</i> (Palencia)	249
Conservation and archaeological study of Iberian and Vacceo-Roman bronze and iron pieces from <i>Dessobriga</i> (Palencia)	
ÁGUEDA SÁENZ-MARTÍNEZ, FRANCISCO DEL PESO-ROSADO, ESPERANZA MARTÍN-HERNÁNDEZ Y DAVID EXPÓSITO	
Decoración incisa bajo siglos de corrosión metálica	257
Incised decoration under centuries of metallic corrosion	
LUCÍA GUTIÉRREZ GONZÁLEZ	
El conjunto de estatuillas de bronce de la Tumba n.º 14, Oxirrínco (El-Bahnasa), Egipto	269
The set of bronze statuettes from Tomb no. 14, Oxirrínco (El-Bahnasa), Egypt	
BERNAT BURGAYA MARTÍNEZ	
Estado de conservación y metodología de intervención de una selección de bronce del yacimiento Casas del Turuñuelo	279
State of conservation and intervention methodology of a selection of bronzes from the archaeological site Casas del Turuñuelo	
MARÍA CRUZ MEDINA SÁNCHEZ, MARÍA MUÑOZ MORA Y JOAQUÍN BARRIO MARTÍN	

Un ataque microbiológico en objetos de hierro de época ibérica: proyecto interdisciplinar de investigación, intervención y conservación preventiva	289
--	-----

A microbiological attack on iron objects from the Iberian
period: interdisciplinary research, intervention and
preventive conservation project

RAMÓN CANAL ROCA, TRINIDAD PASÍES OVIEDO, JAIME VIVES-FERRÁNDIZ SÁNCHEZ,
M^a TERESA DOMÉNECH-CARBÓ, ROSA M^a MONTES ESTELLÉS,
JOSÉ ANTONIO MADRID GARCÍA Y ANTONIO DOMÉNECH-CARBÓ

Propuesta para la conservación de una amplia colección de objetos arqueológicos de hierro	299
--	-----

Proposal for the conservation of a wide collection of iron
archaeological objects

LAURA GARCÍA BOULLOSA

Sistema expositivo en la colección de metales del Museo Foro Romano. Molinete (Cartagena)	309
--	-----

Exhibition system in the metal collection of the Roman
Forum Museum. Molinete (Cartagena)

IZASKUN MARTÍNEZ PERIS

Trabajos de conservación-restauración de cuatro tuberías de plomo de la ciudad romana de <i>Baetulo</i> (Badalona). Un caso de estudio interdisciplinar	319
---	-----

Conservation-restoration work on four lead pipes in the
Roman city of Baetulo (Badalona). An interdisciplinary case
study

ANNA BERTRAL ARIAS, ESTHER GURRI COSTA Y SANTIAGO RIERA MORA

Métodos de limpieza sobre metales arqueológicos procedentes de medios marinos: clavos de hierro originarios del Pecio de Urbieta (Gernika, Vizcaya)	329
---	-----

Cleaning methods on archaeological metals from marine
environments: iron nails from the Urbieta Wreck (Gernika,
Vizcaya)

SARA MASTRAL-MOLINOS, AINARA ZORNOZA-ÍNDART, LAURA GARCÍA Y GIORGIO STUDER

SESIÓN IV. PATRIMONIO METÁLICO HISTÓRICO, ARTÍSTICO Y RELIGIOSO

Acciones de Conservación de Patrimonio Militar de Artillería: de la intervención mínima a la intervención funcional	341
--	-----

Actions for the Conservation of Artillery Military Heritage:
from minimal intervention to functional intervention

ANAHÍ MEYER RIERA Y JAIME FERREIRA REGALADO

Construcción de decisiones para la producción y restauración de «El caballito»	351
---	-----

Decision making for the production and restoration of
“El caballito”

JANNEN CONTRERAS VARGAS

Estudio de la colección de objetos metálicos de la Villa Rica de la Veracruz (Veracruz)	361
Study of the collection of metallic objects of the Villa Rica de la Veracruz (Veracruz)	

ÁNGEL ERNESTO GARCÍA ABAJO, JANNEN CONTRERAS VARGAS,
DANIELA LIRA PACHECO Y GABRIELA PEÑUELAS GUERRERO

Patologías y restauración del grupo escultórico de la fuente de las Tres Gracias de Málaga	371
Pathologies and restoration of a sculpture group in the fountain Tres Gracias at Malaga	

DANIEL MORALES-MARTÍN, FERNANDO AGUA, MANUEL GARCÍA-HERAS,
RAFAEL RUIZ DE LA LINDE Y M^a ÁNGELES VILLEGAS

Intervención sobre una empuñadura de una espada ropera procedente del sitio histórico de Panamá Viejo (Panamá): estado de conservación, análisis y restauración	379
Intervention in the hilt of a rapier sword at the historic site of Panamá Viejo (Panama): state of conservation, analysis and restoration	

