

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



MINISTERIO DE CULTURA Y DEPORTE

ARQVA

Museo Nacional de Arqueología Subacuática



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	

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

SESIÓN III. PATRIMONIO METÁLICO ARQUEOLÓGICO

La experiencia de conservar metales: una labor de aprendizaje continuo The experience of preserving metals: a work of continuous learning MARÍA ANTONIA MORENO CIFUENTES	213
Conservación. Propuesta metodológica para un caso práctico en el Pórtico Oriental de Plaza de Armas en <i>Madīnat al-Zahrā</i> (Córdoba) 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	223
Arqueología y Restauración: un caso práctico en el Pórtico Oriental de la Plaza de Armas de <i>Madīnat al-Zahrā</i> (Córdoba) 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	231
Ciudad de México: un entorno excepcional para la corrosión de metales arqueológicos. Estudio de caso Mexico City: an exceptional environment for archaeological metal corrosion. Case study ÁNGEL ERNESTO GARCÍA ABAJO, TERESITA LÓPEZ ORTEGA Y JOSÉ ANTONIO LÓPEZ PALACIOS	239
Conservación y estudio arqueológico de piezas ibéricas y vacceo-romanas de bronce y hierro procedentes de <i>Dessobriga</i> (Palencia) 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	249
Decoración incisa bajo siglos de corrosión metálica Incised decoration under centuries of metallic corrosion LUCÍA GUTIÉRREZ GONZÁLEZ	257
El conjunto de estatuillas de bronce de la Tumba n.º 14, Oxirrinco (El-Bahnasa), Egipto The set of bronze statuettes from Tomb no. 14, Oxirrinco (El-Bahnasa), Egypt BERNAT BURGAYA MARTÍNEZ	269
Estado de conservación y metodología de intervención de una selección de bronce del yacimiento Casas del Turuñuelo 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	279

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

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

Nueva metodología para la eliminación de la corrosión en patrimonio metálico arqueológico: buffers, quelantes, geles y emulsiones

New methodology for the elimination of corrosion in archaeological metal heritage: buffers, chelators, gels and emulsions

SILVIA MARÍN ORTEGA

Escuela Superior de Conservación y Restauración
de Bienes Culturales de Cataluña
Calle Aiguablava, 109-113. 08033 Barcelona
marinortegasilvia@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-1844-4913>

Resumen

La eliminación de la corrosión en el patrimonio metálico arqueológico siempre ha sido un reto para el conservador-restaurador. La propuesta que se presenta en estas líneas trata de aportar mejoras hacia una restauración razonada, individualizada, selectiva y respetuosa. La metodología incluye tratamientos fisicoquímicos suaves, gelificados y controlados con los que se puede ser altamente selectivo en la eliminación de los productos de corrosión. Mediante el uso de la quelación controlada dentro de soluciones tamponadas en un pH seguro para el metal, podemos secuestrar iones metálicos que forman parte de las sales metálicas de la corrosión, pero no los átomos del metal constitutivo. De esta manera, se disuelven los productos de corrosión dejando a la vista la superficie original conservada. Como no se necesita trabajo mecánico, se puede alcanzar un nivel de limpieza normalmente difícil de conseguir. Además, como se trata de un proceso estratigráfico, lento y gradual, la limpieza se puede parar en el momento que se decida, según los criterios de intervención y las necesidades de cada caso. Con este método se han eliminado cloruros, óxidos y carbonatos de cobre; cloruros, óxidos e hidróxidos de hierro; acetatos, óxidos, cloruros y carbonatos de plomo, etc. También es un método capaz de eliminar depósitos superficiales, concreciones carbonatadas y sales de diversa índole. Además, el método es respetuoso tanto con el medio ambiente como con la salud del restaurador, ya que no es tóxico.

Palabras clave: corrosión, metal arqueológico, soluciones tampón, quelación, geles, emulsiones

Abstract

Elimination of corrosion in archaeological metal heritage has always been a challenge for conservators. The proposal here presented tries to bring improvements towards a reasoned, individualised, selective and respectful restoration. The methodology includes soft, gelled and controlled physicochemical treatments with which it is possible to be highly selective in the elimination of corrosion products. By using controlled chelation within metal-safe pH buffer solutions, we can remove metal ions that are part of the corrosion metal salts but not the constituent metal atoms. In this way, the corrosion products are dissolved, leaving the original preserved surface visible. As no mechanical work is required, a level of cleanliness that is normally difficult to attain can be achieved. In addition, as it is a stratigraphic, slow and gradual process, the cleaning can be stopped at any time, depending on the intervention criteria and the needs of each case. This method has been used to remove copper chlorides, oxides and carbonates; iron chlorides, oxides and hydroxides; lead acetates, oxides, chlorides and carbonates, etc. It

is also a method capable of removing surface layers, carbonate concretions and different kinds of salts. As it is non-toxic, the method is environmentally friendly and respectful of the conservator's health.

