

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		

Medida directa de potenciales de circuito abierto como técnica no invasiva de evaluación del grado de corrosión de objetos arqueológicos

Direct measurement of open circuit potentials as a non-invasive technique for evaluating the degree of corrosion of archaeological objects

MARÍA AMPARO PEIRÓ RONDA

Sección de Restauración y Conservación de Patrimonio
Diputación de Valencia.
Carretera Burjassot - Torres Torres, km 9. Bétera (València)
mara.peiro@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-1882-7650>

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>

Resumen

En este trabajo se presenta una nueva metodología para el análisis del patrimonio metálico basada en la evaluación del grado de corrosión de objetos metálicos de origen arqueológico, así como en la efectividad de los tratamientos de estabilización y pasivación. La técnica consiste en la medida directa del potencial de circuito abierto (*open circuit potential*, OCP) «en seco» entre dos puntos del objeto, uno de los cuales corresponde a una región conductora. La evolución con el tiempo del OCP muestra variaciones que pueden relacionarse con el llamado potencial de contacto metal-semiconductor, que expresa la diferencia de potencial que se establece entre un metal y un semiconductor cuando se crea una comunicación eléctrica entre ellos. Dado que los productos de corrosión metálica poseen en mayor o menor medida un carácter semiconductor, esas diferencias de potencial de contacto determinarían las variaciones que se registran en las medidas de OCP.

Palabras clave: técnica electroquímica, metales, arqueología, restauración, corrosión

Abstract

This work presents a new methodology for the analysis of metallic heritage based on the evaluation of the degree of corrosion of metallic objects of archaeological origin, as well as the effectiveness of stabilization and passivation treatments. The technique consists of the direct measurement of the “dry” open circuit potential (OCP) between two points of the object, one of which corresponds to a conducting region. The evolution over time of the OCP shows variations that can be related to the so called metal-semiconductor contact potential, which expresses the potential difference that is established between a metal and a semiconductor when an electrical communication is created between them. Since metallic corrosion products have a semiconducting nature to a greater or lesser extent, these differences in contact potential would determine the variations recorded in the OCP measurements.

Key words: electrochemical technique, metals, archeology, restoration, corrosion

1. Introducción

Los conservadores y restauradores de material arqueológico metálico nos enfrentamos habitualmente ante la problemática constante de los productos corrosión, en particular los efectos que producen los cloruros en piezas de hierro y la eficacia de los tratamientos parciales de decoloración. Debido a la naturaleza porosa de los productos de corrosión, la mineralización de la superficie de las piezas de hierro puede progresar continuamente hasta que el núcleo metálico se mineraliza por completo (Selwyn, 2004). Durante su periodo de enterramiento, los objetos pasan de mantener aproximadamente su forma y tamaño original, hasta perder su aspecto primitivo por la aparición progresiva de los productos de corrosión deformante (Rémazeilles *et alii*, 2009). En consecuencia, el seguimiento del estado de degradación y la eficacia los procedimientos de estabilización mediante técnicas no destructivas están recibiendo cada vez más atención.

Una de las técnicas más utilizadas es la espectroscopia de impedancia electroquímica (*electrochemical impedance spectroscopy*, EIS) que utiliza electrolitos acuosos no agresivos (Cano, Lafuente y Bastidas, 2010) y electrolitos en forma de gel (Ramírez-Barat y Cano, 2009). Esta técnica se investiga intensivamente debido a su capacidad para proporcionar información analítica en un amplio rango de escalas de tiempo. Las mediciones de potencial de circuito abierto (OCP) también se han utilizado para caracterizar materiales metálicos (Degrigny *et alii*, 2010) y evaluar la corrosión en armaduras dentro de hormigón (Duffó *et alii*, 2011). Estos últimos métodos, directamente inspirados en el método estandarizado de la Sociedad Americana de Ensayos y Materiales (ASTM) (A.S.T.M. Standard, C876, 2009) implican el uso de un electrodo de referencia (típicamente Cu/CuSO₄) conectado a la superficie del hormigón mediante una esponja o papel húmedo (Sassolini *et alii*, 2019).