BÁRBARA MARTÍN GÓMEZ, CRISTINA CABELLO BRIONES, MANUEL BLANCO DOMÍNGUEZ,
M^a CRUZ MEDINA SÁNCHEZ, INMACULADA DONATE CARRETERO, JOAQUÍN BARRIO MARTÍN
Y MARCELINA GODOY VALENCIA

Os pratos em estanho do Rio Arade, estratégias de conservação	387
Tin dishes from Rio Arade, conservation strategies	

ANDREIA ROMÃO

SESIÓN V. PATRIMONIO METÁLICO CIENTÍFICO, TECNOLÓGICO, INDUSTRIAL Y URBANO

Documentación, conservación y restauración de una fuente escultórica de fundición: La diosa Fortuna de Daimiel (Ciudad Real)	395
Documentation, conservation and restoration of a foundry sculptural fountain: The goddess Fortuna de Daimiel (Ciudad Real)	

M^a ISABEL ANGULO BUJANDA, MANUEL M. BLANCO DOMÍNGUEZ Y MIGUEL TORRES MAS

Diagnóstico del estado de conservación de un conjunto de cepos de plomo de procedencia subacuática: uso de geles rígidos de agar-agar para su intervención	407
Diagnosis of the conservation status of a set of lead traps from underwater origin: use of rigid agar-agar gels for their intervention	

ELISA FERNÁNDEZ TUDELA, LUIS CARLOS ZAMBRANO VALDIVIA Y MANUEL BETHENCOURT

Estudio, caracterización y diagnóstico de una fuente de peltre de procedencia subacuática depositada en el Museo de Cádiz	417
Study, characterization and diagnosis of a pewter dish of underwater provenance deposited in the Cadiz Museum	

MANUEL JESÚS GRUESO JIMÉNEZ Y LUIS CARLOS ZAMBRANO VALDIVIA

La conservación de las culebrinas de bronce recuperadas de la fragata <i>Nuestra Señora de las Mercedes</i>		427
The conservation of the bronze culverins recovered from the <i>Nuestra Señora de las Mercedes</i> frigate		
JUAN LUIS SIERRA MÉNDEZ		
La Estación Central de Santiago de Chile. Arquitectura metálica y vanguardia decimonónica		437
The Central Station of Santiago de Chile. Metallic architecture and nineteenth-century avant-garde		
MARÍA PAZ VALENZUELA BLOSSIN		
Las jardineras tipo Monier en las Galerías Punta Begoña. Degradaciones y proceso de conservación		445
The Monier-type planters in the Punta Begoña Galleries. Degradation and conservation process		
JUAN BERMEJO-SOLER, ÍÑIGO GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, ESTÍBALIZ LAMA OCHOA, NAGORE PRIETO-TABOADA Y M ^a DOLORES RODRÍGUEZ LASO		
Los inicios de la industria del hierro en Madrid en el siglo XIX: cerramientos de edificios reseñables		453
The beginnings of the iron industry in Madrid in the 19 th century: remarkable building enclosures		
SUSANA LÓPEZ GINESTAL Y SOLEDAD DÍAZ MARTÍNEZ		
Restauración del Patrimonio Metálico Urbano: la escultura de la Flama Rotaria de la ciudad de Valencia		461
Restoration of the Urban Metallic Heritage: the sculpture of the Rotary Flame of the city of Valencia		
PABLO GRIÑENA		
Westfalia Manteigueira com Centrifugadora: desafios e soluções de conservação		471
Westfalia Butter with Centrifuge: challenges and conservation solutions		
ANDREIA ROMÃO		

Estudio de la efectividad del ácido tánico sobre piezas de hierro arqueológico

Study of the effectiveness of tannic acid on archaeological iron pieces

TANIA PÉREZ TORDERA

Departamento de Conservación y Restauración de Bienes culturales
Universitat Politècnica de València
Calle de la Mar mediterránea, 16. 46160, Llíria (Valencia)
tapretor@alumni.upv.es
<https://orcid.org/0000-0003-0053-382X>

ANTONIO DOMÉNECH-CARBÓ

Departament de Química Analítica
Universitat de València
Doctor Moliner, 50. 46100 Burjassot (València)
antonio.domenech@uv.es
<https://orcid.org/0000-0002-5284-2811>

MONTSERRAT LASTRAS PÉREZ

Departamento de Conservación y Restauración de Bienes culturales
Universitat Politècnica de València
Camino de Vera, s/n, Edificio 3M - 3N. 46022 Valencia
monlaspe@crbc.upv.es
<https://orcid.org/0000-0001-9589-0381>

Resumen

La presente investigación aborda el estudio de la efectividad del ácido tánico, uno de los productos más utilizados en el proceso de inhibición de objetos arqueológicos de hierro, a la hora de pasivizar los productos de corrosión presentes en este tipo de piezas arqueológicas así como la comprobación de la combinación de este inhibidor más un protector, como la resina acrílica Paraloid® B-44.

