



**2nd European conference on
electrochemical methods
applied to the
conservation of artworks**

**Valencia
23th September
2014**

Proceedings

Editors:

María Teresa Doménech-Carbó & Antonio Doménech-Carbó

EDITORIAL UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Proceedings of the Second European
Conference on electrochemical methods
applied to the conservation of artworks

Valencia, 23th September, 2014

Editors

María Teresa Doménech-Carbó

Antonio Doménech-Carbó

EDITORIAL

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

*Actas de la Segunda Conferencia Europea
sobre métodos electroquímicos aplicados a
la conservación de obras de arte*

Valencia, 23 Septiembre, 2014

Editores

María Teresa Doménech-Carbó

Antonio Doménech-Carbó

**EDITORIAL
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**

Congresos UPV

Los contenidos de esta publicación han sido evaluados por el Comité Científico que en ella se relaciona y según el procedimiento que se recoge en <http://www.etsit.upv.es/docencia/jornadas-docentes.html>

© Editores :

M^a Teresa Doménech-Carbó
Antonio Doménech-Carbó

© de los textos: los autores

© 2015, de la presente edición: Editorial Universitat Politècnica de València
www.lalibreria.upv.es / Ref: 6213_01_01_01

ISBN: 978-84-9048-323-7 (versión impresa)

Queda prohibida la reproducción, la distribución, la comercialización, la transformación y, en general, cualquier otra forma de explotación, por cualquier procedimiento, de la totalidad o de cualquier parte de esta obra sin autorización expresa y por escrito de los autores.

FOREWORDS

This book is issued at the occasion of the 2st European Conference on electrochemical methods applied to the conservation of artworks, held in Valencia, on 23th September, 2014. This Conference has been hosted by the Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio of the Universitat Politècnica de València and has been organized under the auspices of the Ministerio de Ciencia e Innovación, the Universitat Politècnica de València, the Universitat de València and the Universidad de Granada and the microcluster *Grupo de análisis científico de bienes culturales y patrimoniales y estudios de ciencia de la conservación* (Ref. 1362) belonging to the Valencia International Campus of Excellence.

This Conference takes part of the dissemination of results plan established in the projects CTQ2011-28079-CO3-01, 02 and 03 co-supported by ERDEF funds inscribed in the Programa de Proyectos de Investigación no orientada del Plan Nacional I+D+I 2012-2014 of the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación.

The Conference has been organized as an exceptional updating of the advances carried out in the last years in the application of electrochemical techniques in the field of heritage conservation. The Conference has a complete program that included four Invited Key Lectures devoted to the contribution of the electrochemical techniques to solve the general problems of the analysis of art and archaeological objects and their conservation treatments, respectively. The program is completed with a workshop where the researchers responsible for the R+D project present the most relevant results obtained. The workshop also includes with an exhibition of the capabilities of the nanoelectrochemical techniques developed in the project, which enable among other, the *in situ* analysis of nanosamples.

We would like to thank the Local Committee for their constant work in the hard tasks needed for a successful meeting, the Scientific Committee for valuable advice and the production of an excellent Scientific Program and to all sponsoring institutions for their support without which this Conference would not have been possible.

The editors

María Teresa Doménech-Carbó & Antonio Doménech-Carbó

PRÓLOGO

Este libro está editado con ocasión de la 2ª Conferencia Europea sobre métodos electroquímicos aplicados a la conservación de obras de arte celebrada en Valencia el 23 de septiembre de 2014. Esta Conferencia ha sido organizada por el Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València bajo los auspicios del Ministerio de Ciencia e Innovación y el microcluster Grupo de análisis científico de bienes culturales y patrimoniales y estudios de ciencia de la conservación (Ref. 1362) del Valencia International Campus of Excellence.

Esta Conferencia forma parte de las actividades de difusión de resultados de los proyectos CTQ2011-28079-CO3-01, 02 y 03 cofinanciados con fondos FEDER inscritos en el Programa de Proyectos de Investigación no orientada del Plan Nacional I+D+I 2012-2014 del Ministerio de Ciencia e Innovación.

La Conferencia ha sido organizada como una excepcional puesta al día de los avances llevados a cabo en los últimos años en la aplicación de técnicas electroquímicas en el campo de la conservación del patrimonio. La Conferencia tiene un programa completo que incluye cuatro Conferencias plenarias relativas a la contribución de las técnicas electroquímicas a resolver los problemas generales del análisis de obras de arte y objetos arqueológicos y sus tratamientos de conservación y restauración respectivamente. El programa se completa con un taller donde los investigadores al frente del proyecto I+D presentan los resultados más relevantes obtenidos. El taller incluye también una exhibición práctica de las capacidades de las técnicas nanoelectroquímicas desarrolladas en el proyecto las cuales permiten, entre otros, el análisis in situ analysis de nanomuestras.

Nos gustaría dar las gracias al Comité Local por su trabajo constant en las laboriosas actividades necesarias para conseguir unas Jornadas exitosas, al Comité Científico por su valiosa asesoría y por la producción de un excelente Programa científico y a todas las instituciones que han contribuido con su apoyo y sin el cual esta Conferencia no habría sido posible.

Los editores

María Teresa Doménech-Carbó & Antonio Doménech-Carbó

**COMMITTEES INVOLVED IN THE ORGANIZATION OF THE 2ST
EUROPEAN CONFERENCE ON ELECTROCHEMICAL
METHODS APPLIED TO THE CONSERVATION OF ARTWORKS**

SCIENTIFIC COMMITTEE

Prof. Dr. María Teresa DOMÉNECH-CARBÓ
Universitat Politècnica de València, Spain

Prof. Dr. Antonio DOMÉNECH-CARBÓ
Universitat de València, Spain

Prof. Dr. Fernando BOLIVAR-GALIANO
Universidad de Granada, Spain

LOCAL COMMITTEE

Prof. Dr. María Teresa DOMÉNECH-CARBÓ
Universitat Politècnica de València, Spain

Prof. Dr. Antonio DOMÉNECH-CARBÓ
Universitat de València, Spain

Mónica ESPÍ-PASTOR
Institut Univ. de Restauració del Patrimoni, Spain

Ignasi GIRONÉS-SARRIÓ
Institut Univ. de Restauració del Patrimoni, Spain

Dr. Laura OSETE-CORTINA
Institut Univ. de Restauració del Patrimoni, Spain

**COMITÉS INVOLUCRADOS EN LA ORGANIZACIÓN DE LA 2ª
CONFERENCIA EUROPEA SOBRE MÉTODOS
ELECTROQUÍMICOS APLICADOS A LA CONSERVACIÓN DE
OBRAS DE ARTE**

COMITÉ CIENTÍFICO

Prof. Dr. María Teresa DOMÉNECH CARBÓ
Universitat Politècnica de València, Spain

Prof. Dr. Antonio DOMÉNECH CARBÓ
Universitat de València, Spain

Prof. Dr. Fernando BOLIVAR GALLANO
Universidad de Granada, Spain

COMITÉ LOCAL

Prof. Dr. María Teresa DOMÉNECH CARBÓ
Universitat Politècnica de València, Spain

Prof. Dr. Antonio DOMÉNECH CARBÓ
Universitat de València, Spain

Mónica ESPÍ PASTOR
Institut Univ. de Restauració del Patrimoni, Spain

Ignasi GIRONÉS SARRIÓ
Institut Univ. de Restauració del Patrimoni, Spain

Dr. Laura OSETE CORTINA
Institut Univ. de Restauració del Patrimoni, Spain

**SPONSORS OF THE SECOND EUROPEAN CONFERENCE ON
ELECTROCHEMICAL METHODS APPLIED TO THE
CONSERVATION OF ARTWORKS**

Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio

Universitat Politècnica de València

Universitat de València. Estudi General

Universidad de Granada

Ministerio de Economía y Competitividad

***INSTITUCIONES COLABORADORAS EN LA 2ª CONFERENCIA
EUROPEA SOBRE MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS APLICADOS A
LA CONSERVACIÓN DE OBRAS DE ARTE***

Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio

Universitat Politècnica de València

Universitat de València. Estudi General

Universidad de Granada

Ministerio de Economía y Competitividad

CONTENTS / ÍNDICE

- 10 **Part I: Workshop: Nanoelectrochemistry for heritage conservation/Nanoelectroquímica y conservación de patrimonio**
- 12 Nanoelectrochemistry for heritage conservation. The ElcHer database
María Teresa Doménech Carbó, Antonio Doménech-Carbó
- 20 *Nanoelectroquímica y conservación de patrimonio. La Base de Datos ElcHer*
María Teresa Doménech Carbó, Antonio Doménech-Carbó
- 28 *Metodologías de estudio del biodeterioro utilizadas para la investigación mediante electroquímica*
Fernando Bolívar Galiano, Inés Martín Sánchez, Julio Romero Noguera, Luis Vallejo Delgado, Consuelo Vallejo Delgado, Fernando Poyatos Jiménez, Mar López Miras, María Belén Ruiz Ruiz
- 37 **Part II: Electrochemical methods applied to the conservation of heritage/Métodos electroquímicos aplicados a la conservación de patrimonio**
- 39 Basic concepts of electrochemistry which are vital to understand experiments
Fritz Scholz
- 48 *Conceptos básicos de electroquímica vitales para entender los experimentos*
Fritz Scholz
- 57 Recent contributions of the voltammetry of microparticles to conservation and restoration
Antonio Doménech-Carbó
- 63 *Aportaciones recientes de la voltamperometría de micropartículas a la conservación y restauración de bienes culturales*
Antonio Doménech-Carbó
- 70 *Aplicación de técnicas electroquímicas in-situ para evaluación de esculturas y monumentos metálicos*
Emilio Cano
- 75 *Técnicas electroquímicas y restauración/conservación del Patrimonio Arqueológico Metálico*
Joaquín Barrio

Part I

Workshop: Electrochemical methods in the analysis of heritage

Parte I

*Taller: Nanoelectroquímica y conservación de
patrimonio*

NANOELECTROCHEMISTRY FOR HERITAGE CONSERVATION. THE ElcHer DATABASE

María Teresa Doménech-Carbó¹, Antonio Doménech-Carbó²

¹ Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio, Universitat Politècnica de València

² Departamento Química Analítica, Universitat de València

Corresponding author: (María Teresa Doménech Carbó, tdomenec@crbc.upv.es)

ABSTRACT

Exploration of the feasibility of nanoelectrochemical techniques as a new advanced technique in the field of heritage conservation has been the purpose of a R+D project developed in the frame of the National Spanish R+D Programs. These techniques, providing simultaneous morphological and compositional data at nanoscale could alleviate much of the critical aspects concerning diagnostic and control of cultural heritage such as severe restrictions in sampling of outstanding heritage or extreme heritage where the constituent materials are significantly lost (e.g. fire, floods and earthquakes) and archaeological artifacts where paint materials are remaining at trace level. A pluridisciplinary team including chemists, geologists, engineers, biologists, conservators, art historians and archaeologists have worked in three different research lines based on the electrochemical and morphological characterization at micro- and nanoscopic scale of: a) material constituents in pictorial art and archaeological objects, b) corrosion/alteration processes involving electroactive species, and c) corrosion/alteration processes due to microbial attack. In particular, four electrochemical techniques that work at nano scale have been studied: a) atomic force microscopy-voltammetry of nanoparticles; b) scanning electrochemical microscopy; c) voltammetry of micro/nanoparticles using the “one touch” sampling methodology; d) voltammetry of micro/nanoparticles using the “layer-by-layer” methodology. These techniques have been applied, in the different steps of the project, on: a) standard and reference materials; b) artificially aged/alterated/ microbial inoculated specimens and c) samples from a selection of pictorial art and archaeological objects. As final outcome of the project a knowledge base including webreports and an electrochemical database of pigment has been built.

KEY WORDS: nanoelectrochemistry, pigment, AFM-VMP, VMP, SECM.

1. INTRODUCTION

Over the past decades, science provided to the conservation of art field a wide range of analytical techniques each time improving the resolution, sensitivity or selectivity (F. Miringier, M. Schreiner, 1982). It has been a significant breakthrough in understanding the mechanisms of alteration and changes taking place on the objects and monuments. However, the identification of these processes and their impact on art objects is hampered by certain critical aspects it would have to point out:

Critical aspects related with the object:

- The alteration processes affect frequently the surface and outer layers (nm- μ m range) of the object so that, while only a little portion of the artwork is affected, changes in the visual appearance are drastic.
- Many of the most damaging alterations on the object or monument are caused by photochemical processes, which involve mechanisms with free radicals as reaction intermediates.

- In some cases, alterations on the object or monument result in changes in the state of oxidation of the electroactive species present in the materials.

- A number of alteration processes taking place on the object or monument are reactions catalysed by nano/microparticles occurring as pollutants in the atmosphere, which were deposited on the surface of the object from the surroundings.