El empleo de electrolitos tipo gel puede minimizar los problemas asociados a los contactos con la humedad, pero la aplicación de estos geles a objetos de hierro arqueológicos, donde el nivel de mineralización es alto y la superficie es irregular, es difícil. En este trabajo presentamos una metodología electroquímica «seca» que consiste en el registro de la diferencia de potencial entre dos puntos del objeto, uno de los cuales corresponde al núcleo metálico. La película de humedad ambiental superficial actúa como electrolito permitiendo una respuesta electroquímica bien definida (Doménech-Carbó *et alii*, 2021).

2. Experimental

2.1. Instrumentación y métodos

Las mediciones del OCP se realizaron con un potencióstato CH 660I conectando los terminales del electrodo de trabajo y de referencia a través de pinzas de cocodrilo a dos puntos seleccionados del objeto como se esquematiza en la figura 1. Para evitar la degradación mecánica del objeto, se interponen dos láminas de papel de aluminio (5 mm de ancho) entre la superficie del mismo y las pinzas, una de las cuales se conecta necesariamente a una región del objeto que muestre bajo nivel de corrosión. Esto permite realizar un *mapping* del nivel de corrosión de diferentes áreas de la superficie del objeto, una en una zona con más productos de corrosión y la otra sobre el metal directamente o zona con menor corrosión. Con esta disposición de los electrodos, el equipo actúa como voltímetro de elevada impedancia midiendo la diferencia de potencial, V_D , (figura 1) considerando la contribución de la diferencia del metal y el producto de corrosión del metal.