Para llevar a cabo la presente investigación se utilizan como probetas una serie de láminas de hierro del siglo XIX procedentes de una excavación de urgencia, a las cuales se les aplica técnicas electroquímicas como la Voltamperometría de micropartículas (VPM) y la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) para comprobar la efectividad de los tratamientos aplicados a las distintas muestras.

La aplicación de estas técnicas electroquímicas ha permitido establecer diferencias significativas entre los tres tratamientos estudiados: ácido tánico, resina acrílica (Paraloid® B-44) y ácido tánico más Paraloid® B-44, incluso tratándose de piezas con un grado de corrosión relativamente elevado.

Palabras clave: hierro arqueológico, inhibición, ácido tánico, protección, conservación y restauración

Abstract

The current research addresses the study of the effectiveness of tannic acid, one of the most used products in the process of inhibition of iron archaeological objects, when it comes to passivizing the corrosion products present in this type of archaeological pieces, as well as the verification of the combination of this inhibitor plus a protector, such as the acrylic resin Paraloid® B-44.

In order to carry out this research, a series of nineteenth-century iron sheets from an emergency excavation are used as specimens, to which electrochemical techniques such as the Voltammetry of Microparticles (VPM) and the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) are applied to check the effectiveness of the treatments applied to the different samples.

The implementation of these electrochemical techniques has allowed to establish significant differences between the three treatments studied: tannic acid, acrylic resin (Paraloid® B-44) and tannic acid plus Paraloid® B-44, even in the case of parts with a relatively high degree of corrosion.

Key words: archaeological iron, inhibition, tannic acid, protection, conservation and restoration

1. Introducción

Los metales son materiales muy sensibles, ya que buscan el equilibrio y tienden a volver a su forma mineral. En la búsqueda de este equilibrio, el ambiente y las condiciones en las que permanece el metal, así como su composición, son claves, ocasionando productos de corrosión muy diversos.

Existen metales mucho más sensibles que otros, y el hierro es uno de los metales que más sufren los procesos de corrosión, a diferencia de otros como el oro o la plata. La corrosión de estos objetos puede seguir activa, incluso en condiciones estables, lo que en muchas ocasiones puede terminar en la destrucción total y por lo tanto en la pérdida y desaparición de un gran número de objetos arqueológicos. Teniendo en cuenta esta problemática, el estudio planteado puede ser de vital importancia para asegurar y alargar la vida de este tipo de piezas, ya que se pretende establecer el grado de efectividad de uno de los tratamientos más aplicados en la protección de los elementos de hierro arqueológico, como es el tratamiento del ácido tánico como inhibidor de la corrosión y la resina acrílica Paraloid® B-44 como protector, durante los procesos de intervención (Argyropoulos *et alii*, 2007) (Kusmierek y Chrzescijanska, 2015).

El objetivo principal que se plantea al aplicar este tratamiento de protección (inhibidor-protector), es la creación de una barrera protectora que evite el paso del oxígeno y el vapor de agua en el interior de la pieza y, de este modo, frenar la activación y aparición de los productos de corrosión.

Mediante la presente investigación, se pretende obtener de manera cualitativa y cuantitativa la eficacia del ácido tánico y de la resina acrílica con la ayuda de análisis electroquímicos en los que la cantidad necesaria de las muestras es mínima; y de este modo, poder comparar y valorar las ventajas y desventajas que se producen en las piezas en las que se aplica, ya que una parte de los profesionales de la restauración evita la utilización de este producto en el tratamiento de protección en piezas de hierro arqueológico, aplicando otros inhibidores, utilizados en los procesos de inhibición, más específicos para otro tipo de material metálico (Cano y Lafuente, 2012), o deciden obviar el tratamiento aplicando directamente la protección del objeto.

2. Metodología experimental

Como probetas se han utilizado una serie de láminas de hierro, de dimensiones de 4 cm² aproximadamente, del siglo XIX, procedentes de una excavación de urgencia, realizada por el Servei d'Arqueologia d'Ontinyent i la Vall d'Albaida (MAOVA). Son piezas totalmente descontextualizadas, que no poseen ningún tipo de valor patrimonial, pero que se han deteriorado y envejecido de forma natural, lo que les otorga las características perfectas para llevar a cabo el trabajo experimental.

Una vez documentadas las piezas se prepararon dos tratamientos, el ácido tánico como inhibidor y la resina acrílica Paraloid® B-44 como protector.

El ácido tánico es el inhibidor más utilizado para el proceso de inhibición de los objetos de hierro arqueológico, motivo por el cual ha sido elegido para la realización del estudio experimental (Logan, 2015). La solución de ácido tánico que se ha realizado para llevar a cabo el estudio, fue preparada al 1,25 % en una disolución hidroalcohólica (1:1).