- Microbial attack often results in the alteration of the materials present in the painting and the deposition of alteration products due to the metabolic activity of the microorganism. This biodeterioration affects the surface and outer layers (nm- μ m range) of the object.

Critical aspects related with the analytical method:

- Limitation of the amount of sample that can be extracted for the analysis due to the unique and inimitable character of the archaeological remains, art object or monument.

- Non-invasive analytical techniques have been increasingly applied due to their lower level of damage induced on the object as result of the analysis. Nevertheless, they may also be destructive (for example, where it is necessary to put the sample under vacuum, or where the sample format is limited in size) and invasive (for example where incident radiation initiates chemical reactions in the surface). In addition to that, they cannot often make the vital identification of the corrosion products or object components themselves.

- Currently, most of the applied analytical techniques in the field of heritage conservation have limitations in obtaining simultaneously analytical and morphological information at submicroscopic scale.

These aspects have made that the efforts of the scientific community involved in cultural heritage conservation have been directed to the development and improvement of non-invasive and non-destructive analytical techniques (Vandenabeele 2007). Furthermore, the conventional analytical techniques with higher sensitivity have been used simultaneously in multi-method approaches attempting to obtain a synergistic effect that allows obtaining satisfactory results in analytical studies (Doménech-Carbó et al. 2001; Doménech-Carbó et al. 2006a; Doménech-Carbó et al. 2006b; Doménech-Carbó et al. 2007a). Hyphenation of instrumental techniques has proved to be another excellent strategy resulting in a significant improvement of the analytical process for art objects

(Proefke et al 1992; van der Doelen et al, 1998; Tokarski et al, 2006).

In this context, it is proposed a research project which seeks to explore the possibilities of so far unused advanced analytical instrumentation in the field of heritage conservation, but which, however, could alleviate much of the critical aspects contained in the above points and could, therefore, provide a novel and excellent tool in the diagnosis of the processes of artwork alteration. We refer to the nanoelectrochemical techniques. These techniques can be considered nano- and micro-destructive and they enable accurate information to be obtained from an insignificantly small sample of an artefact, typically far less than would be removed in routine cleaning. Additionally, they have the ability to identify oxidation state and, frequently, mineralogy and molecular structure, which can be correlated with morphological data.

2. OBJECTIVES OF THE R+D PROJECT

The overall objective of the project is to extend the range of electroanalytical tools available to heritage science by developing new ground-breaking electroanalytical techniques capable of characterising chemical composition and morphology of materials and their processes of alteration in pictorial art objects and archaeological remains at submicroscopic (micro/nano) scale. These nanoelectrochemical techniques will enhance positive outcomes for conservation and protection of heritage.

3. METHODOLOGY

3.1. Nanoelectrochemical techniques

The analytical approach proposed in this project is based in two seminal techniques: microscopy and solid state electrochemistry (SSE). Microscopy techniques are of great importance in the examination of art and archaeological objects. The more recently developed Atomic Force Microscopy (AFM) maps the topography of a substrate with nanometre resolution by monitoring the interaction force between the sample and a sharp tip, which is attached to the end of a cantilever. AFM has been brought forward to the study of the distribution of pigment particles in coating systems (Tiarks et al., 2003; Järnström, et al., 2010) their morphology and aggregation state of different coloured particles, (Bernardi et al., 2007) as well as it has been used as an assessment for following the corrosion processes in

alkyd coating systems by surface imaging at a micro-scale (Dhoke and Khanna, 2009a; Dhoke and Khanna, 2009b). An application of AFM on the characterization of redox responses of microparticles of organic dyes has been published by this group in the recent past (Doménech-Carbó et al., 2008).

On the other hand, SSE is a technique for the analysis of solid micro-particles developed by F. Scholz et al. in 1989. It has a wide field of applicability and is particularly suitable for cultural heritage applications, where sampling is a problem, as only a few microparticles are permitted for analysis.

Scanning electrochemical microscopy (SECM) has been introduced as a scanned probe microscopy technique where the probe, which consists of a tip electrode with an integrated cantilever, is capable of functioning as both a force sensor, for topographical imaging, and an ultramicroelectrode (UME) for electrochemical imaging with characteristic dimension in the 100-2500 nm range. The capabilities of this technique for the study of solid-liquid interfaces have been extended on the basis of strategies for noncontact amperometric imaging, in conjunction with contact mode topographical imaging, which have been applied to the study of ultrafiltration membranes and etching studies of crystal surfaces (Macpherson and Unwin, 2000; Macpherson and Unwin, 2001). Some works have been also devoted to the improvement of UME (Macpherson and Unwin, 2001; Abbou, 2002). The most common applications of this technique for the study of metal objects are the monitoring of corrosion processes (Bastos et al., 2004) and the investigation of the compositions and electrochemical activity distribution profile of the products of pitting corrosion on stainless steel (Yin et al., 2009; Völcker et al., 2006). More recently, a significant number of studies are based on the application of SECM for studying coated metals such as for monitoring changes on coated metals immersed in aqueous electrolytes (Souto et al., 2009; Souto et al., 2010; Souto et al., 2005; Bastos et al., 2005) and for evaluating the electrochemical activity of anti-corrosion coatings (Walsh et al., 2009).

Besides these techniques the Atomic Force Microscopy-voltammetry of microparticles (AFM-VMP) allows real-time *in situ* AFM imaging with nanometre resolution of electrode surface in solution under electrochemical control. Thus, voltammograms of micro and nanoparticles deposited on a graphite inert electrode can be obtained at the same time that changes in their morphology can be registered during analysis. AFM-VMP has been applied for studying the corrosion process of copper electrodes and for the study of pitting corrosion of Cu thin films with and without corrosion

treatments with benzotriazol (BTA), which confirms the interest of this technique for the comprehension of electrochemical corrosion phenomena occurring at a micro-, nano- level (Treutler, and Wittstock, 2003; Bertrand et al., 2000; Li and Lampner, 1999).

3.1. Work programme

The work programme includes the following steps:

1) Standardization and replication of equipment and working practice: Standardization of working electrodes, and procedures involved in nanoelectrochemical techniques, in particular, the establishment of the best experimental conditions (pre-treatment, amount of immobilized sample, nature of electrolyte solution and supporting electrolyte, electrochemical program) for the analysis of the selected samples and their alteration products formed under different environments and due to microbial attack.

2) Theoretical development: Elaboration of new theoretical models for describing the electrode reactions involved in the nanoelectrochemical process.

3) Strategic development of nanoelectrochemical techniques: Development of integrated analytical strategies for obtaining reliable information from nanoelectrochemical techniques and non electrochemical methodologies, especially, the wide range of microscopies and spectroscopies.

4) Nanosampling: Extension of the analytical procedures to nanoscopic samples (or, equivalently, to nanometric regions of the object).

5) Implementation of nanoelectrochemical methods : Progress on the application of the newly developed nanoelectrochemical techniques to the identification of pigments, fillers and grounds and their alteration products from art objects and archaeological remains, and the study of the alteration mechanisms caused by chemical/physical and microbiological agents.

6) Hypertext to streamline analytical process: Creation of a database which will ultimately be incorporated in a Knowledge Base for pigments and grounds and their alteration products.

4. RESULTS

4.1. Publications and Webreports

AFM-VMP has successfully been applied by our research team to identify lead pigments from historical paintings at nanoscale (Doménech-Carbó et al., 2007, 2009 and 2014a). It is interesting to note that this is, until now, the first and only application of this technique in the field of heritage. This technique has extended the scope of applications to pharmacology field (Doménech-Carbó et al., 2012a, 2013a,b) and Au-complexes study (Doménech-Carbó et al., 2012b).

Our research team, in this same research line, has developed other electroanalytical technique, the voltammetry of microparticles (VMP) “layer-by-layer”, that enables the study of the stratified distribution of corrosion products of metal objects at micro-resolution (Doménech-Carbó et al., 2010).

SCEM technique has been applied for the analysis of pigments from the Roman wall paintings in the

archaeological site of Cástulo (Jaen) (Doménech-Carbó et al., 2013c). A webreport summarizing this case study is published in the website: <http://www.elcher.info>.

Voltammetry of micro/nano particles (VMP) has successfully been applied to diverse case study: Maya blue pigment characterization (Doménech-Carbó et al., 2006a, 2007b, 2012c, 2012d, 2013d, 2013e, 2013f, 2014b) blood-based binders used in the polychromies of Taiwanese Temples (Doménech-Carbó et al., 2012e), pigments from the color’s palette of Sebastiano del Piombo in the Borgherini Chapel (Doménech-Carbó et al., 2013g), dating of silver and bronze coins (Doménech-Carbó et al., 2012f, 2014c) lead objects (Doménech-Carbó et al., 2012g) corrosion products from iron objects (Doménech-Carbó et al., 2013h) and pigments from human burials of Pre-hispanic civilizations (Doménech-Carbó et al., 2012h).

List of publications and webreports are available in the project website <http://www.elcher.info> (Fig. 1).

The screenshot shows a web browser window with the URL elcher.webs.upv.es/webreports.php. The page features a navigation menu with the following items: HOME, ABOUT, RESEARCH, DATABASE, WEBREPORTS (highlighted), NEWS & EVENTS, LINKS, and CONTACT. Below the menu, there are sub-links for each category. The main content area is titled 'Webreports' and shows a list of reports, with the first one selected: '/ Case study 1'. The selected report is titled 'Analytical characterization of the roman wall paintings of the archaeological site of Cástulo (Spain)'. Below the title, it lists the authors: '1. Authors of the research: Antonio Doménech-Carbó^a, María Teresa Doménech-Carbó^b, Francisco López-López^a, Francisco Manuel Valle-Algarra^a, Laura Osete-Cortina^a, Estrella Arcos Von Haartman^a'. At the bottom, it specifies the affiliation: '^aDepartament de Química Analítica, Universitat de València, Dr. Moliner, 50, 46100 Burjassot (Valencia), Spain'.

Figure 1.- Webreports section in the website [elcher.info](http://www.elcher.info).

4.2. ElcHer DataBase

The ElcHer Voltammogram Database is a dynamic compilation of reference voltammograms of cultural heritage materials contributed by the members of the Group *Electrochemistry for Heritage (ElcHer)*. The database is available in the website of the project <http://www.elcher.info> (Fig. 2). The database currently contains over 130 voltammograms of minerals, inorganic and organic pigments, mixtures and

unclassified materials. Voltammograms are formatted with a customized format to incorporate the graph. In a number of cases the voltammogram is accompanied of IR spectrum, visible spectrum, X-Ray spectrum, light microscopy photograph and electron microscopy photograph. Each file is an independent record. Voltammograms are publicly viewable, keyword searchable and printable. Digital file downloads of all spectra are available to not-for-profit institutions and individuals.

Figure 2.- DataBase section in the website *elcher.info*.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been performed by members of the microcluster *Grupo de análisis científico de bienes culturales y patrimoniales y estudios de ciencia de la conservación* (Ref. 1362) belonging to the Valencia International Campus of Excellence. Financial support is gratefully acknowledged from the Spanish “I+D+I MICINN” projects CTQ2011-28079-CO3-01 supported by ERDEF funds.

The authors wish to thank Mr. Manuel Planes and Dr. José Luis Moya, technical supervisors of the Electron Microscopy Service of the *Universitat Politècnica de València*.

6. REFERENCES

- Abbou J., C. Demaille, M. Druet, J. Moiroux (2002) Fabrication of Submicrometer-Sized Gold Electrodes of Controlled Geometry for Scanning Electrochemical-Atomic Force Microscopy. *Analytical Chemistry*, 74: 6355-6363.
- Bastos A.C., A.M. Simões, S. González-García, R.M. Souto (2004) Imaging concentration profiles of redox-active species in open-circuit corrosion processes with the scanning electrochemical microscope. *Electrochemistry Communications*, 6: 1212-1215.