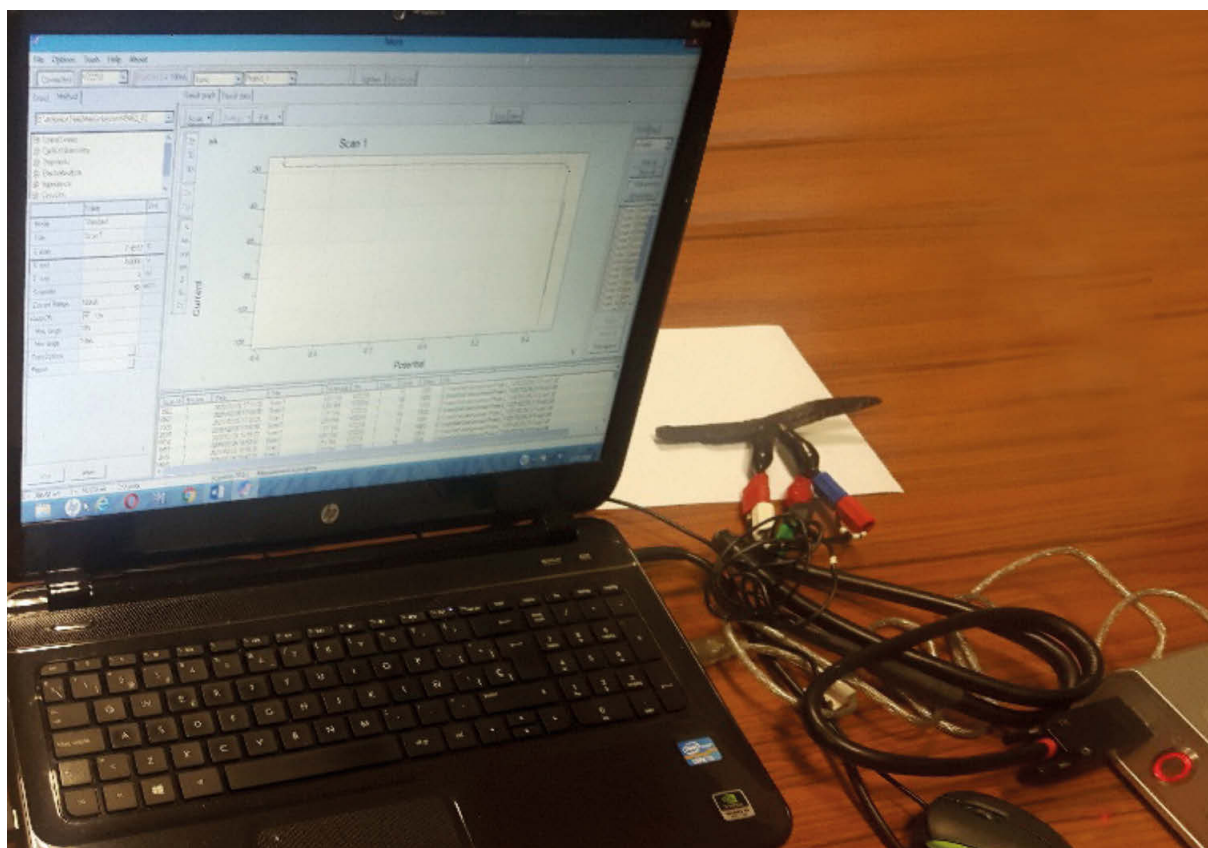


Figura 1. Fotografía que muestra la configuración experimental con una de las piezas de hierro estudiadas con las conexiones a través de láminas de aluminio

Figure 1. Photograph showing the experimental setup with one of the iron pieces studied with the connections through aluminum sheets

2.2. Casos de estudio

Se describe la aplicación de la técnica a un conjunto de objetos de hierro procedentes del yacimiento ibérico de La Bastida de les Alcusses (Moixent, València, Spain), fechado en torno al siglo IV a. C., que forman parte del conjunto ritual hallado en las campañas de excavación de los años 2010 y 2011 en la puerta principal del poblado y que actualmente se encuentran depositadas en el Museo de Prehistoria de Valencia (Vives-Ferrándiz Sánchez *et alii*, 2015). Además, se emplearon varios materiales de referencia como clavos de acero inoxidable contemporáneos, mostrando la existencia de diferencias significativas entre los mismos. Las mediciones se han efectuado sobre materiales sin restaurar que presentan la corrosión original de enterramiento y piezas restauradas sometidas a limpieza, estabilización y diversos tratamientos de decloruración convencionales. Las características de las muestras y los tratamientos de estabilización aplicados se resumen en la tabla 1.

Objeto	Referencia	Sin restaurar	Restaurado	Tratamiento de cloruración
Clavo remachado	n° 45460 188960		X	Trietanolamina
Clavo remachado	n° 45461 188966		X	NaOH
Clavo remachado	n° 45462		X	Sulfito alcalino Na_2SO_3 + NaOH
Clavo remachado	n° 45463		X	NaHCO_3 + Na_2CO_3
Clavo remachado	n° 24864		X	NaOH
Extremo de vaina	n° 30664		X	NaOH
Punta de lanza	n° 30652		X	NaOH
Punta de lanza	n° 30648		X	NaOH
Clavo remachado	n° 188965	X		
Clavo remachado	n° 188912	X		
Clavo remachado	n° 188887	X		
Clavo remachado	n° 188972	X		
Mango de escudo	n° 161051	X		
Formón	n° 160626	X		
Lámina curva	n° 164962	X		

Tabla 1. Características de los objetos arqueológicos estudiados y de los tratamientos de estabilización/decloruración aplicados a algunos de ellos

Table 1. Characteristics of the archaeological objects studied and the stabilization / dechlorination treatments applied to some of them

3. Resultados y discusión

En la figura 2 se muestra una respuesta OCP típica, registrada para un clavo sometido a tratamiento de decloruración. Se observa una variación exponencial del potencial con el tiempo restringida a unos pocos mV sobre la que destacan una serie de registros transitorios, de duración inferior al segundo, abruptos. Estos pueden atribuirse a procesos de carga/descarga asociados a la discontinuidad de la pátina metálica que imitan en cierta medida los fenómenos transitorios de corrosión por picaduras (Berthomé, Malki, y Baroux, 2006). Estas características son particularmente interesantes en lo que respecta al hierro arqueológico porque pueden estar asociadas a la porosidad y compactación de la pátina metálica, así como a la presencia de depósitos de cloruros que persisten a largo plazo en los objetos incluso después del tratamiento estabilizador (Selwyn, 2004).