Key words: corrosion, archaeological metal, buffers, chelation, gels, emulsions

1. Introducción

Tradicionalmente, la eliminación de la corrosión en metales arqueológicos se ha efectuado mediante tratamientos mecánicos, químicos, electroquímicos y electrolíticos. Estos procedimientos, documentados ampliamente desde el siglo XIX (Petrie, 1904: 98-102; Rathgen, 1905: 89-150) han marcado gran parte de las intervenciones durante todo el siglo XX y hasta nuestros días (Organ, 1953: 49-52; 1963: 1-9; Thouvenin, 1958: 180-182; Plenderleith, 1967: 209-333; Mourey, 1987; Bertholon y Relier, 1990: 163-221; Volfovsky, 2001; Scott, 2002: 352-373). En las últimas décadas, se han aplicado también otras técnicas como el plasma frío (Borrós y Agulló, 2006: 64-73), el láser (Cooper, 1998; Barrio, 2010: 79-98) o el sistema Pleco de reducción electrolítica localizada (Sánchez *et alii*, 2018) entre otras. El método que planteamos en este artículo surge de la idea de unir y optimizar dos procedimientos para su aplicación controlada en metales arqueológicos. Por un lado, la química tradicional mediante quelación de iones metálicos (Mourey, 1987: 48; Bertholon y Relier, 1990: 201-205; Volfovsky, 2001: 52-54; Flores y Ferrazza, 2011: 400-411; Traver, 2011: 315-326) y por otro los métodos acuosos tamponados, gelificados y emulsionados (Wolbers, 2000, 2012; Dorge, 2004; Cremonesi, 2004, 2015; Angelova *et alii*, 2017). De esta manera, podemos ser altamente respetuosos, aprovechando la selectividad que ofrece la quelación para secuestrar determinados iones metálicos, mientras controlamos otros muchos parámetros para minimizar los riesgos de la intervención. Esto se podría resumir en las *Safer Working Conditions* de la *Green Chemistry* (Wolbers, 2017: 3-8), que incluyen trabajar selectiva y estratigráficamente, evitar posibles residuos y la generación de subproductos, controlar la humectación, el pH, la conductividad eléctrica y la toxicidad.

2. Bases de la metodología

La estrategia de trabajo se basa en tres aspectos principales. Por un lado, en aprovechar la química de los quelantes para secuestrar los iones metálicos de los compuestos que forman las capas de corrosión (Cremonesi, 2004: 86). Por otro lado, se basa en controlar el pH de las soluciones (Wolbers, 2000: 24-34; Cremonesi, 2015: 28-43) para mejorar la solubilidad de los productos de corrosión a la vez que para trabajar de forma controlada en rangos de pH seguros para el metal constitutivo (Pourbaix, 1966; Wolbers, 2018: 4-10). Y, por último, se basa en limitar la humectación y delimitar las zonas de actuación mediante la gelificación y el emulsionado de las soluciones (Wolbers, 2000: 36; 2018: 39-92; Angelova *et alii*, 2017; Cremonesi, 2010: 48).

La propuesta trata de enfocar las intervenciones de manera razonada e individualizada, es decir, no se trabaja con recetas, formulaciones preestablecidas ni concentraciones estándares, sino que en cada caso se valoran diversos factores para así establecer la propuesta de limpieza más selectiva posible. Por lo tanto, antes de empezar una intervención, deberíamos conocer la naturaleza del metal o metales constitutivos de la pieza y la composición de las capas de corrosión que queremos eliminar (sabiendo qué precisamos eliminar podremos actuar selectivamente). También debemos conocer el pH y la conductividad de la pieza (Wolbers, 2016: 13) y los rangos de pH de seguridad de los metales que tratemos, así como tener conocimientos sobre los parámetros de inmunidad-pasivación y equilibrio

Potential E(v)-pH (Pourbaix, 1966). Destacar que el análisis de pH y conductividad de la pieza nos ayuda a planificar la solución de limpieza y además nos ofrece un control pre- y post-tratamiento para comprobar si hemos enjuagado bien y valorar el pH que queda en la pieza.