- Bastos A.C., A.M. Simões, S. González-García, Y. González-García, R.M. Souto (2005) Application of the scanning electrochemical microscope to the examination of organic coatings on metallic substrates. *Progress in Organic Coatings*, 53: 177-182.
- Bertrand G., E. Rocca, C. Savall, C. Rapin, J.C. Labrune, P. Steinmetz (2000) In-situ electrochemical atomic force microscopy studies of aqueous corrosion and inhibition of copper, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 489: 38-45.
- Dhoke S.K., A.S. Khanna (2009) Effect of nano- e_2O_3 particles on the corrosion behavior of alkyd based waterborne coatings. *Corrosion Science*, 51: 6–20.
- Dhoke S.K., A.S. Khanna (2009) Electrochemical behavior of nano-iron oxide modified alkyd based waterborne coatings. *Material Chemistry and Physics*, 117: 550–556.
- Doménech-Carbó M.T., M.J. Casas-Catalán, A. Doménech-Carbó, R. Mateo-Castro, J.V. Gimeno-Adelantado, F. Bosch-Reig (2001) Analytical study of canvas painting collection from the Basilica de la Virgen de los Desamparados using SEM/EDX, FT-IR, GC and electrochemical techniques. *Fresenius, Journal of Analytical Chemistry*, 369: 571-575.
- Domenech-Carbó A., M.T. Domenech-Carbó, M.L. Vázquez de Ágredos Pascual (2006)a Dehydroindigo: A New Piece into the Maya Blue Puzzle from the Voltammetry of Microparticles Approach. *Journal of Physical Chemistry B*, 110: 6027-6039.
- Doménech-Carbó M.T., A. Doménech-Carbó, L. Osete-Cortina, M.C. Saurí-Peris (2006)b Analytical study of corrosion processes of archaeological glass from the Valencian Region (Spain) and its consolidation treatment. *Microchimica Acta*, 154: 123-142.
- Domenech-Carbó A., M.T. Domenech-Carbó, M.L. Vázquez de Agredos Pascual (2007)a Chemometric study of Maya Blue from the voltammetry of microparticles approach. *Analytical Chemistry*, 79: 2812-2821.
- Doménech-Carbó A., M. T. Doménech-Carbó, X. Mas-Barberá (2007)b Identification of lead pigments in nanosamples from ancient paintings and polychromed sculptures using voltammetry of nanoparticles/atomic force microscopy. *Talanta*, 71: 1569-1579
- Doménech-Carbó A., M. T. Doménech-Carbó (2008) In situ AFM study of proton-assisted electrochemical oxidation/reduction of microparticles of organic dyes *Electrochemistry Communications* 10: 1238–1241.
- Doménech-Carbó A., M.T. Doménech-Carbó, V. Costa, (2009) *Electrochemical methods in Archaeometry, Conservation and Restoration*. Series: Monograph in Electrochemistry, Scholz F. (ed.), Berlin: Springer.
- Doménech-Carbó A., M. T. Doménech-Carbó, Isabel Martínez-Lázaro (2010) Layer-by-layer identification of copper alteration products in metallic works of art using the voltammetry of microparticles approach. *Analytica Chimica Acta*. 680: 1–9.
- Domenech A., M. Martini, L.M. De Carvalho, M.T. Domenech-Carbó (2012)a Square wave voltammetric determination of the redox state of a reversibly oxidized/reduced depolarizer in solution and in solid state. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 684: 13-19.
- Domenech A., I.O. Koshevoy, N. Montoya, T.A. Pakkanen, M.T. Domenech (2012)b Solvent-Independent Electrode Potentials of Solids Undergoing Insertion Electrochemical Reactions: Part II. Experimental Data for Alkynyl-diphosphine Dinuclear Au(I) Complexes Undergoing Electron Exchange Coupled to Anion Exchange. *Journal of Physical Chemistry C*, 116: 25984-25992.
- Domenech A., M.T. Domenech-Carbó, C. Vidal, M.L. Vazquez, (2012)c Insights into the Maya Blue Technology: Greenish Pellets from the Ancient City of La Blanca. *Angewandte Chemistry International Edition*, 51: 700-703.
- Doménech A., M.T. Doménech, L. Osete, N. Montoya, (2012)d Application of solid-state electrochemistry techniques to polyfunctional organic-inorganic hybrid materials: the Maya Blue problem. *Microporous and Mesoporous Materials*, 166: 123-130.
- Doménech-Carbó A., M.T. Doménech-Carbó, Y. Lee, L. Osete-Cortina, (2012)e Potential application of voltammetry of microparticles for dating porcine blood-based binding media used in Taiwanese architectural polychromies. *Chemistry - An Asian Journal*, 7: 2268-2273.
- Doménech A., M.T. Doménech, T. Pasies, M.C. Bouzas (2012)f Modeling corrosion of archaeological silver-copper coins using the voltammetry of immobilized particles. *Electroanalysis*, 24: 1945-1955.

- Doménech A., M.T. Doménech, M.A. Peiro, I. Martinez, J. Barrio (2012)g Application of the voltammetry of microparticles for dating archaeological lead using polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16: 2349-2356.
- Domenech M.T., M.L. Vazquez, L. Osete, A. Domenech, N. Guasch, L.R. Manzanilla, C. Vidal, (2012)h Characterization of Pre-hispanic cosmetics found in a burial of the ancient city of Teotihuacan (Mexico). *Journal of Archaeological Science*, 39: 1043-1062.
- Domenech A., M. Martini, L.M. de Carvalho, M.T. Domenech, M. Silva (2013)a Screening of pharmacologic adulterant classes in herbal formulations using voltammetry of microparticles. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 74: 194-204.
- Domenech A., M. Martini, L.M. De Carvalho, M.T. Domenech, M. Silva, Standard additions-dilution method for absolute quantification in voltammetry of microparticles (2013)b Application for determining psychoactive 1,4-benzodiazepine and antidepressants drugs as adulterants in phytotherapeutic formulations. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 80: 159-163.
- Doménech-Carbó A., M.T. Doménech-Carbó, F. López-López, F.M. Valle-Algarra L. Osete-Cortina, E. Arcos-Von Haartman (2013)c Electrochemical Characterization of Egyptian Blue Pigment in Wall Paintings Using the Voltammetry of Microparticles Methodology. *Electroanalysis*, 25: 2621 – 2630.
- Doménech-Carbó A., F.M. Valle-Algarra, M.T. Doménech-Carbó, M.E. Domine, L. Osete-Cortina, J.V. Gimeno-Adelantado (2013)d Redox Tuning and Species Distribution in Maya Blue-Type Materials: A Reassessment. *Applied Materials & Interfaces*, 5: 8134–8145.
- Doménech-Carbó A., F.M. Valle-Algarra, M.T. Doménech-Carbó, L. Osete-Cortina, M.E. Domine (2013)e Maya chemistry' of organic–inorganic hybrid materials: isomerization, cyclicization and redox tuning of organic dyes attached to porous silicates. *RSC Advances*, 3, 20099–20105.
- Doménech-Carbó A., M.T. Doménech-Carbó, F.M. Valle-Algarra, M.E. Domine, L. Osete-Cortina (2013)f On the dehydroindigo contribution to Maya Blue. *Journal of Materials Science*, 48: 7171–7183.
- Osete-Cortina L., M.L. Vazquez de Agredos-Pascual, M.T. Doménech-Carbó, A. Doménech-Carbó, (2013)g Analytical study of the wall paintings in the Borgherini Chapel in the Sant Pietro in Montorio Church (Rome, Italy) by Sebastiano del Piombo. *Arché*, 6-7: 391-398.
- Domenech A., M. Lastras, F. Rodriguez, L. Osete, (2013)h Mapping of Corrosion Products of Highly Altered Archaeological Iron Using Voltammetry of Microparticles. *Microchemical Journal*, 106: 41-50.
- Doménech-Carbó A., G. Herrera, N. Montoya, P. Pardo, J. Alarcón, M.T. Doménech-Carbó, M. Silva (2014)a Electrochemistry of Iron-Doped Zircon and Zirconia Materials and Electrocatalytic Effects on Nitrite Oxidation and Reduction. *Journal of The Electrochemical Society*, 161: H1-H9.
- Doménech-Carbó A., M.T. Doménech-Carbó, L. Osete-Cortina, F.M. Valle-Algarra, D. Buti (2014)b Isomerization and redox tuning in “Maya yellow” hybrids from flavonoid dyes plus palygorskite and kaolinite clays. *Microporous and mesoporous materials*, 194: 135–145.
- Doménech-Carbó A., M.T. Doménech-Carbó, S. Capelo, T. Pases, I. Martínez (2014)c Dating archaeological copper/bronze artifacts using the voltammetry of microparticles *Angewandte Chemistry International Edition*, 53: 9262–9266.
- Järnström J., M. Väisänen, R. Lehto, A. Jäsberg, J. Timonen, M.I.B. Bernardi, F.S. De Vicente, M. Siu Li, A.C. Hernandez, (2007) Colored films produced by electron beam deposition from nanometric TiO₂ and Al₂O₃ pigment powders obtained by modified polymeric precursor method. *Dyes and Pigments*, 75: 693-700.
- Li J., D. Lampner (1999) In-situ AFM study of pitting corrosion of Cu thin films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 154: 227–237.
- Macpherson J.V., P.R. Unwin (2000) Combined Scanning Electrochemical–Atomic Force Microscopy. *Analytical Chemistry*, 72: 276-285.
- Macpherson J.V., P.R. Unwin (2001) Noncontact Electrochemical Imaging with Combined Scanning Electrochemical Atomic Force Microscopy. *Analytical Chemistry*, 73: 550-557.
- Miringer F., M. Schreiner (1982) *New conservation of chemical analysis - a tool for the conservator*. Science and Technology in the service of conservation, London: IIC, 5-14.

Proefke M.L., K.L. Rinehart (1992) Analysis of an Egyptian Mummy Resin by Mass Spectrometry. *Journal of the American Society of Spectrometry*, 3: 582-589.

Scholz F., L. Nitschke, G. Henrion (1989) *Naturwissenschaften*, 76: 71-72

Scholz F., L. Nitschke, G. Henrion, F. Damaschun (1989) *Naturwissenschaften*, 76: 167-168

Souto R.M., Y. González-García, S. González (2009) Characterization of coating systems by scanning electrochemical microscopy: Surface topology and blistering. *Progress in Organic Coatings*, 65: 435-439.

Souto R.M., Y. González-García, J. Izquierdo, S. González (2010) Examination of organic coatings on metallic substrates by scanning electrochemical microscopy in feedback mode: Revealing the early stages of coating breakdown in corrosive environments. *Corrosion Science*, 52: 748-753.

Souto M., Y. González-García, S. González (2005) In situ monitoring of electroactive species by using the scanning electrochemical microscope. Application to the investigation of degradation processes at defective coated metals. *Corrosion Science*, 47: 3312-3523

Tiarks F., T. Frechen, S. Kirsch, J. Leuninger, M. Melan, A. Pfau, F. Richter, B. Schuler, C.-L. Zhao, (2003) Formulation effects on the distribution of pigment particles in paints. *Progress in Organic Coatings*, 48: 140-152.

Treutler T.H., G. Wittstock (2003) Combination of an electrochemical tunneling microscope (ECSTM) and a scanning electrochemical microscope (SECM): application for tip-induced modification of self-assembled monolayers *Electrochimica Acta*, 48: 2923-2932.

Tokarski C., E. Martin, C. Rolando, C. Cren-Olive (2006) Identification of Proteins in Renaissance Paintings by Proteomics *Analytical Chemistry* 78: 1494-1502.

Vandenabeele P., H.G.M. Edwards, L. Moens (2007) A Decade of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology *Chemistry Reviews* 107: 675-686.

van der Doelen G.A., K.J. van den Berg, J.J. Boon, N. Shibayama, E. René de la Rie, W.J.L. Genuit (1998) Analysis of fresh triterpenoid resins and aged

triterpenoid varnishes by high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation (tandem) mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 80: 921-937.

Völcker E., C. González Inchauste, E.J. Calvo (2006) Scanning electrochemical microscopy measurement of ferrous ion fluxes during localized corrosion of steel. *Electrochemistry Communications*, 8: 179-183.

Walsh D.A., L.E.Li, M.S.Balare, K.T.Voisey (2009) Visualisation of the local electrochemical activity of thermal sprayed anti-corrosion coatings using scanning electrochemical microscopy. *Electrochimica Acta*, 54: 4647-4654.