De acuerdo con el modelo propuesto por Dillman *et alii*, 2006, en el caso de materiales sin restaurar el metal está cubierto por una capa densa de producto de corrosión (*dense product layer*, DPL), constituida por oxihidróxidos férricos, principalmente goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) y lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), a su vez cubierta por una capa de productos de alteración, el «medio transformado» (*transformed medium*, TM) que constituye una zona de transición entre los DPL y el suelo (ver esquema en figura 3). Esta capa contiene tanto productos de corrosión como materiales del suelo como calcita, arcillas y cuarzo. El núcleo de metal puede estar cubierto por una capa de óxidos conductores (principalmente magnetita) y el DPL puede estar atravesado por mármoles de óxido (magnetita y/o maghemita), inclusiones de escoria del metal, así como grietas, poros e inclusiones de minerales extraños.

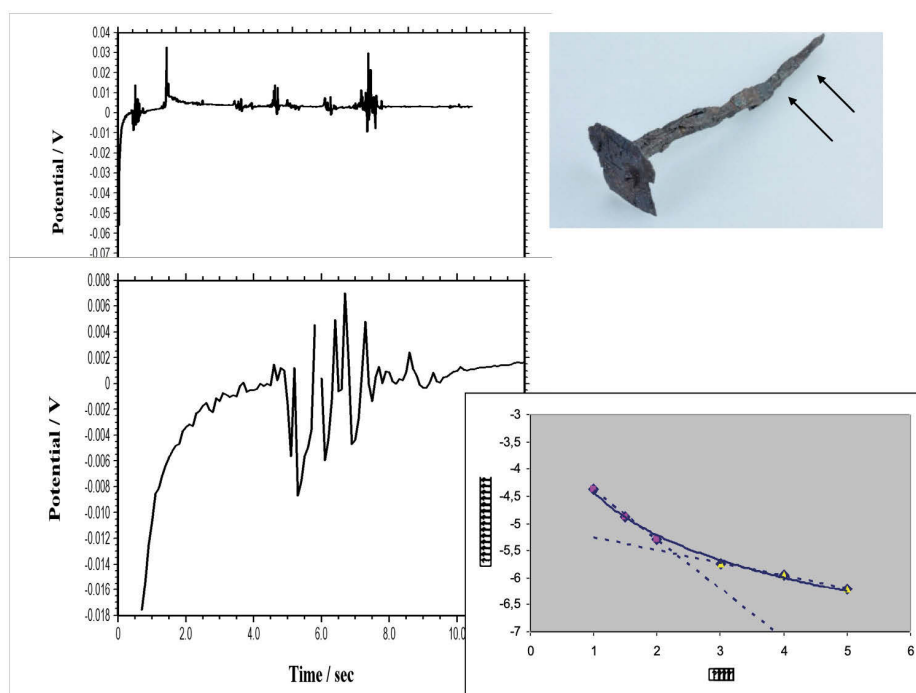


Figura 2. Medición de electroquímica «en seco». a,b. V_D vs. t curvas registradas para un clavo sometido a tratamiento de decloración con bicarbonato-carbonato sódico (NaHCO_3 , 2,5 % + carbonato sódico Na_2CO_3 2,5 %) del yacimiento arqueológico de La Bastida de les Alcusses, Moixent (nº de cat. 188885) mostrando detalles en diferentes intervalos de tiempo que revelan las abruptas respuestas transitorias. c. Imagen fotográfica. d. Curva $\ln(V_D - V_D^\infty)$ vs. t