La resina acrílica elegida para la realización del tratamiento de protección de las piezas, fue el Paraloid® B-44, por sus óptimas características en el tratamiento de metales. La solución se preparó al 5,5 % en acetona.

Preparadas las piezas se dividieron según los tratamientos que se les iba a realizar a cada uno de los grupos (tabla 1 y figura 1).



Figura 1. Piezas antes y después de la aplicación de los tratamientos

Figure 1. Pieces before and after the application of the treatments

Antes y después de la aplicación de los tratamientos, se realizaron análisis electroquímicos, con el fin de poder comparar las gráficas obtenidas. Realizadas las pruebas de las doce muestras, se modelizaron todos los espectros obtenidos empleando un circuito equivalente.

Las medidas de impedancias sobre las probetas se han realizado mediante conexión a través de una pinza de cocodrilo convencional, como electrodos de trabajo, incorporándose un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3 M NaCl) y un electrodo auxiliar de Pt como elementos adicionales. Como electrolito se utilizó agua mineral no desoxigenada que, de acuerdo con la metodología establecida en trabajos previos (Doménech-Carbó *et alii*, 2014) permite una mínima agresión de la muestra en su contacto con el electrolito y el empleo de la reducción electroquímica del oxígeno disuelto como proceso testigo (*redox probe*) que promueve procesos de transferencia de carga que proporcionan información en términos de circuito equivalente. Como dispositivo potenciostático se utilizó un equipo CH I660c y las simulaciones de los espectros se llevaron a cabo con el *software* del mismo equipo. Dadas las características de las muestras se realizaron experimentos con tres configuraciones diferentes.

NÚMERO DE REFERENCIA	TRATAMIENTO
TFM_ONT_001	Muestras de Referencia
TFM_ONT_002	
TFM_ONT_003	
TFM_ONT_004	Inhibición (ácido tánico)
TFM_ONT_005	
TFM_ONT_006	
TFM_ONT_007	Protección (Paraloid® B-44)
TFM_ONT_008	
TFM_ONT_009	
TFM_ONT_010	Inhibición (ácido tánico) +
TFM_ONT_011	
TFM_ONT_012	

Tabla 1. División de las piezas y tratamientos a aplicar**Table 1.** Division of the pieces and treatments to apply

3. Resultados

Se han aplicado diferentes técnicas electroquímicas para el estudio de recubrimientos protectores sobre láminas de hierro arqueológico con nivel de corrosión relativamente elevado. Como técnica básica se ha empleado la espectroscopia de impedancia electroquímica, complementándose con voltamperometría cíclica y curvas de polarización potenciodinámicas que no proporcionaron resultados concluyentes.

Para el seguimiento de la efectividad de los tratamientos se obtuvieron los espectros de impedancias de las muestras y objetos de control. Se registraron al menos tres réplicas de los espectros de cada una de las muestras en contacto con agua mineral bajo la aplicación de un potencial de $-0,60$ V. Los espectros obtenidos mostraron dispersiones relativamente elevadas para frecuencias por debajo de $0,10$ Hz, por lo que los espectros se tomaron entre esta frecuencia y 105 Hz.

En las muestras de referencia ONT_001, ONT_002 y ONT_003 destaca el elevado valor (negativo) del ángulo de fase a altas frecuencias (aproximadamente -90°), lo que corresponde a un comportamiento casi exclusivamente capacitivo, y su disminución drástica a frecuencias medias y bajas en las que el valor del ángulo de fase se aproxima a -10° , definiendo así un comportamiento muy predominantemente resistivo.

Estos espectros pudieron modelizarse satisfactoriamente empleando un circuito equivalente sencillo constituido por una resistencia de la disolución (R_s) en serie con dos asociaciones condensador/resistencia en paralelo (figura 2).

La primera está formada por la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) y un condensador representativo de la capacitancia de la doble capa eléctrica (C_{dl}); la segunda pareja de elementos en paralelo corresponde a la resistencia de la capa de corrosión, R_{corr} , y al efecto capacitivo representativo de la separación de carga que se establece en las interfases metal base/capa(s) de corrosión/electrolito. En este caso, dado que las superficies interfásicas deben ser rugosas y parcialmente permeables a las especies en disolución, cabe esperar un comportamiento capacitivo que se aparta del de un condensador ideal, por lo que se ha utilizado en elemento de fase constante (*constant phase element, CPE*) Q_{corr} .