NANOELECTROQUÍMICA Y CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO. LA BASE DE DATOS ElcHer

María Teresa Doménech Carbó¹, Antonio Doménech Carbó²

¹ Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio, Universitat Politècnica de València

² Departamento Química Analítica, Universitat de València

Autor de contacto: (María Teresa Doménech Carbó, tdomenec@crbc.upv.es)

RESUMEN

En el proyecto I+D llevado a cabo en el marco de los Programas Nacionales I+D se ha explorado la capacidad de las técnicas nanoelectroquímicas como herramientas analíticas avanzadas en el campo de la conservación de patrimonio pictórico. Estas técnicas, que proporcionan simultáneamente datos morfológicos y de composición química a escala nanoscópica, pueden resolver muchos aspectos críticos que presenta el diagnóstico y control de patrimonio cultural tales como las restricciones severas en el muestreo de patrimonio valioso o patrimonio que ha estado sometido a catástrofes (i.e. incendios, inundaciones y terremotos) y, por tanto, ha sufrido graves pérdidas de material o objetos arqueológicos en los que algunos materiales pictóricos se encuentran a nivel traza. Un equipo pluridisciplinar integrado por químicos, geólogos, ingenieros, biólogos, conservadores/restauradores y historiadores del arte y arqueólogos ha trabajado en tres diferentes líneas de investigación basadas en la caracterización electroquímica y morfológica a micro y nano escala de: a) materiales constituyentes de objetos pictóricos artísticos y arqueológicos; b) procesos de corrosión/alteración en los que intervienen especies electroactivas; c) procesos de corrosión/alteración debidos a un ataque microbiológico. En particular se ha trabajado cuatro técnicas electroquímicas que trabajan en la escala nanoscópica: a) microscopía de fuerza atómica- voltamperometría de nanopartículas; b) microscopía de barrido electroquímica; c) voltamperometría de micro/nanopartículas usando la técnica de muestreo "one touch"; d) voltamperometría de micro/nanopartículas usando la técnica "layer-by-layer". Estas técnicas se han aplicado en diferentes etapas del proyecto a: a) materiales de referencias y standards; b) probetas artificialmente envejecidas/alteradas/inoculadas con microorganismos y c) muestras procedentes de una selección de objetos pictóricos artísticos y arqueológicos. Como resultado final del proyecto se ha elaborado una base de datos electroquímica de pigmentos.

PALABRAS CLAVE: nanoelectroquímica, pigmento, AFM-VMP, VMP, SECM.

1. INTRODUCCIÓN

En las pasadas décadas la ciencia ha proporcionado un amplio abanico de técnicas analíticas al campo de la conservación de obras de arte con resolución, sensibilidad y selectividad cada vez mejor (F. Miringer, M. Schreiner, 1982). Además ha habido una gran preocupación por la mejor comprensión de los mecanismos de alteración que sufren los objetos. Sin embargo, la identificación de esos procesos y el conocimiento de su impacto en el objeto es frecuentemente dificultado por ciertos aspectos críticos entre los que señalaremos:

Aspectos críticos relacionados con el objeto:

- Los procesos de alteración, en bastantes casos, tienen lugar en la superficie y las capas externas (rango nm- μ m) del objeto de modo que, aunque solo una pequeña porción del objeto es afectada, su aspecto visual cambia notablemente.
- Muchos de los procesos de alteración del objeto o monumento son causados por reacciones fotoquímicas que envuelven mecanismos a través de radicales libres como especies intermedias.

- En algunos casos, las alteraciones sobre el objeto o monumento producen el cambio en el estado de oxidación de especies electroactivas presentes en los materiales.

- El ataque microbiológico, a menudo, produce la alteración de los materiales presentes en la pintura y la deposición de productos de alteración asociados a la actividad metabólica de los microorganismos. Este biodeterioro afecta a las capas externas (rango nm- μ m) del objeto.

Los aspectos críticos relacionados con el método analítico pueden concretarse en:

- Limitación de la cantidad de muestra que puede ser extraída para un análisis debido al carácter único e inimitable de los restos arqueológicos objeto artístico o monumento.

- Las técnicas no invasivas se han aplicado de forma creciente debido a su bajo nivel de daño causado en el objeto durante el análisis. Sin embargo, estas técnicas pueden ser también destructivas (por ejemplo si la muestra debe someterse a alto vacío o el formato de la muestra tiene limitaciones) e invasivas (por ejemplo cuando la radiación incidente inicia una reacción química en superficie). Además de esto, estas técnicas no son capaces, a menudo, de hacer una identificación adecuada de los productos de corrosión o componentes del objeto.

- Actualmente, muchas de las técnicas aplicadas en el campo de la conservación del patrimonio tienen limitaciones en la obtención simultánea de información analítica y microscópica a escala submicroscópica.

Estos aspectos han hecho que los esfuerzos de la comunidad científica involucrada en la conservación del patrimonio cultural se hayan dirigido al desarrollo y mejora de técnicas analíticas no invasivas y no destructivas (Vandenabeele 2007). Además las técnicas analíticas convencionales con elevada sensibilidad han sido usadas simultáneamente en aproximaciones multi-técnica en un intento de obtener efectos sinérgicos que proporcionen resultados satisfactorios en estudios analíticos (Doménech-Carbó et al. 2001; Doménech-Carbó et al. 2006a; Doménech-Carbó et al. 2006b; Doménech-Carbó et al. 2007a). Hibridación de técnicas instrumentales se ha demostrado como otra excelente estrategia que ha proporcionado una notable mejora del proceso analítico de objetos artísticos (Proefke et al 1992; van der Doelen et al, 1998; Tokarski et al, 2006).

En este contexto se propuso un proyecto de investigación con el que se pretendía explorar las posibilidades de una inusual instrumentación analítica avanzada que, sin embargo, podría minimizar muchos de los aspectos críticos contemplados en los anteriores párrafos y podría, por tanto, proporcionar una excelente herramienta novel para el diagnóstico de los procesos de alteración de una obra de arte. Nos referimos a las técnicas nanoelectroquímicas. Estas técnicas pueden ser consideradas nano y microdestructivas y proporcionan información exacta a partir de muestras diminutas de un objeto, típicamente inferiores a las que podríamos eliminar en la limpieza de un objeto. Además, estas técnicas tienen la capacidad de identificar el estado de oxidación y, con frecuencia, la estructura molecular y la composición mineralógica, las cuales pueden ser correlacionadas con datos morfológicos.

2. OBJETIVOS

El objetivo primordial de este proyecto es ampliar el abanico de herramientas electroanalíticas disponible en la ciencia aplicada al estudio del patrimonio desarrollando nuevas técnicas electroanalíticas altamente innovadoras capaces de caracterizar la composición y morfología de materiales y sus procesos de alteración en objetos pictóricos y restos arqueológicos a escala submicroscópica (micro/nano). Estas técnicas nanoelectroquímicas proporcionarán resultados positivos para la conservación y protección del patrimonio.

3. METODOLOGÍA

3.1. Técnicas Nanoelectroquímicas

La aproximación analítica propuesta en este proyecto se ha basado en dos técnicas seminales: microscopía y electroquímica de estado sólido (SSE). Las técnicas de microscopía son de gran importancia en el examen de obras de arte y objetos arqueológicos. La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), recientemente desarrollada mapea la topografía de un sustrato con una resolución de nanómetro mediante la monitorización de la fuerza de interacción entre la muestra y una aguda punta unida al extremo de un pequeño brazo (*cantiléver*). AFM se ha aplicado en el estudio de la distribución de partículas de pigmento en sistemas cubrientes (Tiarks et al., 2003; Järnström, et al., 2010) en la identificación de la morfología y estado de agregación de diferentes partículas coloreadas (Bernardi et al., 2007) así como en la evaluación y seguimiento de procesos de corrosión

de sistemas cubrientes alquídicos mediante mapeo de superficie a microescala (Dhoke and Khanna, 2009a; Dhoke and Khanna, 2009b). Nuestro grupo de investigación ha desarrollado una aplicación de la técnica de AFM en la caracterización de la respuesta *redox* de micropartículas de colorantes orgánicos (Doménech-Carbó et al., 2008).

Por otra parte, SSE es una técnica de análisis de micropartículas sólidas desarrollada por F. Scholz et al. en 1989. Esta técnica tiene un amplio campo de aplicaciones y es particularmente apropiada para aplicar en el análisis de patrimonio cultural donde el muestreo es un problema ya que solo unas pocas micropartículas pueden ser usadas para efectuar el análisis.

La microscopía electroquímica de barrido (SECM) ha sido introducida como una técnica de microscopía por sonda de barrido en la que la sonda, que consiste en una punta-electrodo con un brazo (*cantiléver*) integrado, es capaz de funcionar como sensor de fuerza para dar imágenes topológicas y como ultramicroelectrodo (UME) para mapeado electroquímico con dimensiones típicas en el rango 100-2500 nm. Las capacidades de esta técnica para el estudio de interfases líquido-sólido ha sido ampliada mediante estrategias de mapeo no-amperométrico sin contacto combinada con mapeo topográfico en modo contacto. Esta técnica ha sido aplicada al estudio de membranas de ultrafiltración y estudios de superficies de grano (Macpherson and Unwin, 2000; Macpherson and Unwin, 2001). Algunos trabajos se han dedicado también a la mejora de la UME (Macpherson and Unwin, 2001; Abbou, 2002). Las aplicaciones más comunes de esta técnica en el estudio de objetos metálicos la monitorización de procesos de corrosión (Bastos et al., 2004) y la investigación de la composición y el perfil de distribución de actividad electroquímica de productos de corrosión por *pitting* en aceros (Yin et al., 2009; Völcker et al., 2006). Más recientemente un número significativo de trabajos se ha basado en la aplicación de SCEM para estudiar materiales protectores de metales como por ejemplo la monitorización de cambios de películas cubrientes en presencia de electrolitos acuosos (Souto et al., 2009; Souto et al., 2010; Souto et al., 2005; Bastos et al., 2005) y la evaluación de la actividad electroquímica de cubrientes anti-corrosión (Walsh et al., 2009).

Junto a estas técnicas la Microscopía de Fuerza Atómica combinada con la voltamperometría de micropartículas (AFM-VMP) permite realizar monitorizaciones en tiempo real *in situ* con una resolución nanoscópica de la superficie de un electrodo en presencia de un electrolito bajo control electroquímico. De este modo se obtiene un voltograma de micro y nano partículas depositadas en la

superficie de un electrodo inerte de grafito al mismo tiempo que se observan los cambios en la morfología de las partículas. AFM-VMP ha sido aplicada en el estudio de procesos de corrosión de electrodos de cobre y en el estudio de la corrosión por *pitting* de films con y sin recubrimiento protector con benzotriazol (BTA), lo cual confirma el interés de esta técnica para la comprensión de los fenómenos de corrosión que se producen a micro- y nano- escala (Treutler, and Wittstock, 2003; Bertrand et al., 2000; Li and Lampner, 1999).

3.1. Programa de trabajo

El programa de trabajo desarrollado en este proyecto incluye las siguientes etapas:

1) *Standardización y replicación de equipos y condiciones de trabajo:* standardización de electrodos de trabajo y procedimientos relativos a las técnicas nanoelectroquímicas, en particular, establecimiento de las condiciones experimentales óptimas (pretratamiento cantidad de muestra inmovilizada naturaleza del electrolito y programa electroquímico) para el análisis de muestras seleccionadas y de sus productos de alteración formados bajo diferentes ambientes y por ataque microbiológico.

2) *Desarrollo teórico:* Elaboración de nuevos modelos teóricos para describir las reacciones en el electrodo asociadas a procesos nanoelectroquímicos.

3) *Desarrollo estratégico de técnicas nanoelectroquímicas:* Desarrollo de estrategias analíticas integradas para obtener información fiable a partir de las técnicas nanoelectroquímicas y metodologías no electroquímicas, especialmente, la amplia gama de técnicas de microscopía y espectroscopía.

4) *Nanomuestreo:* Extensión de los procedimientos analíticos a muestras nanoscópicas (o equivalentemente, a regiones nanométricas del objeto).

5) *Implementación de métodos nanoelectroquímicos:* Avance en la aplicación de técnicas nanoelectroquímicas noveles en la identificación de pigmentos y cargas y de sus productos de alteración procedentes de objetos artísticos y restos arqueológicos y estudio de los mecanismos de alteración causados por agentes químico-físicos y microbiológicos.

6) *Hipertexto para racionalizar el proceso analítico:* Creación de una Base de Datos la cual, finalmente será

incorporada en una Base de Conocimientos de pigmentos y cargas y sus productos de alteración.

4. RESULTADOS

4.1. Publicaciones y *webreports*

AFM-VMP ha sido aplicada con éxito por nuestro grupo de investigación en la identificación a nanoescala de pigmentos de plomo procedentes de obra pictórica antigua (Doménech-Carbó et al., 2007, 2009 and 2014a). Cabe señalar que esta es hasta ahora la única aplicación de esta técnica en el campo de la conservación del patrimonio. Esta técnica ha extendido el campo de sus aplicaciones a la Farmacología (Doménech-Carbó et al., 2012a, 2013a,b) y estudio de complejos de oro (Doménech-Carbó et al., 2012b).

Nuestro grupo de investigación en esta misma línea de trabajo, ha desarrollado otra técnica electroanalítica, la voltametría “capa por capa” que permite el estudio de distribuciones estratificadas de productos de corrosión de objetos metálicos a microresolución (Doménech-Carbó et al., 2010).

La técnica SCEM ha sido aplicada en el análisis de pigmentos procedentes de las pinturas murales de época romana del yacimiento de Cástulo (Jaen) (Doménech-Carbó et al., 2013c). Un *webreport* que resume este estudio puede encontrarse en la página web: <http://www.elcher.info>.