Figure 2. Measurement of “dry” electrochemistry. a,b. V_D vs. t curves for a nail subjected to dechlorination treatment with sodium bicarbonate NaHCO_3 , 2.5 % + sodium carbonate Na_2CO_3 2.5 % from the archaeological site of La Bastida de les Alcusses, Moixent (cat. no. 188885) showing details of different time intervals revealing sharp transient responses. c. Photographic image. d. $\ln(V_D - V_D^\infty)$ vs. t curve

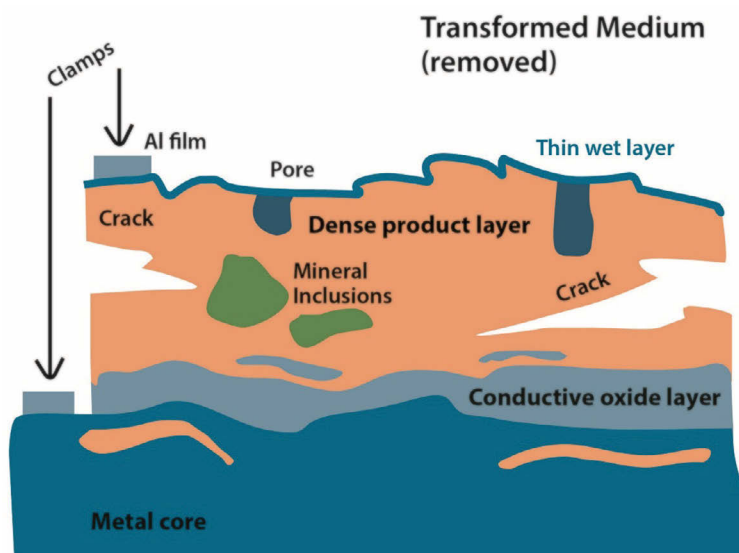


Figura 3. Descripción esquemática de la estructura de las capas de corrosión en un hierro arqueológico enterrado en el suelo y conexiones eléctricas en el estudio actual (basado en Dillman *et alii*, 2006)

Figure 3. Schematic description of the structure of the corrosion layers on an archaeological iron buried in soil and electrical connections in the present study (based on Dillman *et al.*, 2006)

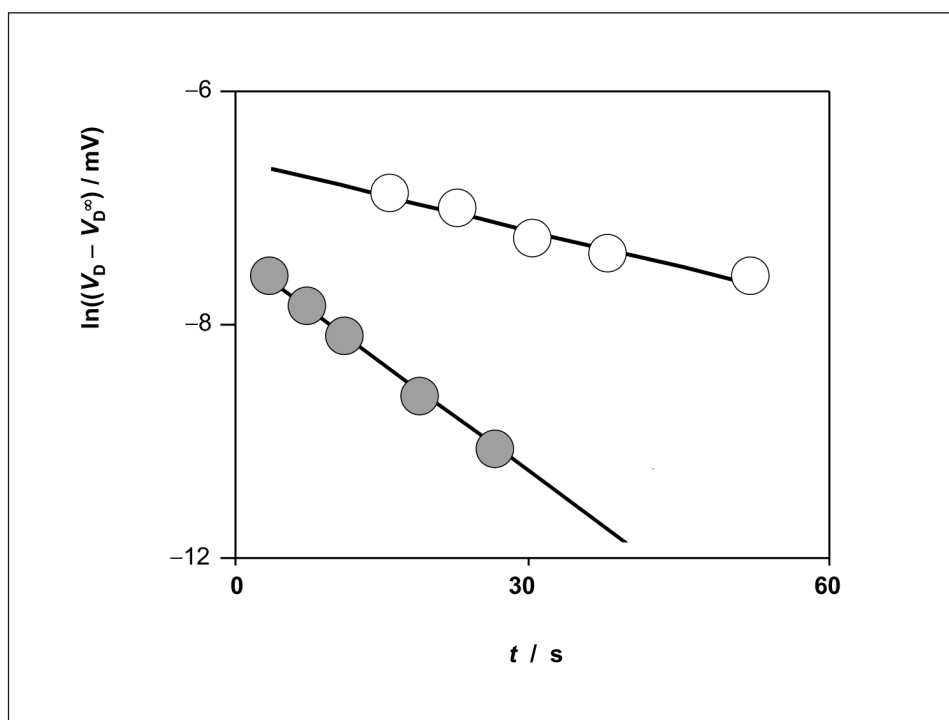


Figura 4. Gráficas $\ln(V_D - V_D^\infty)$ frente a t , obtenidas para clavos cat. nº 188887 (círculos blancos) y 188960 (círculos grises), el segundo de los cuales se sometió a tratamiento de decloruración con NaOH