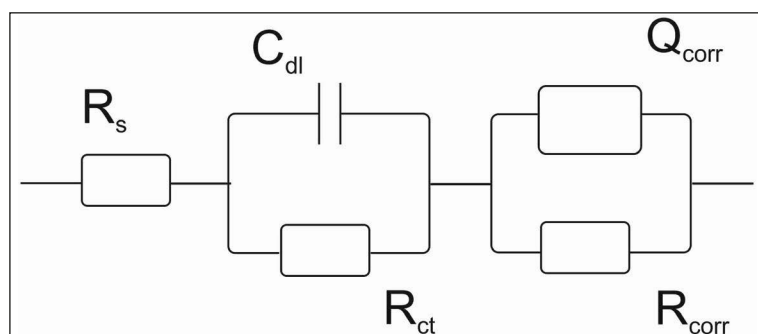


Figura 2. Circuito equivalente utilizado para modelar los espectros de impedancias registrados sobre las láminas de hierro arqueológicas objeto de estudio

Figure 2. Equivalent circuit used to model the impedance spectra recorded on the archaeological iron sheets obtained from the study

La respuesta a altas frecuencias debe venir dominada por las contribuciones de la resistencia de la disolución, capacitancia de la doble capa y resistencia de transferencia de carga. Los valores de los correspondientes parámetros, sin embargo, pueden variar de forma significativa debido a que la resistencia en el contacto pinza-lámina puede ser más o menos elevada dependiendo de la conductividad eléctrica de la lámina.

Los espectros de impedancia de las láminas metálicas sometidas a los diferentes tratamientos conservativos se ajustaron en líneas generales al patrón anteriormente descrito. La figura 3 permite comparar las representaciones de Bode de los espectros de impedancias de la placa TFM_ONT_006 antes (a,b) y después (c,d) de tratamiento con ácido tánico.

Tanto las representaciones de a,c) $\log |Z_{\text{tot}}|$ frente a $\log f$ como de b,d) $-\phi$ frente a $\log f$ presentan diferencias cuyo análisis, sin embargo, debe hacerse teniendo en cuenta la variabilidad intrínseca debida a las posibles diferencias en las conexiones, profundidad de inmersión, etc. anteriormente comentadas. La primera de las representaciones proporciona las típicas gráficas sigmoidales mientras que la segunda se caracteriza por mostrar un mínimo bien marcado en el ángulo de fase, $-\phi_{\text{min}}$, a frecuencias intermedias.

Es importante destacar que al tratarse de objetos arqueológicos irregulares, no es posible utilizar la técnica EIS en su forma tradicional (aplicada a probetas metálicas de área constante) y debe realizarse un tratamiento de datos que tenga en cuenta las diferencias significativas en el área efectiva de las piezas.

Con objeto de contrastar la posibilidad de establecer un patrón de respuesta común pese a las variaciones anteriormente comentadas, se estudiaron los datos experimentales comparando la variación de diferentes parejas de magnitudes tanto las determinadas directamente de los espectros, como las obtenidas a partir del ajuste de los espectros experimentales al mencionado circuito equivalente. Aquí se exponen los resultados más representativos, que se obtuvieron utilizando el valor del logaritmo de la impedancia total a la más baja frecuencia estudiada $\log |Z_{\text{low}}|$ como variable independiente, al ser esta una magnitud recomendada para el estudio de materiales porosos (Chen, 2003).

Los resultados obtenidos muestran la variación del ángulo de fase mínimo ($-\phi_{\text{min}}$) determinado a frecuencias intermedias con $\log |Z_{\text{low}}|$ para las placas de referencia y las tratadas con ácido tánico, Paraloid® B44 y ácido tánico y Paraloid® B44 sucesivamente mostraron que, aún dentro de la relativamente elevada dispersión, las diferentes series de muestras se agrupan alrededor de líneas de tendencia bien definidas, lo que permite establecer patrones de respuesta diferenciados para los distintos tratamientos protectivos.

Para llevar a cabo un análisis más pormenorizado es preciso tener en cuenta que los diferentes elementos del circuito equivalente poseen significados físicos distintos que ofrecen información sobre diferentes propiedades del sistema objeto de estudio. De entrada, la resistencia R_{ct} puede asociarse