La voltametría de micro/nano partículas (VMP) ha sido aplicada con éxito a diversos casos de estudio: caracterización del pigmento azul Maya (Doménech-Carbó et al., 2006a, 2007b, 2012c, 2012d, 2013d, 2013e, 2013f, 2014b), aglutinante a base de sangre animal usada en las policromías de templos budistas taiwaneses (Doménech-Carbó et al., 2012e), paleta de colores de Sebastiano del Piombo en la Capilla Borgherini (Doménech-Carbó et al., 2013g), datación de monedas de bronce y bronce plata (Doménech-Carbó et al., 2012f, 2014c) objetos de plomo (Doménech-Carbó et al., 2012g), caracterización de corrosión de objetos de hierro (Doménech-Carbó et al., 2013h) y pigmentos encontrados en enterramientos humanos pertenecientes a civilizaciones Pre-hispánicas (Doménech-Carbó et al., 2012h).

En la página web del proyecto <http://www.elcher.info> (Fig. 1) está disponible un listado de publicaciones y *webreports*.

Figura 1.- Sección *Webreports* en la página web [elcher.info](http://www.elcher.info).

4.2. La Base de Datos ElcHer

La base de datos ElcHer es una compilación dinámica de voltagramas de referencia de materiales integrantes de patrimonio cultural aportados por los miembros del Grupo *Electroquímica y Patrimonio (ElcHer)*. Esta base de datos está disponible en la página web del proyecto <http://www.elcher.info> (Fig. 2). Actualmente esta base de datos contiene más de 130 voltagramas de minerales, pigmentos inorgánicos y orgánicos, mezclas y

materiales no clasificados. Los voltagramas están formateados con un formato habilitado para incorporar el gráfico. En algunos casos, los voltagramas se acompañan de espectro IR, UV-vis, y de rayos x así como de fotografía mediante microscopio óptico y electrónico. Cada archivo es un registro independiente. Los voltagramas pueden ser examinados, localizados mediante búsqueda e impresos. Los archivos digitales son de todos los espectros están disponibles para personas e instituciones sin ánimo de lucro.

Figura 2.- Sección de la Base de datos in la página web elcher.info.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado en el marco del proyecto CTQ2011-28079-CO3-01 y 02 correspondiente al Programa de Investigación Básica No Orientada de proyectos "I+D+I MICINN", cofinanciado con fondos FEDER.

Agradecimiento a Manuel Planes i Insausti y Dr. José Luis Moya López, técnicos responsables del Servicio de Microscopía Electrónica de la UPV.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abbou J., C. Demaille, M. Druet, J. Moiroux (2002) Fabrication of Submicrometer-Sized Gold Electrodes of Controlled Geometry for Scanning Electrochemical-Atomic Force Microscopy. *Analytical Chemistry*, 74: 6355-6363.

Bastos A.C., A.M. Simões, S. González-García, Y. González-García, R.M. Souto (2005) Application of the scanning electrochemical microscope to the examination of organic coatings on metallic substrates. *Progress in Organic Coatings*, 53: 177-182.

- Bertrand G., E. Rocca, C. Savall, C. Rapin, J.C. Labrune, P. Steinmetz (2000) In-situ electrochemical atomic force microscopy studies of aqueous corrosion and inhibition of copper, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 489: 38-45.
- Dhoke S.K., A.S. Khanna (2009) Effect of nano- e_2O_3 particles on the corrosion behavior of alkyd based waterborne coatings. *Corrosion Science*, 51: 6–20.
- Dhoke S.K., A.S. Khanna (2009) Electrochemical behavior of nano-iron oxide modified alkyd based waterborne coatings. *Material Chemistry and Physics*, 117: 550–556.
- Doménech-Carbó M.T., M.J. Casas-Catalán, A. Doménech-Carbó, R. Mateo-Castro, J.V. Gimeno-Adelantado, F. Bosch-Reig (2001) Analytical study of canvas painting collection from the Basilica de la Virgen de los Desamparados using SEM/EDX, FT-IR, GC and electrochemical techniques. *Fresenius, Journal of Analytical Chemistry*, 369: 571-575.
- Domenech-Carbó A., M.T. Domenech-Carbó, M.L. Vázquez de Ágredos Pascual (2006)a Dehydroindigo: A New Piece into the Maya Blue Puzzle from the Voltammetry of Microparticles Approach. *Journal of Physical Chemistry B*, 110: 6027-6039.
- Doménech-Carbó M.T., A. Doménech-Carbó, L. Osete-Cortina, M.C. Sauri-Peris (2006)b Analytical study of corrosion processes of archaeological glass from the Valencian Region (Spain) and its consolidation treatment. *Microchimica Acta*, 154: 123-142.
- Domenech-Carbó A., M.T. Domenech-Carbó, M.L. Vázquez de Ágredos Pascual (2007)a Chemometric study of Maya Blue from the voltammetry of microparticles approach. *Analytical Chemistry*, 79: 2812-2821.
- Doménech-Carbó A., M. T. Doménech-Carbó, X. Mas-Barberá (2007)b Identification of lead pigments in nanosamples from ancient paintings and polychromed sculptures using voltammetry of nanoparticles/atomic force microscopy. *Talanta*, 71: 1569-1579
- Doménech-Carbó A., M. T. Doménech-Carbó (2008) In situ AFM study of proton-assisted electrochemical oxidation/reduction of microparticles of organic dyes *Electrochemistry Communications* 10: 1238–1241.
- Doménech-Carbó A., M.T. Doménech-Carbó, V. Costa, (2009) *Electrochemical methods in Archaeometry, Conservation and Restoration*. Series: Monograph in Electrochemistry, Scholz F. (ed.), Berlin: Springer.
- Doménech-Carbó A., M. T. Doménech-Carbó, Isabel Martínez-Lázaro (2010) Layer-by-layer identification of copper alteration products in metallic works of art using the voltammetry of microparticles approach. *Analytica Chimica Acta*. 680: 1–9.
- Domenech A., M. Martini, L.M. De Carvalho, M.T. Domenech-Carbó (2012)a Square wave voltammetric determination of the redox state of a reversibly oxidized/reduced depolarizer in solution and in solid state. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 684: 13-19.
- Domenech A., I.O. Koshevoy, N. Montoya, T.A. Pakkanen, M.T. Domenech (2012)b Solvent-Independent Electrode Potentials of Solids Undergoing Insertion Electrochemical Reactions: Part II. Experimental Data for Alkynyl-diphosphine Dinuclear Au(I) Complexes Undergoing Electron Exchange Coupled to Anion Exchange. *Journal of Physical Chemistry C*, 116: 25984-25992.
- Domenech A., M.T. Domenech-Carbó, C. Vidal, M.L. Vazquez, (2012)c Insights into the Maya Blue Technology: Greenish Pellets from the Ancient City of La Blanca. *Angewandte Chemistry International Edition*, 51: 700-703.
- Doménech A., M.T. Doménech, L. Osete, N. Montoya, (2012)d Application of solid-state electrochemistry techniques to polyfunctional organic-inorganic hybrid materials: the Maya Blue problem. *Microporous and Mesoporous Materials*, 166: 123-130.
- Doménech-Carbó A., M.T. Doménech-Carbó, Y. Lee, L. Osete-Cortina, (2012)e Potential application of voltammetry of microparticles for dating porcine blood-based binding media used in Taiwanese architectural polychromies. *Chemistry - An Asian Journal*, 7: 2268-2273.
- Doménech A., M.T. Doménech, T. Pasiés, M.C. Bouzas (2012)f Modeling corrosion of archaeological silver-copper coins using the voltammetry of immobilized particles. *Electroanalysis*, 24: 1945-1955.
- Doménech A., M.T. Doménech, M.A. Peiro, I. Martínez, J. Barrio (2012)g Application of the voltammetry of microparticles for dating archaeological lead using polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16: 2349-2356.
- Domenech M.T., M.L. Vazquez, L. Osete, A. Domenech, N. Guasch, L.R. Manzanilla, C. Vidal,

(2012)h Characterization of Pre-hispanic cosmetics found in a burial of the ancient city of Teotihuacan (Mexico). *Journal of Archaeological Science*, 39: 1043-1062.

Domenech A., M. Martini, L.M. de Carvalho, M.T. Domenech, M. Silva (2013)a Screening of pharmacologic adulterant classes in herbal formulations using voltammetry of microparticles. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 74: 194-204.

Domenech A., M. Martini, L.M. De Carvalho, M.T. Domenech, M. Silva, Standard additions-dilution method for absolute quantification in voltammetry of microparticles (2013)b Application for determining psychoactive 1,4-benzodiazepine and antidepressants drugs as adulterants in phytotherapeutic formulations. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 80: 159-163.

Doménech-Carbó A., M.T. Doménech-Carbó, F. López-López, F.M. Valle-Algarra L. Osete-Cortina, E. Arcos-Von Haartman (2013)c Electrochemical Characterization of Egyptian Blue Pigment in Wall Paintings Using the Voltammetry of Microparticles Methodology. *Electroanalysis*, 25: 2621 – 2630.

Doménech-Carbó A., F.M. Valle-Algarra, M.T. Doménech-Carbó, M.E. Domine, L. Osete-Cortina, J.V. Gimeno-Adelantado (2013)d Redox Tuning and Species Distribution in Maya Blue-Type Materials: A Reassessment. *Applied Materials & Interfaces*, 5: 8134–8145.

Doménech-Carbó A., F.M. Valle-Algarra, M.T. Doménech-Carbó, L. Osete-Cortina, M.E. Domine (2013)e Maya chemistry of organic-inorganic hybrid materials: isomerization, cyclization and redox tuning of organic dyes attached to porous silicates. *RSC Advances*, 3, 20099–20105.

Doménech-Carbó A., M.T. Doménech-Carbó, F.M. Valle-Algarra, M.E. Domine, L. Osete-Cortina (2013)f On the dehydroindigo contribution to Maya Blue. *Journal of Materials Science*, 48: 7171–7183.

Osete-Cortina L., M.L. Vazquez de Agredos-Pascual, M.T. Doménech-Carbó, A. Doménech-Carbó, (2013)g Analytical study of the wall paintings in the Borgherini Chapel in the Sant Pietro in Montorio Church (Rome, Italy) by Sebastiano del Piombo. *Arché*, 6-7: 391-398.

Domenech A., M. Lastras, F. Rodriguez, L. Osete, (2013)h Mapping of Corrosion Products of Highly

Altered Archaeological Iron Using Voltammetry of Microparticles. *Microchemical Journal*, 106: 41-50.

Doménech-Carbó A., G. Herrera, N. Montoya, P. Pardo, J. Alarcón, M.T. Doménech-Carbó, M. Silva (2014)a Electrochemistry of Iron-Doped Zircon and Zirconia Materials and Electrocatalytic Effects on Nitrite Oxidation and Reduction. *Journal of The Electrochemical Society*, 161: H1-H9.

Doménech-Carbó A., M.T. Doménech-Carbó, L. Osete-Cortina, F.M. Valle-Algarra, D. Buti (2014)b Isomerization and redox tuning in “Maya yellow” hybrids from flavonoid dyes plus palygorskite and kaolinite clays. *Microporous and mesoporous materials*, 194: 135–145.

Doménech-Carbó A., M.T. Doménech-Carbó, S. Capelo, T. Pases, I. Martínez (2014)c Dating archaeological copper/bronze artifacts using the voltammetry of microparticles *Angewandte Chemistry International Edition*, 53: 9262–9266.

Järnström J., M. Väisänen, R. Lehto, A. Jäsberg, J. Timonen, M.I.B. Bernardi, F.S. De Vicente, M. Siu Li, A.C. Hernandez, (2007) Colored films produced by electron beam deposition from nanometric TiO₂ and Al₂O₃ pigment powders obtained by modified polymeric precursor method. *Dyes and Pigments*, 75: 693-700.

Li J., D. Lampner (1999) In-situ AFM study of pitting corrosion of Cu thin films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 154: 227–237.

Macpherson J.V., P.R. Unwin (2000) Combined Scanning Electrochemical–Atomic Force Microscopy. *Analytical Chemistry*, 72: 276-285.

Macpherson J.V., P.R. Unwin (2001) Noncontact Electrochemical Imaging with Combined Scanning Electrochemical Atomic Force Microscopy. *Analytical Chemistry*, 73: 550-557.

Miringer F., M. Schreiner (1982) *New conservation of chemical analysis - a tool for the conservator*. Science and Technology in the service of conservation, London: IIC, 5-14.

Proefke M.L., K.L. Rinehart (1992) Analysis of an Egyptian Mummy Resin by Mass Spectrometry. *Journal of the American Society of Spectrometry*, 3: 582-589.