Figure 4. Graphics $\ln(V_D - V_D^\infty)$ vs. t plots for nails cat. no. 188887 (white circles) and 188960 (grey circles), the second of which was submitted to dechlorination with NaOH

Cuando se trata de objetos con elevado grado de corrosión sin restaurar, la respuesta global es también exponencial pero ahora en un intervalo del orden de 200-800 mV sobre la que destacan registros transitorios menos abruptos que en el caso anterior. Si representamos el logaritmo del potencial en función al tiempo obtenemos unas variaciones lineales que se ajustan a una variación de V_D con características de tiempo, pueden variar significativamente de unos puntos a otros del mismo objeto, y pueden interpretarse en términos de la ecuación siguiente:

$$V_D = V_D^o + (V_D^\infty - V_D^o)(1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

Esta ecuación predice que el logaritmo de la diferencia $V_D - V_D^\infty$ debe variar linealmente con el tiempo:

$$\ln(V_D - V_D^\infty) = \ln(V_D^\infty - V_D^o) - kt \quad (2)$$

La constante k que corresponde a la pendiente de las rectas obtenidas proporciona una medida de la extensión de la corrosión de forma que cuanto mayor es la k , mayor es la rapidez con la que cambia el potencial. La figura 4 muestra algunas gráficas $\ln(V_D - V_D^\infty)$ frente a t obtenidas para los clavos cat. nº 188887 (sin intervenir) (círculos blancos) y 188960 (círculos grises), el segundo de los cuales se sometió a tratamiento de decloruración con Trietanolamina. Puede observarse que la pendiente es mucho menos acusada en el primero que en el segundo, mostrando valores claramente separados de la constante de velocidad k .

La combinación de los valores de k y del OCP límite (V_D^∞) permite agrupar las muestras estudiadas en diferentes tipos, como vemos en la figura 5. De acuerdo con este esquema, las mediciones de V_D