Mediante la quelación, podemos crear soluciones capaces de secuestrar los iones metálicos necesarios en cada caso. Los quelantes son moléculas capaces de hacer enlaces con iones metálicos bi y trivalentes, es decir: de dos cargas positivas, como el ion Calcio Ca^{2+} o de tres como el ion Hierro (III) Fe^{3+} . Por lo tanto, los quelantes pueden solubilizar en agua iones que antes formaban parte de sales insolubles (Richey, 1975: 229; Cremonesi, 2015: 45). Para ello deben ionizarse (Cremonesi, 2004: 36-42), es decir: los quelantes contienen grupos carboxílicos, pero para poder cumplir su función secuestrante, estos grupos deben ir ganando cargas negativas. Esto se consigue con el incremento del pH, ya que las cargas negativas se forman a partir de superar determinados valores de pH, propios de cada quelante. Estas cargas negativas son las que favorecen el enlace con los iones metálicos, de carga positiva. Por lo tanto, la capacidad quelante depende del pH (Bertholon y Relier, 1990: 201): solo así se ionizan los ácidos pasando a forma de carboxilatos. En cambio, en ambiente ácido, es decir en forma no ionizada, la capacidad de quelación de estas moléculas es prácticamente nula (Cremonesi, 2015: 45). Hay que tener en cuenta también, en el caso de los quelantes aminoácidos (EDTA, DTPA), la desprotonación de los grupos amínicos terciarios, ya que los átomos de nitrógeno proporcionan sus pares de electrones para formar enlaces de coordinación con los iones metálicos (Cremonesi, 2015: 45-46). Destacar también que el pH influye en el grado de solubilidad de los iones metálicos y que, a partir de determinados valores de pH, se pueden generar hidróxidos (Wolbers, 2018: 10). A pH muy alcalino, se incrementan los grupos OH^- (iones hidróxido) a la vez que disminuyen los H^+ (hidrones o cationes hidrógeno). Por lo tanto, se formarían más hidróxidos de los que el quelante pudiera secuestrar (Wolbers, 2018: 10) por lo que estaríamos induciendo corrosión en las piezas tratadas. El control del pH pues, es sumamente importante.

Por otro lado, la selectividad de los quelantes en la eliminación de la corrosión metálica es muy elevada porque se basa en las constantes de estabilidad quelante-ion. Cada sal metálica tiene un producto de solubilidad determinado $\text{pK}_{\text{sp}} = -\log K_{\text{ps}}$ (Lange, 1999; Dean, 2004) que define el equilibrio entre un sólido en solución y sus respectivos iones. Por otro lado, los quelantes tienen también una constante de formación o de preferencia pK_{f} hacia los diferentes iones metálicos y una constante de estabilidad $\text{pK}_{\text{stab}} = -\log (K_{\text{stab}})$. Por ello, solo cuando pK_{stab} supera pK_{sp} es posible la quelación del ion. De esta manera, podemos seleccionar el quelante idóneo para cada tipo de corrosión. Además, es un método muy seguro y predecible porque la quelación solo actúa sobre los iones que forman las capas de corrosión, y no sobre los átomos que forman el núcleo metálico sano. Es decir, los quelantes solo pueden quelar iones metálicos, no átomos metálicos, por lo que no pueden secuestrar átomos del núcleo metálico (Huda, 2002: 213; Cremonesi, 2004: 40).

Ahora bien, como apuntábamos antes, el uso de los quelantes es seguro si se usa en los pH adecuados y dentro de una solución tampón o *buffer* (Wolbers, 2000: 137-156; Cremonesi, 2015: 9, 38, 65-67). Los quelantes son normalmente ácidos en origen, por lo tanto, si los usamos en forma ácida libre, estos no van a desarrollar acción quelante. Sí van a disolver algunas sustancias por acción del pH, pero también van a actuar de manera poco selectiva y van a atacar el metal por acidez (H^+) (Volfovsky, 2001: 53). Por lo tanto, debemos mantenernos estables en un mismo pH, sin variaciones (Cremonesi, 2015: 38), para trabajar con los pH más seguros para cada metal (Pourbaix, 1966). Además, las concentraciones de quelante y *buffer* deben ser muy bajas y formar compuestos solubles y estables para evitar la persistencia de residuos sólidos o la formación de subproductos en las superficies patrimoniales (Cremonesi, 2015: 50). También, para reducir y controlar la conductividad de la solución (Cremonesi, 2015: 52) con tal de minimizar los riesgos de corrosión electroquímica. Por todos estos motivos creemos importante controlar el pH y la conductividad de las soluciones en lugar de realizar disoluciones simples de