Scholz F., L. Nitschke, G. Henrion (1989) *Naturwissenschaften*, 76: 71-72

- Scholz F., L. Nitschke, G. Henrion, F. Damaschun (1989) *Naturwissenschaften*, 76: 167-168
- Souto R.M., Y. González-García, S. González (2009) Characterization of coating systems by scanning electrochemical microscopy: Surface topology and blistering. *Progress in Organic Coatings*, 65: 435-439.
- Souto R.M., Y. González-García, J. Izquierdo, S. González (2010) Examination of organic coatings on metallic substrates by scanning electrochemical microscopy in feedback mode: Revealing the early stages of coating breakdown in corrosive environments. *Corrosion Science*, 52: 748-753.
- Souto M., Y. González-García, S. González (2005) In situ monitoring of electroactive species by using the scanning electrochemical microscope. Application to the investigation of degradation processes at defective coated metals. *Corrosion Science*, 47: 3312-3523
- Tiarks F., T. Frechen, S. Kirsch, J. Leuninger, M. Melan, A. Pfau, F. Richter, B. Schuler, C.-L. Zhao, (2003) Formulation effects on the distribution of pigment particles in paints. *Progress in Organic Coatings*, 48: 140-152.
- Treutler T.H., G.Wittstock (2003) Combination of an electrochemical tunneling microscope (ECSTM) and a scanning electrochemical microscope (SECM): application for tip-induced modification of self-assembled monolayers *Electrochimica Acta*, 48: 2923-2932.
- Tokarski C., E. Martin, C. Rolando, C. Cren-Olive (2006) Identification of Proteins in Renaissance Paintings by Proteomics *Analytical Chemistry* 78: 1494-1502.
- Vandenabeele P., H.G.M. Edwards, L. Moens (2007) A Decade of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology *Chemistry Reviews* 107: 675-686.
- van der Doelen G.A., K.J. van den Berg, J.J. Boon, N. Shibayama, E. René de la Rie, W.J.L. Genuit (1998) Analysis of fresh triterpenoid resins and aged triterpenoid varnishes by high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation (tandem) mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 80: 921-937.
- Völcker E., C. González Inchauspe, E.J. Calvo (2006) Scanning electrochemical microscopy measurement of ferrous ion fluxes during localized corrosion of steel. *Electrochemistry Communications*, 8: 179-183.
- Walsh D.A., L.E.Li, M.S.Balare, K.T.Voisey (2009) Visualisation of the local electrochemical activity of thermal sprayed anti-corrosion coatings using scanning electrochemical microscopy. *Electrochimica Acta*, 54: 4647-4654.

METODOLOGÍAS DE ESTUDIO DEL BIODETERIORO UTILIZADAS PARA LA INVESTIGACIÓN MEDIANTE ELECTROQUÍMICA

Fernando Bolívar Galiano¹, Inés Martín Sánchez², Julio Romero Noguera³, Luis Vallejo Delgado⁴, Consuelo Vallejo Delgado¹, Fernando Poyatos Jiménez¹, Mar López Miras², María Belén Ruiz Ruiz¹

¹ Dpto. Pintura, Universidad de Granada, España

² Dpto. Microbiología, Universidad de Granada, España

³ Dpto. Pintura y Restauración, Universidad de Sevilla, España

⁴ Museo Arqueológico de Porcuna, Jaén, España

Autor de contacto: Fernando Bolívar Galiano, fbolivar@ugr.es

RESUMEN

Metodologías para el estudio de biodeterioro en obras de arte pictóricas y objetos arqueológicos mediante la emulación de procesos reales es lo que queremos mostrar en este trabajo. Este estudio experimental se basa en la inoculación e incubación de microorganismos procedentes de cepas de colección y obras reales en diversos sustratos propios de las obras pictóricas (barnices naturales y sintéticos, pigmentos y aglutinantes) sobre soporte lúgneo, madera y vidrio. Los procesos de alteración producidos son analizados con técnicas de microscopía óptica con luz visible y luz ultravioleta (MO), microscopía electrónica de barrido/análisis elemental por energía dispersiva de rayos X (SEM/EDX), microscopía electrónica de barrido de presión variable (VP-SEM/EDX), microscopía electrónica por emisión de campo (FE-SEM), cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS), espectroscopía de infrarrojos y micro-Raman (MRS) y como rasgo innovador su aplicación en el campo de la nanoelectroquímica con las técnicas de microscopía electroquímica de barrido (SECM) y voltamperometría de micropartículas (VPM) y mediante técnicas de Biología Molecular, que han permitido complementar resultados obtenidos previamente con las técnicas convencionales, aportando datos novedosos sobre los procesos de biodeterioro en obras de arte pictóricas y arqueológica, tanto metálicas como pétreas.

PALABRAS CLAVE: Biodeterioro, hongos, bacterias, métodos, pintura, conservación, SECM, VPM

1. INTRODUCCIÓN

Las técnicas nanoelectroquímicas, que proporcionan simultáneamente datos morfológicos y de composición química a escala nanoscópica, representan una herramienta analítica avanzada en el campo de la conservación de patrimonio, y podrían resolver muchos aspectos críticos que presenta el diagnóstico y control

del deterioro del patrimonio cultural, tales como las restricciones severas en el muestreo de obras especialmente valiosas, patrimonio que ha sufrido graves pérdidas de material como resultado de catástrofes, o bien en el caso de objetos arqueológicos en los que los materiales pictóricos se encuentran a nivel traza.

2. OBJETO

En este contexto, serían aplicables al estudio de los procesos de corrosión y alteración provocados por el ataque microbiológico sobre estos materiales, utilizando probetas inoculadas con los microorganismos adecuados, en las que se emulasen los procesos reales. En la preparación de dichas probetas se ha empleado toda la experiencia previa de nuestro grupo de investigación en este campo de cara a optimizar las metodologías adecuadas para la inoculación e incubación de microorganismos, y conseguir simular los procesos de biodeterioro de la forma más eficaz.

Para la aplicación de las nuevas técnicas hemos utilizado diversos microorganismos, hongos y bacterias, procedentes de cepas de colección y obra real, y como sustratos materiales pictóricos diversos: barnices naturales y sintéticos, pigmentos y diversos aglutinantes, así como materiales de carga empleados en preparaciones, con los que se han elaborado probetas sobre diversos soportes, que han tratado de imitar de forma más o menos adecuada a los intereses de cada trabajo la secuencia estratigráfica de materiales que componen las obras de arte pictóricas o los objetos arqueológicos. Hemos estudiado los cambios químicos inducidos por microorganismos sobre diferentes sustratos presentes en obras de arte, tales como barnices naturales diterpénicos y triterpénicos [J. Romero-Noguera et al, 2008; 2010; 2014], resinas sintéticas (acetato de polivinilo, Mowilith) y alquílicas [M^a Teresa Domenech-Carbó et al, 2007; 2008; 2009].

Las técnicas analíticas más habitualmente usadas para estudiar químicamente los procesos de deterioro sobre estos materiales han sido la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), Pirólisis-cromatografía de gases/espectrometría de masas (Py-GC-MS), microscopía electrónica de barrido acoplada a análisis elemental por energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX), microscopía óptica convencional o espectroscopía RAMAN. Y como rasgo innovador se incluye las técnicas nanoelectroquímicas de microscopía electroquímica de barrido (SECM) y voltamperometría de micropartículas (VPM).

3. MÉTODOS

3.1. Selección de microorganismos

Mediante amplia revisión de la bibliografía clásica existente en nuestros comienzos, allá por el inicio del nuevo milenio, acerca del biodeterioro de bienes culturales [Ross 1963; Heim et al. 1968; Strzelczyk 1981; Giacobini et al. 1983; Bravery 1988; Agraval et al. 1989; Valentín 1990; Giacobini et al. 1988, 1991;

Inoue & Koyano 1991; Caneva et al. 1994; Montes Estellés 1994; Bolívar 1995; Petushkova & Lyalikova 1986; Seves et al. 1996; Valentín et al. 1996; Ciferri, 1999; Arai 2000; Walsh 2001], entre otros, se seleccionaron diversos microorganismos saprófitos, comunes en muchos ambientes y procedentes de colección o bien aislados de muestras pictóricas con signos de biodeterioro. Los que proceden de cepas de colección provienen de la CECT (Colección Española de Cultivos Tipo, Universidad de Valencia, Valencia, Spain) y los más habitualmente usados en nuestros estudios son los siguientes:

Hongos

Acremonium crhysogenum (Ac) (CECT 2718, ATCC 14615), *Aspergillus niger* (An) (CECT-2088, ATCC 9029), *Aureobasidium pullulans* (Au) (CECT-2703, ATCC 9348), *Cladosporium cladosporioides* (Cc) (CECT 2110, ATCC 16022) *Penicillium chrysogenum* (Pc) (CECT-2306, ATCC 8537), *Rhizopus oryzae* (Ro) (CECT-2339, ATCC 11145), *Mucor rouxii* (Mr) (CECT-2655, ATCC 24905), y *Trichoderma pseudokoningii* (Tp) (CECT-2937).

Bacterias

Streptomyces celluloflavus (Sc) (CECT-3242, ATCC 29806), *Bacillus amyloliquefaciens* (Ba) (CECT-493, ATCC 23842) y *Arthrobacter oxydans* (Ao) (CECT-386, ATCC 14358).

Igualmente, se han incluido en los estudios hongos procedentes de obras pictóricas, tales como *Aspergillus versicolor*, *Phoma herbarum*, *Chrysonilia sitophila* y *Cladosporium* sp aislados de obras al óleo sobre lienzo en depósito en el Museo de Bellas Artes de Granada “Alegoría de la muerte” (P. Toma) y “S. Francisco de Asís” (autor desconocido), ambas del siglo XVII y muy afectadas por procesos de biodeterioro.

3.2. Probetas

Con los microorganismos seleccionados se han inoculado probetas de diversos tipos, entre los que pueden destacarse:

-Probetas sobre soporte lúgneo.

Estas muestras imitan de forma muy fidedigna la estratigrafía completa de una pintura al óleo sobre lienzo barnizada. Para prepararlas se aplicó, sobre tela de lino, una preparación compuesta por cola animal (70 gramos por litro de agua), sulfato cálcico y óxido de zinc e las proporciones típicamente usadas en la tradición pictórica. Sobre lo anterior, se extendió una

pintura al óleo blanca preparada manualmente base de aceite de linaza y pigmento blanco de cinc. Finalmente, se protegió la pintura con un barniz terpénico natural compuesto de resina de almáciga y esencia de trementina (Figura 1). Una parte de dichas muestras fueron sometidas a envejecimiento artificial acelerado mediante exposición a luz ultravioleta durante 672 horas para imitar el deterioro de la capa de barniz de una pintura antigua.

-Probetas realizadas sobre madera

Utilizadas para estudiar el biodeterioro de las obras realizadas sobre el otro gran tipo de soporte pictórico a nivel histórico, la madera. Se prepararon empleando como base rectángulos de madera de chopo de 3x3 cm de superficie y 1 cm de espesor con preparación/imprimación tradicional de yeso/cola y protección con diversos barnices.

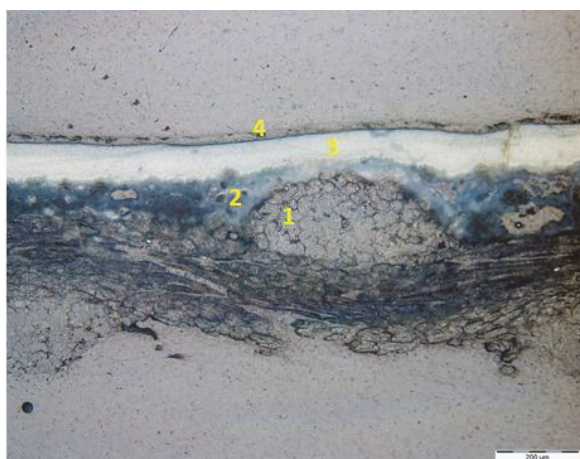


Figura 1. Estratigrafía de la muestra patrón: (1) tela, (2) capa de preparación, (3) capa de óleo, (4) capa de barniz.

-Probetas realizadas sobre vidrio

El vidrio es un soporte que hemos elegido muy frecuentemente por su versatilidad, bajo precio y carácter inerte para los materiales estudiados sobre él y los microorganismos inoculados. Las probetas han sido preparadas con una gran variedad de materiales filmógenos, entre los que podríamos citar:

-Resinas terpénicas naturales

Las resinas terpénicas, empleadas como barnices naturales desde la antigüedad, han sido objeto de especial atención por parte de nuestro grupo de investigación, que se ha materializado en diversas publicaciones en revistas indexadas [J. Romero-Noguera et al, 2008; 2010; 2014]. Los estudios se han

realizado sobre barnices diterpénicos tales como la colofonia, la trementina veneciana, el Copal de Manila o resinas solubles en alcohol como la sandáraca, así como en resinas de naturaleza triterpénica, las de mayor calidad y las más empleadas en pintura de caballete, como la almáciga, más tradicional en la Cuenca Mediterránea y el dammar proveniente de Indonesia y ampliamente usado en Europa desde finales del siglo XIX. Estos soportes imitan las características de una superficie barnizada, pero eliminan las posibles interferencias que causan los materiales orgánicos que podemos encontrar en obras de arte reales. Se han empleado portaobjetos de vidrio de tamaño estándar (24x80mm), barnizados a pincel con las resinas estudiadas en tres capas finas sucesivas. Los soportes así preparados se dejaron secar en oscuridad durante 90 días (Figura 2).