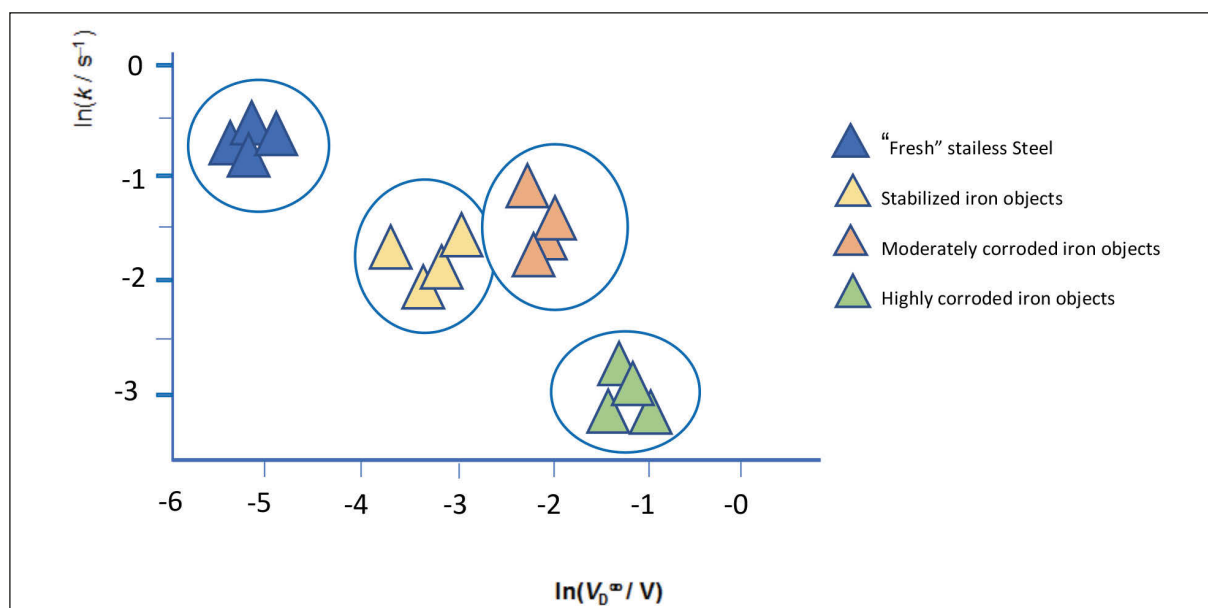


Figura 5. Representación doble logarítmica de k frente a V_D^∞ para los objetos arqueológicos estudiados

Figure 5. Representation Double logarithmic plot of k vs. V_D^∞ for the archaeological objects in this study

en clavos de acero inoxidable (color azul), así como las realizadas conectando dos objetos arqueológicos metálicos (ligeramente corroídos), arrojan valores de V_D alrededor de unos pocos mV. También de acuerdo con las consideraciones anteriores, los valores límite de V_D cuando el núcleo metálico está conectado a regiones de corrosión moderada o grave, tienden a valores claramente más altos (color verde).

Estos datos electroquímicos se pueden utilizar para monitorear el estado de corrosión de los objetos arqueológicos, lo que provoca el mapeo de regiones con diferentes grados de corrosión. En el diagrama de la figura 5 vemos cómo una representación doble logarítmica de k frente a V_D^∞ separa claramente los objetos altamente corroídos y levemente corroídos, pero también los objetos sometidos a tratamientos estabilizadores. Esto abre la posibilidad de una evaluación de la eficacia de diferentes tratamientos estabilizantes, un tema de gran interés en conservación y restauración.

4. Conclusiones

A falta de realizar estudios más detallados sobre un modelo que identifique claramente los procesos implicados en las mediciones de OCP «en seco», podemos considerar que esta técnica electroquímica es una herramienta prometedora para obtener información sobre el tipo y grado de corrosión de los objetos arqueológicos de hierro, así como evaluar la eficacia de los tratamientos de dechloruración. El método proporciona una metodología rápida y no destructiva que puede emplearse en objetos arqueológicos sin merma de su identidad y además consiste en un método de análisis económico, fácil de realizar *in situ* y con resultados inmediatos.

El desarrollo futuro del trabajo sobre el que estamos trabajando se centra en:

- Desarrollar un modelo teórico elaborado de los mencionados procesos de carga.
- Estudiar la posibilidad de discriminar diferentes métodos de dechloruración.
- Estudiar la posible correlación de los transitorios abruptos con la existencia de «bolsas de cloruros» dentro del metal.

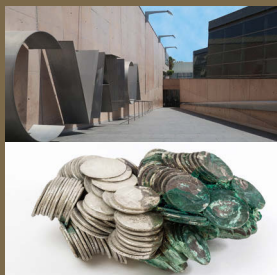
Agradecimientos

A Jaime Vives-Ferrándiz, conservador del Museo de Prehistoria de Valencia y a la colaboración del propio Museo en la disponibilidad de muestras originales para su estudio y análisis.