quelante en agua como se han realizado tradicionalmente. En general, los autores que han descrito los tratamientos quelantes tradicionales sobre metal hablan de selectividad y efectividad (Bertholon y Relier, 1990: 202; Volfovsky, 2001: 53; Flores, Ferrazza, 2011: 400-411; Traver, 2011: 315-326; Sierra y Buendía, 2018: 90-95). En algunos casos se han descrito reacciones incontroladas, ligadas al uso de los quelantes en forma ácida, es decir sin apenas efecto quelante y con toda la acción corrosiva de un pH 2-3 (Plenderleith, 1967: 253, 272; Volfovsky, 2001: 53). Algunos autores destacaron la necesidad de incrementar el pH, sin tamponar y sin tener en cuenta los valores pK (Mourey, 1987: 48) y otros, el uso de las sales sódicas del quelante, que poseen un pH alcalino, aunque usadas sin tamponar (Bertholon y Relier, 1990: 201). En cambio, en el ámbito de la conservación de pintura de caballete, pintura mural y documento gráfico sí se ha generalizado, en los últimos años, el uso tamponado de los quelantes (Wolbers, 2000-2018; Cremonesi, 2004-2015; Angelova *et alii*, 2017). En nuestros estudios, todavía inéditos, y en otras investigaciones, los quelantes se han demostrado inofensivos con el metal constitutivo (Huda, 2002: 213; Ahedo, 2017: 356) y con otros materiales anexos como esmaltes y piedras preciosas no carbonáticas (Flores y Ferrazza, 2011: 411).

Ahora bien, cualquier tratamiento acuoso puede causar corrosión electroquímica en los metales (Volfovsky, 2001: 53), más aún si la solución está cargada con especies iónicas (Selwyn, 2004: 19), como es el caso de cualquier solución de limpieza química/fisicoquímica. El control de la conductividad y el pH explicados anteriormente reducen los riesgos de la intervención, pero aún podemos minimizarlos más con la adición de un inhibidor de la corrosión en la solución (Volfovsky, 2001: 56). El Dimetilaminoetanol (DMAE) es un inhibidor orgánico eficaz incluso en presencia elevada de iones cloruro (Rakanta *et alii*, 2013: 507-513) que no cuenta con la toxicidad o los cambios de color que ofrecen el Benzotriazol (BTA) o el 2-Amino-5-Mercapto-1,3,4-Tiadiazol (AMT) (Sease, 1978: 82; Faltermeier, 1998: 5). El DMAE se puede añadir tanto a los baños quelantes, en concentraciones del 1-2 %, como a las soluciones gelificadas y emulsionadas.

Esta metodología mejora también los tratamientos tradicionales de decloración ya que disuelve los cloruros sin generar subproductos. Por ejemplo, el tratamiento de hidróxido sódico (Mourey, 1987: 102) genera hidróxidos de hierro, donde $\text{FeCl}_{2,3} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Fe(OH)}_{2,3} + \text{NaCl}$; el sesquicarbonato sódico genera calconatronita (Horie y Vint, 1982: 185-186) y el AMT genera cambios de coloración (Faltermeier, 1998: 1-6). Además, los nuevos tratamientos consiguen declorar más rápidamente (días o semanas en lugar de meses) según nuestros estudios (aún inéditos) contrastados mediante titrador de cloruros.

Por último, podemos limitar la humectación y delimitar las zonas de actuación mediante la gelificación y el emulsionado de las soluciones. Se pueden usar geles dinámicos y geles rígidos, preferiblemente estos últimos porque no dejan residuos detectables, como el agar (Cremonesi, 2010: 180). Estos geles pueden hacerse muy retentivos para limitar su acción a las capas de corrosión más externas. Las emulsiones nos permiten combinar disolventes orgánicos con la acción quelante y limitar la humectación de la limpieza acuosa gracias a la acción envolvente de las partículas de *pickering* (Wolbers, 2018: 87).