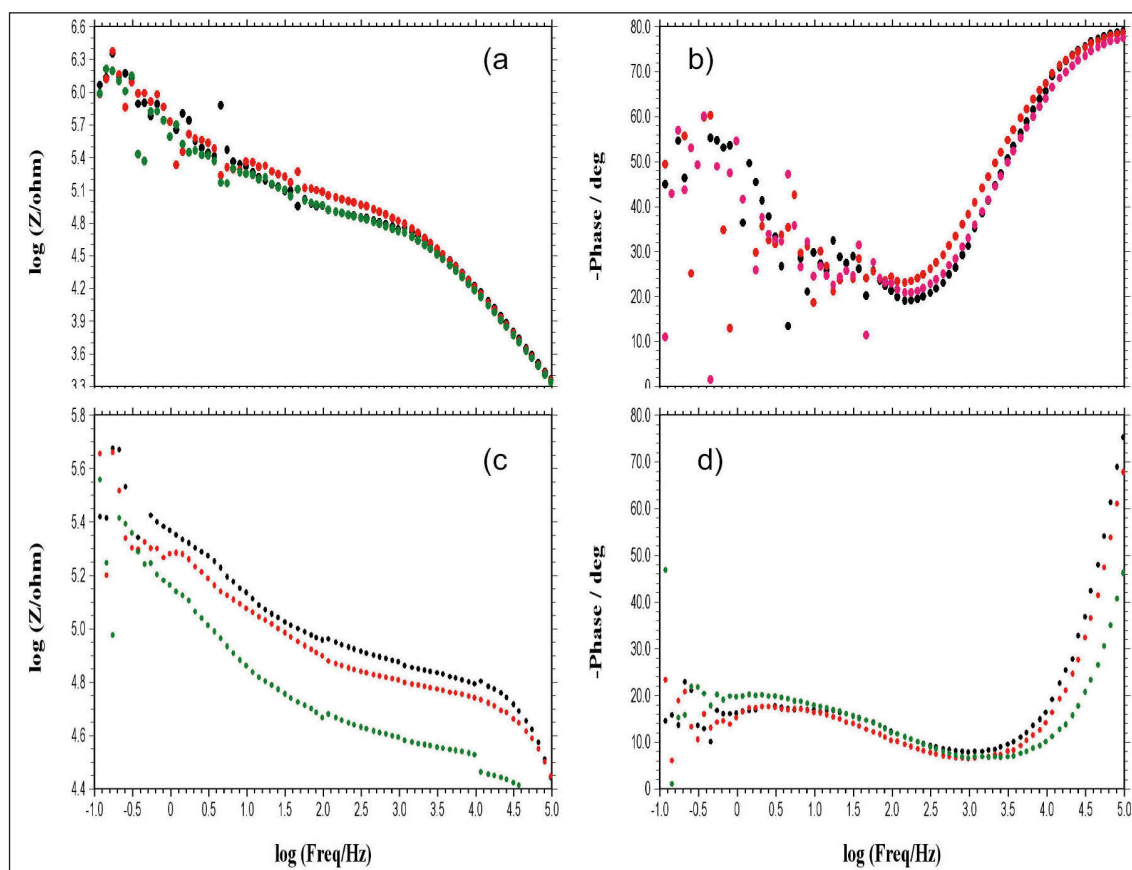


Figura 3. Representaciones de Bode de los espectros de impedancias de la placa TFM_ONT_oo6 antes (a,b) y después (c,d) de tratamiento con ácido tánico

Figure 3. Bode plots of the impedance spectra of the TFM_ONT_oo6 plate before (a,b) and after (c,d) treatment with tannic acid

principalmente a la barrera de energía que se establece entre la lámina y el electrolito. Cabe esperar que el tratamiento protector ejerza por un lado un cierto efecto de barrera electrostática, tendiendo a aumentar dicha barrera, pero a la vez, en el caso del ácido tánico, genere un recubrimiento de productos que facilitarían la transferencia de carga a través de la interfase.

Estos efectos pueden rastrearse en la figura 4, en la que se representan los valores de $\log R_{ct}$, determinados a partir de simulaciones, frente a los valores de $\log |Z_{low}|$. Resulta destacable constatar que los puntos representativos de muestras tratadas y sin tratar se agrupan en torno a una misma línea de tendencia; sin embargo, las tratadas con Paraloid® tienden a concentrarse en los mayores valores de R_{ct} , mientras las tratadas con ácido tánico se agrupan en la región de bajas R_{ct} .

Por su parte, la resistencia R_{por} puede considerarse representativa de la resistencia óhmica de las capas de corrosión de las placas. Su valor debe aumentar con el espesor de las mismas pero disminuir con su porosidad.

Si el tratamiento conservativo disminuye el espesor de forma significativa, debería reflejarse en una disminución de dicha resistencia respecto a la placa original, lo que sería el caso del ácido tánico presumiblemente al formar una capa de tanato férrico. Si el tratamiento posee un valor principalmente de recubrimiento, caso del Paraloid®, la resistencia asociada a las capas de corrosión y de recubrimiento, R_{por} , de las placas tratadas debería mantenerse dentro de valores semejantes a los de las placas originales. Estos efectos pueden observarse en la figura 3, en la que se representa la variación $\log R_{por}$, frente a los valores de $\log |Z_{low}|$ para las placas de referencia y las tratadas con ácido tánico, Paraloid® y ácido tánico y Paraloid® sucesivamente.