Figura 2. Resina almáciga sobre soporte vidrio inoculada con microorganismos

-Aglutinantes de diversos tipos

Se han realizado estudios con diversos pigmentos históricos y aglutinantes naturales tradicionales de diversos tipos: polisacarídicos como la goma arábiga, proteico-lipídico como temple de yema de huevo, de huevo entero o emulsión de huevo con aceite de linaza añadido, y también aglutinantes puramente lipídicos como el aceite de linaza. Como ejemplos pueden darse las siguientes recetas:

Serie 1: Pigmentos: amarillo de cadmio y tierra ocre Kremer

-Ambos pigmentos aglutinados al 30% con una disolución de goma arábiga

-Ambos pigmentos aglutinados con un aglutinante proteico (huevo). Aglutinados al 30% con huevo batido y aglutinados con huevo batido mezclado al 50% con aceite de linaza fresco

-Probetas sobre soporte de milar. Pinturas acrílicas comerciales de la marca liquitex

Serie 2: Pigmentos de Cobre y Plomo con diferentes aglutinantes:

- Goma arábica y blanco de plomo al 30%
- Goma arábica y verdigris al 30%
- Huevo batido y blanco de plomo al 30%
- Huevo batido y verdigris al 30%
- Huevo+aceite batido y blanco de plomo al 50%
- Huevo batido+aceite y verdigris al 50%

3.3. Preparación de los inóculos

La preparación de inóculos de microorganismos se ha realizado según técnicas microbiológicas básicas entre las que pueden citarse como ejemplo las siguientes:

-Obtención de esporas de hongos

Los hongos se sembraron en tubos con medio PDA y se incubaron a 28°C durante una semana. Acabada la incubación, se añadieron 4 ml de tween 80 (0,1% en agua destilada). A continuación, el contenido del tubo se filtró a través de lana de vidrio estéril colocada sobre un embudo estéril. Las suspensiones obtenidas se repartieron en tubos de microcentrífuga y se centrifugaron 5 minutos a 13000 xg. Después se lavaron 3 veces con agua destilada. Tras cada lavado se centrifugó y se eliminó el sobrenadante. Finalmente, el pellet correspondiente a las esporas, se resuspendió en 1 ml de agua ultrapura y se realizó un recuento en cámara de Neubauer. La concentración se ajustó a 10^5 - 10^6 esporas /ml.

-Preparación de suspensiones bacterianas

Las bacterias se inocularon en tubos con medio TSB y se incubaron a 28°C durante 36-48 h. Posteriormente, se centrifugaron en tubos de microcentrífuga (1ml/tubo) y los pellet se lavaron 3-4 veces con agua destilada para eliminar todo resto de medio de cultivo. Finalmente los pellet correspondientes a las células bacterianas se resuspendieron en 1ml de agua ultrapura. La concentración de células se determinó mediante diluciones seriadas y recuento en placa (UFC/ml). Las suspensiones finales se ajustaron a 10^7 c/ml.

3.4. Inoculación de los soportes e incubación de las muestras

Los diferentes tipos de probetas se han inoculado con las suspensiones bacterianas y de esporas ajustadas a altas concentraciones, al menos de 10⁶ esporas/ml en el caso de los hongos y 10⁷-10⁸ células/ml en el caso de las bacterias. Las condiciones de cultivo, para hongos y bacterias, fueron 28°C de Tª y humedad relativa del 75-90%, valores de actividad de agua (aw) al menos de 0.85 y durante un período de 20-40 días. Como

controles se han utilizado las mismas probetas inoculadas de la misma forma con 20 µl de agua destilada estéril o bien suspensiones de esporas o bacterias autoclavadas que se han mantenido en idénticas condiciones que las muestras inoculadas con microorganismos viables.

4. TÉCNICAS ANALÍTICAS

4.1. Análisis microscópico

-Estratigrafía y láminas delgado-pulidas.

Con el fin de observar los cambios en las capas más superficiales de las muestras (barniz y capa de color subyacente, especialmente) se ha utilizado la técnica de microscopía óptica con luz transmitida y reflejada, con o sin analizador, debido a su validez para estudiar la sucesión de capas de policromía de una obra de arte, su color, transparencia, espesor y estado de conservación. Se han empleado microscopios como el Olympus, modelo BX-60, con el que se ha obtenido documentación micro fotográfica de las muestras que incluye imágenes en luz reflejada y luz transmitida con y sin polarizadores cruzados para observación superficial, y también estratigrafías preparadas como láminas delgado-pulidas. En este caso se requiere toma de muestra con bisturí, que se engloba en una resina, y una vez polimerizada, se realiza un micro corte transversal a las capas. Las secciones obtenidas se pegan con la misma resina a un portaobjetos de vidrio. Después se realizó un segundo corte que permitió un grosor inicial de un milímetro, el cual se va rebajando con sucesivos pulimentos con carburo de silicio de distinto grano, hasta reducirlo a un grosor de 30µ. Finalmente se da un pulido con pasta de diamante de distinto grano hasta conseguir una superficie especular óptima para su observación con luz reflejada.

-Examen con luz visible y con luz ultravioleta

Para poder comprobar el estado de conservación de la superficie de las muestras y localizar alteraciones de biodeterioro por oxidación de la capa de barniz (distribución irregular, grosor o ausencia de barniz) se ha recurrido al examen de la imagen con luz visible y la fluorescencia inducida por luz ultravioleta. Esta técnica no exige toma de muestra y es muy utilizada en restauración por su facilidad de uso. El envejecimiento causado por biodeterioro de un material desencadena procesos de oxidación y polimerización que realzan su fluorescencia, de ahí que la capa de barniz destaque por su aspecto lechoso cuando está envejecida. La intensidad de la fluorescencia es mayor cuanto mayor

sea el espesor del estrato. El instrumental de medida que hemos empleado más frecuentemente para análisis de muestras emplea regiones espectrales que van de 400nm a 780nm, en el caso de la luz visible, y de 200nm a 400nm, para la luz ultravioleta, como la lámpara de Wood con tubos fluorescentes VL-215M de 60W (15 W de iluminación UV en un rango de 270-380 nm llegando a superficie iluminada 8mW/cm²). La respuesta visible se ha registrado con una cámara fotográfica Canon digital IXUS 8015 con objetivo 6,2-18,6 mm.

-Microscopía electrónica de barrido/análisis elemental por energía dispersiva de rayos X. Microscopía electrónica de barrido de presión variable (VP-SEM/EDX). Se emplea para el análisis elemental de pigmentos y materiales inorgánicos en general, en combinación con las técnicas de microscopía óptica.

-Microscopía electrónica por emisión de campo FE-SEM. Empleada para observar en imágenes los efectos de la acción de los microorganismos sobre los materiales tales como la alteración y hasta desaparición de adhesivos y soportes y alteraciones superficiales.

-Cromatografía de gases-espectrometría de masas GC-MS)

La técnica de análisis más empleada para estudiar cambio químicos en los materiales estudiados ha sido la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, por su versatilidad, y posibilidad de análisis de todos los componentes volátiles de peso molecular bajo y medio en una sola analítica. El protocolo más frecuentemente utilizado ha sido el siguiente:

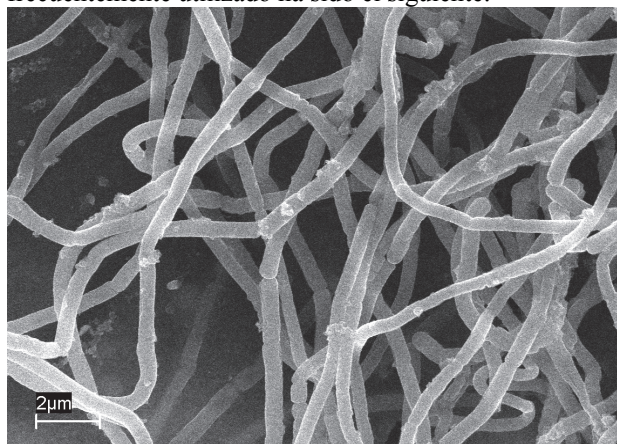


Figura 3. Imagen de microorganismo obtenida mediante microscopio electrónico

Tras el período de incubación, las muestras correspondientes a los patrones, hongos con crecimiento y bacterias, se tomaron raspando la superficie del barniz con un bisturí estéril, obteniéndose una cantidad aproximada de 5 mg por muestra. La derivatización se realizó con el agente transesterificador

Meth. Prep. II (Alltech), compuesto de hidróxido de *m*-trifluorometil-fenil-trimetil-amonio. El análisis se llevó a cabo con un sistema integrado compuesto por un cromatógrafo de gases Carlo Erba serie 8000 modelo 8060 (Thermo Instruments, USA) acoplado con un espectrómetro de masas Platform II (Waters, USA). Para la cromatografía gaseosa se empleó una columna capilar HP-1 MS (fase estacionaria metilpolisiloxano, 30 m x 0.25 mm I.D x 0.25 µm de espesor). Las condiciones cromatográficas han sido: temperatura inicial de 120°C, e incremento a razón de 10°C/min hasta 300°C e isoterma durante 20 min. El gas portador fue Helio, con un flujo de 1.2 ml/min y una presión de 14 Psi. Las muestras se inyectaron en modo splitless. Para el análisis mediante espectrometría de masas, se usó una fuente de ionización por impacto electrónico (70 eV). El rango de escaneo ha sido de *m/z* 50 a 500, con ciclos de 1s. El software utilizado en la adquisición y procesamiento de las muestras fue Mass Lynx v.4.0. Los espectros de masas se han adquirido en el modo total ion monitoring mode (Full Scan) y se ha empleado el área de los distintos picos aparecidos en el TIC para obtener información cuantitativa. Las temperaturas de la interfase y de la fuente de iones han sido respectivamente de 300°C y 210 °C. Para la identificación de compuestos se usaron la librería de espectros de masas Wiley, así como bibliografía especializada.

-Espectroscopía de Infrarrojos y Micro-Raman (MRS)

Para poder analizar los cambios a nivel superficial de los componentes filmógenos orgánicos en las muestras y así evaluar químicamente los procesos de biodeterioro se ha utilizado también la espectroscopía de infrarrojos y micro-Raman. Los estudios por espectroscopía infrarroja FTIR por compresión se han realizado siguiendo técnicas habituales. A partir de las probetas se han obtenido muestras que se han preparado triturándolas finamente con bromuro de potasio a una concentración de 1% p/p y esta mezcla en polvo se ha comprimido para formar un pellet translúcido a través del cual puede pasar la radiación. Los espectros fueron obtenidos en modo de absorción en el infrarrojo medio (400-4000 cm⁻¹) con un equipo de espectroscopia Nicolet 205XB a una resolución de 2 cm⁻¹.

La espectroscopía Raman es una técnica analítica que proporciona información química y estructural de un compuesto o material (orgánico o inorgánico) permitiendo su identificación. Se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Solo una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que serán característicos del material analizado con independencia de la

frecuencia de la luz incidente. Esta técnica se ha consolidado en los últimos años como una técnica especialmente adecuada para la caracterización de pigmentos porque es una técnica no destructiva que permite la observación de micromuestras sin tratamiento previo y con una elevada resolución espacial (del orden de una micra).

Los espectros Raman de las muestras se han obtenido con un espectrómetro micro-Raman cofocal Jasco NRS-5100, equipado con detector CCD con refrigeración Peltier y lentes objetivo Olympus. La fuente de excitación utilizada ha sido un láser de estado sólido de 785.11 nm, operando a una potencia variable entre 0.6 y 5.9 mW (según la composición de la muestra) y con una red de difracción de 600 líneas/mm. La lente objetivo utilizada ha sido de 5x, 20x y 100x con una resolución por debajo de 1 µm. Los espectros, con una resolución espectral de 1,62 cm⁻¹, se han registrado en varios rangos desde 200 a 1800 cm⁻¹. Los tiempos de integración han sido de 15 segundos y 15 acumulaciones.