3. Conclusiones

Lejos de aplicar tratamientos químicos o fisicoquímicos de un modo acrítico, el presente artículo ha pretendido revisar los tratamientos quelantes aplicados a metales arqueológicos, mediante una adaptación de los métodos acuosos tamponados, gelificados y emulsionados usados en la limpieza de superficies pictóricas. Gracias al control del pH, de la conductividad, de la humectación, de los parámetros de solubilidad y de las constantes de estabilidad quelante-ion se puede conseguir una alta selectividad y seguridad en los tratamientos. Estas formulaciones pueden eliminar productos de corrosión de

manera estatigráfica y sin acción mecánica, por lo que se puede alcanzar un nivel de limpieza que llegue hasta la superficie original conservada, el núcleo metálico sano o la capa de corrosión que se desee, según los criterios y necesidades de intervención. Por último, destacar que el método es respetuoso tanto para el medio ambiente como para la salud del restaurador.

Bibliografía

- Ahedo, C. (2017): “The use of gel Systems for cleaning water — and solvent — sensitive paintings”. En L.V. Angelova, B. Ormsby, J.H. Townsend y R. Wolbers: *Gels in the Conservation of Art*. Archetype Publications. London: 356-359.
- Angelova, L.V., Ormsby, B., Townsend, J.H. y Wolbers, R. (2017): *Gels in the Conservation of Art*. Archetype Publications. London.
- Barrio, J. (2010): “La tecnología láser aplicada a los procesos de conservación y restauración de objetos metálicos arqueológicos”. *Patrimonio Cultural de España 4*. Ministerio de Cultura. Madrid: 79-98.
- Bertholon, R. y Relier, C. (1990): “Les métaux archéologiques”. En M.C. Berducou (ed.): *La conservation en archéologie*. Masson. Paris: 163-221.
- Borrós, S. y Agulló, N. (2006): “La técnica de plasma frío como herramienta en la restauración y conservación de Material Arqueológico”. En J. Barrio (ed.): *Innovación Tecnológica en conservación y restauración del Patrimonio*. Serie Tecnología y Conservación del Patrimonio Arqueológico, I. Universidad Autónoma de Madrid. Madrid: 64-73.
- Cooper, M. (1998): *Laser cleaning in conservation, an introduction*. Butterworth-Heinemann. Oxford.
- Cremonesi, P. (2004): *L'uso di tensioattivi e chelanti nella pulitura di opere policrome*. Il Prato, Collana i Talenti. Padova.
- Cremonesi, P. (2010): “Rigid gels and Enzym cleaning”. En Mecklenburg, M. (ed.): *Cleaning 2010. New insights in the cleaning of paintings*. Universitat Politècnica de València: 179-183. <<https://doi.org/10.5479/si.19492359.3.1>>.
- Cremonesi, P. (2015): *El ambiente acuoso para el tratamiento de obras policromas*. Il Prato, Collana i Talenti. Padova.
- Dean, A. (2004): *Dean's analytical chemistry handbook*. McGRAW-HILL, INC. New York.
- Dorge, V. (ed.) (2004): *Solvent gels for the cleaning of works of Art. The Residue Question*. Getty Conservation Institute Publications. Los Angeles.
- Faltermeier, R.B. (1998): “Colour changes induced when treating copper and copper alloy archaeological artefacts with the corrosion inhibitors benzotriazole and amini-mercaptop-thidiazole”. *Scottish Society for Conservation and Restoration Journal*, 9: 1-6.
- Flores, M.LL. y Ferrazza, L. (2011): “Estudio y aplicación del agente quelante DTPA (ácido dietilentiuramino pentaacético) como tratamiento de conservación y restauración a una obra de orfebrería con esmaltes”. En S. Díaz y E. García (coords.): *IV Congreso Latinoamericano de Conservación y Restauración de Metal*. Madrid, del 13 al 17 de septiembre de 2011. GEIIC. Ministerio de Educación, Cultura y Deporte. Madrid: 400-411.
- Horie, C.V. y Vint, J.A. (1982): “Chalconatronite: a by-product of conservation?”. *Studies in Conservation*, 27: 185-186. <<https://doi.org/10.1179/sic.1982.27.4.185>>.
- Huda, K. (2002): “A note of the efficacy of ethylenediaminetetra-acetic acid disodium salt as a stripping agent for corrosion products of cooper”. *Studies in Conservation*, 47: 211- 216. <<https://doi.org/10.1179/sic.2002.47.3.211>>.
- Lange, N. (1999): *Lange's handbook of chemistry, 15th edition*. McGRAW-HILL, INC. New York.