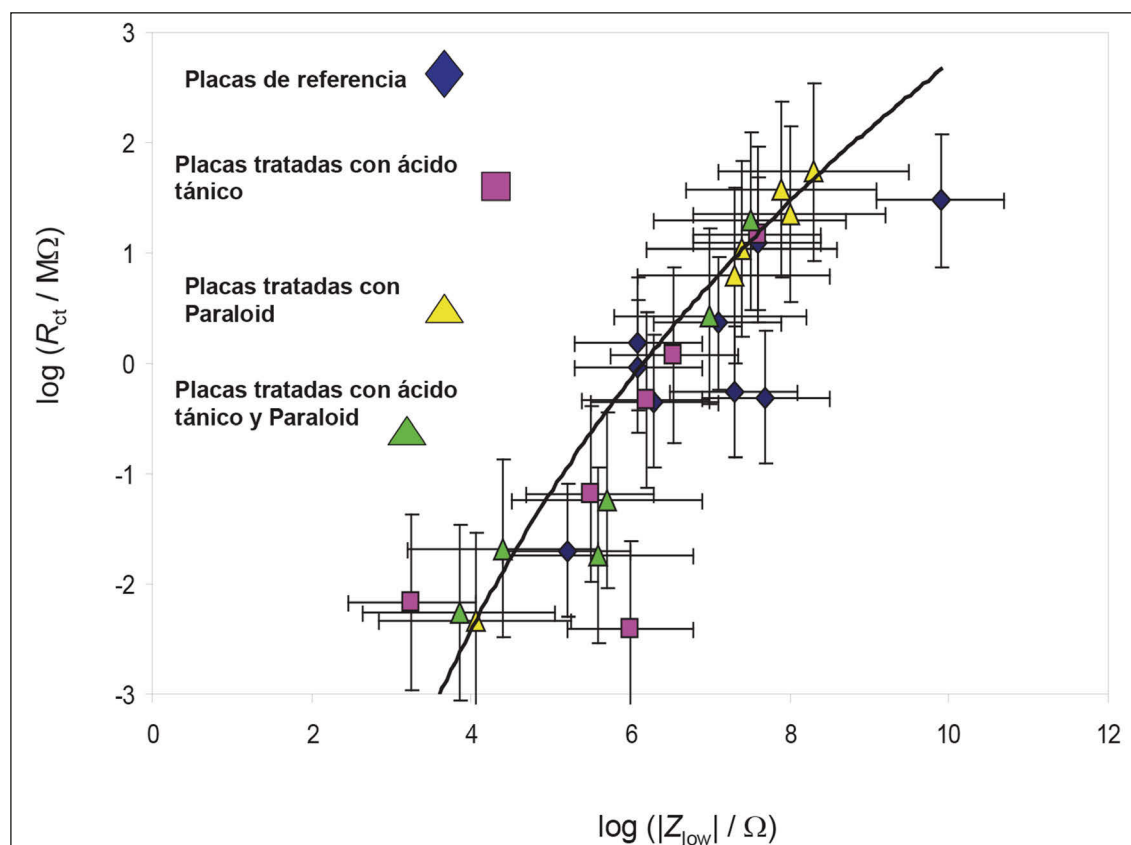


Figura 4. Variación $\log R_{por}$ determinados a partir de simulaciones, frente a los valores de $\log |Z_{low}|$ para las placas de referencia y las tratadas con ácido tánico, Paraloid® y ácido tánico y Paraloid® sucesivamente en los espectros de impedancias registrados

Figure 4. $\log R_{por}$ variation, determined from simulations versus $\log |Z_{low}|$ values for reference and tannic acid treated plates, Paraloid® and tannic acid and Paraloid® successively on recorded impedance spectra

Aun dentro de la consabida dispersión, cabe destacar que las láminas de referencia parecen agruparse dentro de una recta de tendencia bien definida y que, contrariamente a lo que ocurriría con R_{ct} , los puntos representativos de las muestras tratadas parecen diferir de los anteriores. El caso más claro es el de las muestras tratadas con ácido tánico, que definen una recta de tendencia claramente diferenciada de la anterior.

Las muestras tratadas con Paraloid® B44 se agrupan en torno a una recta de mayor pendiente (línea de puntos en la figura 3) que la de las láminas tratadas sucesivamente con ácido tánico y Paraloid® B44, mostrando una distribución de puntos que se aproxima claramente a la de las láminas sin tratar. Este resultado puede considerarse indicativo de que la aplicación de tánico y Paraloid® B44 proporciona un efecto protector que no altera las características texturales de la superficie —que sería el caso de la aplicación exclusiva de Paraloid® B44—, al tiempo que mantiene la capacidad antioxidante que proporciona el uso exclusivo del ácido tánico.

4. Conclusiones

Mediante la realización de una exhaustiva revisión bibliográfica sobre el estado actual de la cuestión, se ha podido comprobar que existe un vacío en cuanto a los estudios sobre la inhibición, en el que realmente no se conoce con exactitud ni la composición ni la completa efectividad del ácido tánico.