Bibliografía

- A.S.T.M. Standard, C876: *Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009.
- Berthomé G., Malki B. y Baroux B. (2006): "Pitting transients analysis of stainless steels at the open circuit potencial". *Corros. Sci.*, 48: 2432-2441.
- Cano E., Crespo A., Lafuente D. y Ramírez-Barat B. (2014): "A novel gel polymer electrolyte cell for in-situ application of corrosion electrochemical techniques". *Electrochem. Commun.*, 41: 16-19.
- Cano E., Lafuente D. y Bastidas D.M. (2010): "Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: A review". *J. Solid State Electrochem.*, 14: 381-391.
- Cheng W. y Compton R.G. (2014): "Electrochemical detection of nanoparticles by 'nano-impact' methods". *TrAC Trends Anal. Chem.*, 58: 79-89.
- Degrigny C., Guibert G., Ramseyer S. *et alii* (2010): "Use of E_{corr} vs time plots for the qualitative analysis of metallic elements from scientific and technical objects: The SPAMT Test Project". *J. Solid State Electrochem.*, 14: 425-435.
- Dickinson E.J.F., Rees N.V. y Compton R.G. (2012): "Nanoparticle-electrode collision studies: Brownian motion and the timescale of nanoparticle oxidation". *Chem. Phys. Lett.*, 528: 44-48.
- Di Turo F., De Vito C., Coletti F., Mazzei F., Antiocchia R. y Favero G. (2017): "A multi-analytical approach for the validation of a jellified electrolyte: Application to the study of ancient bronze patina". *Microchem. J.*, 134: 154-163.
- 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.
- Doménech-Carbó A., Peiró-Ronda M.A., Vives-Ferrándiz J., Duffó G.S. y Farina S. (2021): "'Dry' electrochemistry: a non-invasive approach to the characterization of archaeological iron objects". *Electrochem. Commun.*, 125: artic. 106992.
- Duffó G.S., Farina S.B. y Soriano C.M. (2009): "Characterization of solid embeddable reference electrodes for corrosion monitoring in reinforced concrete structures". *Electrochim. Acta*, 54: 1010-1020.
- Neff D., Dillmann P., Descostes M. y Beranger G. (2006): "Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: Estimation of the average corrosion rates involving analytical techniques and thermodynamic calculations", *Corros. Sci.*, 48: 2947-2970.
- Ramírez-Barat B. y Cano E. (2015): "The use of agar gelled electrolyte for in situ electrochemical measurements on metallic cultural heritage". *Electrochim. Acta*, 182: 751-762.
- Rémazeilles C., Neff D., Kergourlay F., Foy E., Conforto E., Guilminot E., Reguer S., Refait P. y Dillmann P. (2009): "Mechanisms of long-term anaerobic corrosion of iron archaeological artefacts in seawater". *Corros. Sci.*, 51: 2932-2941.
- Sassolini A., Colozza N., Papa E., Hermansson K., Cacciotti I. y Arduini F. (2019): "Screen-printed electrode as a cost-effective and miniaturized analytical tool for corrosion monitoring of reinforced concrete". *Electrochem. Commun.*, 98: 69-72.

- Selwyn L. (2004): *Overview of archaeological iron: the corrosion problem, key factors affecting treatment, and gaps in current knowledge*. Proc. Metal 2004. National Museum of Australia. Canberra: 294-306.
- Scholz F., Hellberg D., Harnisch F., Hummel A. y Hasse U. (2004): "Detection of the adhesion events of dispersed single montmorillonite particles at a static mercury drop electrode". *Electrochem. Commun.*, 6: 929-933.
- Venkatraman, Cole I.S. y Emmanuel B. (2011): "Model for corrosion of metals covered with M.S. thin electrolyte layers: Pseudo-steady state diffusion of oxygen". *Corros. Sci.*, 56: 7171-7179.
- Venkatraman M.S., Cole I.S. y Emmanuel B. (2011): "Corrosion under a porous layer: A porous electrode model and its implications for self-repair". *Corros. Sci.*, 56: 8192-8203.
- Vives-Ferrándiz Sánchez, J., Iborra Eres, P., Bonet Rosado, H., Pérez Jordà, G., Carrión Marco, Y., Quesada Sanz, F., Ferrer García, C. y Tortajada Comeche, G. (2015): "Ofrendas para una entrada: un depósito ritual en la Puerta Oeste de la Bastida de les Alcusses (Moixent, Valencia)". *Trabajos de Prehistoria*, 72(2): 282-303. <<https://doi.org/10.3989/tp.2015.12155>>.



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).