- Mourey, W. (1987): *La conservation des antiquités métalliques: de la fouille au musée*. Éditorial LCRRA. Draguignan.
- Organ, R.M. (1963): "Aspects of bronze patina and its treatment". *Studies in Conservation*, 8, 1: 1-9. <<https://doi.org/10.1179/sic.1963.002>>.
- Petrie, F. (1904): *Methods & Aims in Archaeology*. British Library. London.
- Plenderleith, H.J. (1967): *La conservación de antigüedades y obras de arte*. Ministerio de Educación y Ciencia. Dirección General de Bellas Artes. Madrid.
- Pourbaix, M. (1966): *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. NACE International-Cebelcor. Houston-Brussels.
- Rakanta, E., Zafeiropoulou, Th. y Batis, G. (2013): "Corrosion protection of steel with DMEA-based organic inhibitor". *Construction and Building Materials*, 44: 507-513. <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.03.030>>.
- Rathgen, F. (1905): *The Preservation of Antiquities. A handbook for Curators*. Cambridge University Press. New York.
- Richey, W.D. (1975): "Chelating agents, a review". *Studies in Conservation*, 20: 229-234. <<https://doi.org/10.1179/sic.1975.s1.038>>.
- Sánchez, R.M., Ibarra, I.J. y Roca, M.J. (2018): *Fabricación y optimización de un sistema para limpieza superficial de metales por electrolisis: PLECO*. Trabajo Fin de Grado. Grado en Ingeniería Química Industrial. Universidad Politécnica de Cartagena.
- Scott, D.A. (2002): *Cooper and bronze in Art*. Getty Publications. Los Angeles.
- Sease, C. (1978): "Benzotriazole: A review for conservators". *Studies in Conservation*, 23: 76-85. <<https://doi.org/10.1179/sic.1978.011>>.
- Selwyn, L. (2004): *Métaux et corrosion. Un manuel pour le professionnel de la conservation*. Institut canadien de conservation. Ottawa.
- Sierra, J. L. y Buendía, M. (2018): "Gestión y conservación del conjunto monetario de la Fragata Nuestra Señora de las Mercedes: Restauración de 40.000 monedas". En M.T. Doménech y A. Doménech (eds.): *Third European Conference on electrochemical method applied to the conservation of artworks*. Valencia, 28 de marzo de 2017. Editorial Universitat Politècnica de València. Valencia: 90-95.
- Thouvenin, A. (1958): "Une nouvelle méthode de déchloration des bronzes antiques provenant des fouilles". *Revue Archéologique*, 2: 180-182.
- Traver, I. (2011): "Funcionalidad versus conservación en piezas de orfebrería destinadas al culto: el ejemplo del estudio y restauración de la cruz procesional de Tibi". En S. Díaz y E. García (coords.): *IV Congreso Latinoamericano de Conservación y Restauración de Metal*. Madrid, del 13 al 17 de septiembre de 2011. GEIIC. Ministerio de Educación, Cultura y Deporte. Madrid: 315-326.
- Volfovsky, C. (2001): *La conservation des métaux*. CNRS Éditions, Paris.
- Wolbers, R. (2000): *Cleaning Painted Surfaces, Aqueous Methods*. Archetype Publications. London.
- Wolbers, R. (2012): *Macroemulsions/Microemulsions Workshop: New Methods of Cleaning Surfaces*. Restauratoren Nederland, Reinwardt Academy. Amsterdam.
- Wolbers, R. (2016): *Nuevas posibilidades de los sistemas acuosos en los tratamientos de restauración. Retos y estrategias*. Workshop. Instituto del Patrimonio Cultural de España. Ministerio de Educación y Deporte. Madrid.
- Wolbers, R. (2017): "Gels, green chemistry, gurus and guides". En L.V. Angelova, B. Ormsby, J.H. Townsend y R. Wolbers: *Gels in the Conservation of Art*. Archetype Publications. London: 3-8.
- Wolbers, R. (2018): *General cleaning materials and methods for wall paintings*. Workshop. ESCRBCC. Barcelona.



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 multidisciplinares 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).