La aplicación de la espectroscopía de impedancia electroquímica sobre piezas de hierro históricas, permite, en las condiciones descritas, establecer diferencias significativas entre los tres tratamientos estudiados: ácido tánico, resina acrílica (Paraloid® B-44) y ácido tánico más Paraloid® B-44, incluso tratándose de piezas con un grado de corrosión relativamente elevado.

La variación de las diferentes parejas de parámetros de impedancia permite caracterizar una respuesta característica de las piezas a partir de líneas de tendencia, compensando con ello las diferencias de área de las piezas estudiadas.

Estos resultados mostraron que el ácido tánico y el Paraloid® B-44 se comportaban de forma opuesta frente a la resistencia asociada a las capas de corrosión, distando de las respuestas obtenidas de las probetas de referencia. Sin embargo, en las muestras tratadas con los dos sistemas protectores se extrajeron datos significativos, ya que el comportamiento de estas corresponde prácticamente con los datos producidos por las probetas sin tratar.

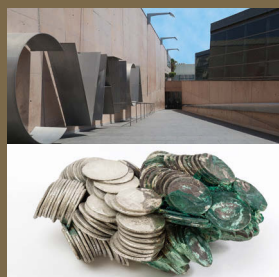
El grado de degradación y el grosor de las capas de corrosión han provocado cambios en la metodología experimental, ya que no han permitido comprobar la resistencia a la corrosión mediante las curvas de polarización al impedir la llegada del electrolito al núcleo metálico. No obstante, la Voltamperometría Cíclica ha permitido obtener datos sobre la resistencia de las muestras a la corrosión. Todos los sistemas aplicados producen respuestas resistivas a la corrosión pero en diferentes grados.

Los distintos análisis realizados llevan a la conclusión de que aunque el tratamiento de ácido tánico es efectivo para frenar el deterioro de las piezas arqueológicas de hierro, no reproduce las propiedades texturales del hierro sin tratar.

Por otro lado, se puede extraer la conclusión de que la combinación de las dos capas protectoras de ácido tánico y la resina acrílica es mucho más efectiva, tanto a nivel de resistencia a la corrosión como a la reproducción de las características texturales originales de la superficie del hierro antes de aplicar los tratamientos protectores.

Bibliografía

- Argyropoulos, V., *et alii* (2007): "Survey of the types of corrosion inhibitors and protective coatings used for the conservation of metal objects from museum collections in the Mediterranean basin". *Strategies for Saving our Cultural Heritage. Proceedings of the International Conference on Conservation Strategies for Saving Indoor Metallic Collections, Cairo (Egypt)*. TEI of Athens. Athens: 169.
- Cano, E. y Lafuente, D. (2013): "Corrosion inhibitors for the preservation of metallic heritage artefacts". *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*, vol. 1: 570-594.
- Chen, G. *et alii* (2003): "EIS Studies of Porous Oxygen Electrodes with Discrete Particles. I. Impedance of Oxide Catalyst Supports". *J. Electrochem. Soc.*, 150: E423-E428.
- Doménech-Carbó, A., Lastras, M., Rodríguez, F., Cano, E., Piquero-Cilla, J. y Osete-Cortina, L. (2014): "Monitoring stabilizing procedures of archaeological iron using electrochemical impedance spectroscopy". *J. Solid State Electrochem.*, 18: 399-409.
- Kusmieriek, E. y Chrzescijanska, E. (2015): "Tannic acid as corrosion inhibitor for metals and alloys". *Materials and Corrosion*, 66, nº 2: 169.
- Logan, J. (2015): *Tannic Acid Coating for Rusted Iron Artifacts*. CCI (Canadian Conservation Institute). Series 9 (Metals). Notes 9/5.



MetalEspaña 2020/2021

III Congreso de Conservación y Restauración del Patrimonio Metálico

Joaquín Barrio Martín

Milagros Buendía Ortuño (eds.)

El volumen 6 de la Serie Anejos a CuPAUAM recoge la publicación de las Actas del III Congreso de Conservación y Restauración del Patrimonio Metálico, *MetalEspaña 2020/2021*. Esta monografía es el resultado de las actividades científicas llevadas a cabo en los tres días de sesiones. En sus páginas se integran, de una manera muy equilibrada entre investigación e intervención, trabajos con unos contenidos multidisciplinarios en su carácter analítico, deontológico y técnico. Con ello se demuestra que la combinación de Ciencia, Tecnología Aplicada y Conservación-Restauración es la mejor manera de abordar la recuperación y cuidado de los objetos que componen el Patrimonio Metálico.

Las Actas que se editan en esta monografía han sido posibles gracias a la implicación y al trabajo conjunto de las tres instituciones organizadoras de *MetalEspaña 2020/2021*: Universidad Autónoma de Madrid (SECYR), la Subdirección General de los Museos Estatales (Museo Nacional de Arqueología Subacuática ARQVA) y la Fábrica Nacional de Moneda y Timbre (Museo Casa de la Moneda).