5. BIOLOGÍA MOLECULAR

En este estudio, tuvimos que poner a punto las técnicas moleculares para el caso de los hongos para identificarlos en obra real, para lo que se realizó una comparación con los métodos de identificación tradicionales basados en la obtención de cultivos puros y la observación de los mismos mediante microscopía óptica. Es por ello que se utilizan ambas metodologías. Como es sabido, las técnicas tradicionales de identificación de hongos presentan serias limitaciones y de ahí la necesidad de utilizar técnicas moleculares basadas en el estudio del DNA (extracción de DNA, PCR, TTGE, etc.).

Para realizar ese estudio se procedió, en primer lugar, a aislar microorganismos de obra real a partir de pinturas de caballete con signos de biodeterioro.

Los microorganismos se han aislado en esta ocasión de cuadros ubicados en la sacristía de la Basílica de San Juan de Dios de Granada. Las obras estudiadas pertenecen al pintor Pedro Atanasio Bocanegra, nacido en Granada el 12 de mayo de 1638 y fallecido en 1689. Estas obras pertenecen a la etapa de formación del pintor, por lo que están datadas hacia mediados del siglo XVII. Técnicamente se trata de pintura al óleo (pigmentos inorgánicos y aglutinantes oleosos sobre capa de preparación de sulfato cálcico y cola animal) sobre lienzo (soporte textil que se realiza con fibras de

cañamo y lino). Los cuadros usados para este estudio han sido los siguientes:

- Cuadro 1. Huída a Egipto.
- Cuadro 2. Martirio de San Bartolomé.
- Cuadro 3. Virgen del Rosario.
- Cuadro 4. Nacimiento de la Virgen.

Toma de muestras y aislamiento de microorganismos.

Frotando con un hisopo estéril sobre la superficie del cuadro en zonas afectadas para sembrar por el método de estrías, placas de Petri que contenían medio de cultivo TSA (para bacterias) y Sabouraud con cloranfenicol (para hongos).

La observación microscópica de los hongos se realizó a partir de muestras teñidas con azul de Lactofenol extraídas con cinta adhesiva.

5.1 Extracción de DNA fúngico

Se ha tratado de optimizar el procedimiento de extracción de ADN de hongos basado en la congelación con nitrógeno líquido.

Este método consiste en congelar cultivos puros de los hongos usando nitrógeno líquido. Simultáneamente se procede a macerar los micelios con ayuda de un mortero hasta conseguir un polvo fino que será usado para la extracción de DNA. La extracción se llevó a cabo según el protocolo desarrollado por Martin-Platero et al, 2007 con la variación de que en este caso, no se añade Lisozima, cuya función es romper la pared celular bacteriana.

En la figura siguiente se muestra la presencia de DNA obtenido a partir de distintos hongos.

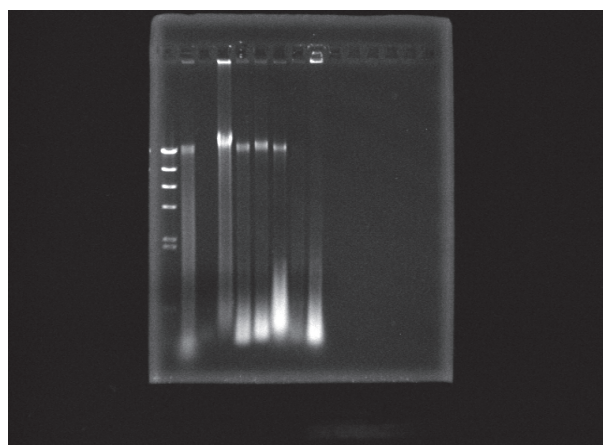


Figura 4. Electroforesis en gel de agarosa de los productos obtenidos mediante la amplificación con el primer M13 usando el DNA de distintos hongos. Calle 1: patrón de pesos moleculares 1kb. Calle 2: C4M1V. Calle 3: C2M1Q. Calle 4: C4M1C. Calle 5: C3M1H. Calle 6: C4M2sab. Calle 7: C3M1A. Calle 8: C4M1K. Calle 9: C4M1G. Calle 10: patrón de pesos moleculares 1kb. Calle 11: C4M1X. Calle 12: C4M2D. Calle 13: C2M3B. Calle 14: C2M1R. Calle 15: C4M1D. Calle 16: C4M2F. Calle 17: C3M1sab. Calle 18: C1M1K. Calle 19: patrón de pesos moleculares 1kb. Calle 20: control negativo.

Electroforesis en gel de agarosa de muestras de DNA obtenido mediante el método basado en congelación con Nitrógeno líquido. Calle 1: patrón de Pesos Moleculares. Calle 2: DNA obtenido a partir del hongo de colección *Chaetomium globosum*. Calle 3: DNA obtenido a partir del hongo de colección *Trichoderma pseudokoningii*. Calle 4: DNA obtenido a partir del hongo de colección *Rhizopus oryzae*. Calle 5: DNA obtenido a partir del hongo de colección *Cladosporium cladosporoides*. Calle 6: DNA obtenido a partir del hongo de colección *Acremonium crhysogenum*. Calle 7: DNA obtenido a partir del aislado C4M1A. Calle 8: DNA obtenido a partir del aislado C1M1E. Calle 9: DNA obtenido a partir del aislado c4m1x.

5.2. RAPD M13

Se realizó un RAPD, utilizando como primer M13. Esta técnica nos permite obtener la huella genética de cada hongo objeto de estudio.

5.3 Análisis de la huella genética de los hongos

La huella genética de cada hongo generada a partir de la técnica del RAPD M13 fue analizada con el programa **Fingerprinting**; este programa se encarga de comparar uno a uno el patrón de bandas de cada microorganismo y los agrupa atendiendo a su similitud, nunca en base a criterios filogenéticos. Como resultado, obtenemos un dendrograma en el que aparecen los distintos hongos organizados en grupos o clusters. Podemos discriminar el porcentaje de similitud por debajo del cual vamos a considerar que se trata de microorganismos o cepas distintas. Con este procedimiento lo que conseguimos es tipificar a los microorganismos, ordenarlos en grupos atendiendo a su similitud.

Para ello, se usaron hongos de colección como controles del patrón de bandas obtenido. Aquellos hongos aislados a partir de obra real que mostraron una semejanza mayor del 70% se consideraron como especímenes relacionados, mientras que aquellos que mostraron una semejanza menor del 70% se consideraron como no relacionados.

DENDROGRAMA

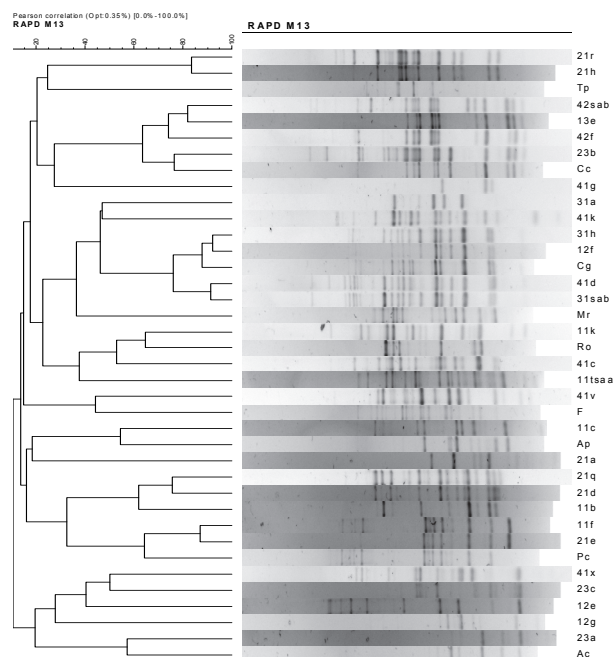


Figura 5. Dendrograma realizado a partir del patrón de bandas obtenido con el RAPD M13 en el que aparecen los distintos hongos organizados en grupos o clusters.

5.4 Amplificación mediante PCR del DNA fúngico

El paso siguiente en el proceso de identificación molecular consiste en la amplificación, mediante PCR, del DNA fúngico empleando primers que corresponden a regiones altamente conservadas del rRNA 18S, lo que nos permitirá identificar los distintos hongos presentes en la muestra.

Se utilizaron los primers SF/SR (A. Karakousis et al., 2006), que permiten la amplificación de fragmentos de 504-505 pb del rRNA 18S.

- 18S-forward primer 5'-ATTGGAGGGCAAGTCTGGTG-3'.
- 18S-reverse primer 5'-CCGATCCCTAGTCGGCAT-3'.

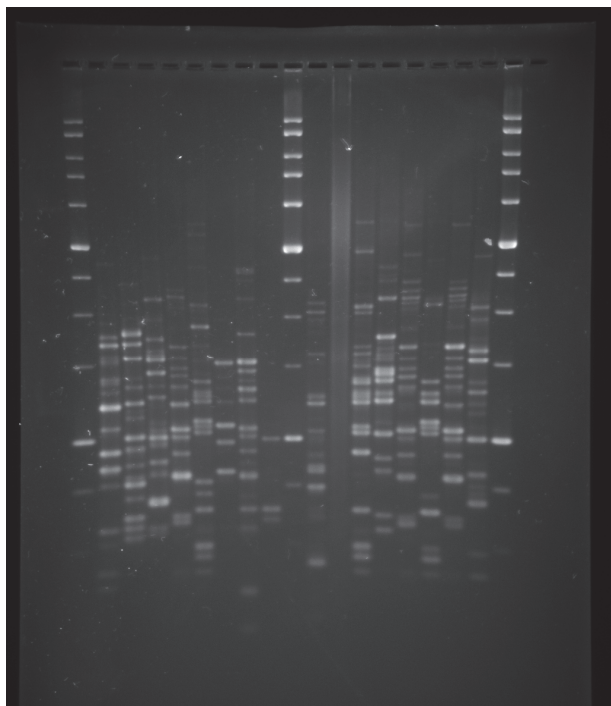


Figura 6. Electroforesis en gel de agarosa de los productos obtenidos mediante la amplificación con los primers SF/SR usando el DNA de los distintos hongos. Calle 1: patrón de pesos moleculares 1kb. Calle 2: control negativo. Calle 3: C2M1B. Calle 4: C2M1Q. Calle 5: C4M1C. Calle 6: C4M1V. Calle 7: C4M1K. Calle 8: C4M1X. Calle 9: C2M3A. Calle 10: C4M1D. Calle 11: *Aureobasidium pullulans*.

Tras esta amplificación, se procedió a la purificación de los productos de PCR y finalmente, se llevó a cabo la secuenciación de los productos de amplificación obtenidos tras realizar una PCR con los primers del rRNA 18S de un espécimen representativo de cada grupo de especímenes relacionados. Mediante el programa BLAST se encontraron numerosas secuencias en GenBank homólogas al fragmento amplificado de cada espécimen representativo, lo que indica que se necesitan *primers* que nos permitan una mejor discriminación entre los distintos especímenes de hongos aislados.

Lo último es trabajar con *primers* correspondientes a las regiones ITS del ADN de hongos, que son regiones que presentan mayor variabilidad entre las distintas especies de hongos y, por tanto, mayor facilidad a la hora de su identificación. Los primeros escogidos, en base a revisión bibliográfica, son los siguientes:

- ITS1: 5'- TCCGTAGGTGAACCTGCGG -3' (White et al, 1990).
- ITS4: 5'- TCCTCCGCTTATTGATATGC-3' (White et al, 1990).

También se está trabajando en la puesta a punto de **extracciones de DNA total** a partir de muestras de obra real usando dos métodos distintos que se diferencian en las enzimas empleadas a la hora de conseguir la ruptura de la pared celular fúngica.

- Lysing Enzymes de *Trichoderma harzianum*. Contiene actividades β -glucanasa, celulasa, proteasa y quitinasa.
- Usando una mezcla de dos enzimas: zymolyasa y quitinasa.

6. CONCLUSIONES

Los resultados y experiencias de la colaboración entre químicos, biólogos y restauradores a lo largo de cinco proyectos nacionales coordinados (Valencia-Granada), han demostrado la importancia de aunar estas disciplinas para la consecución de resultados imposibles de obtener desde una sola óptica. Esta trayectoria nos ha permitido poder aportar desde nuestros laboratorios los métodos biológicos que cobran sentido cuando las mismas muestras son analizadas y estudiadas por laboratorios químicos altamente especializados, como es el caso del electroquímico de la Universidad de Valencia.

7. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias a la experiencia compartida de sus miembros, con la financiación de los cinco proyectos coordinados del MICINN, culminados con el CTQ2011.28079.C03 con la Dra. Doménech a la cabeza. Así como a instituciones que nos han abierto sus puertas: Instituto de Restauración UPV, Museos de Granada, Jaén y Porcuna y su Yacimiento de Cerrillo Blanco, entre otros.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agraval, O.P., S. Dhawan, K.L. Garg (1989) *Microbial deterioration of paintings: A review*. Lucknow: Intach Conservation Centre, 1-51.
- Arai H. (2000) Foxing caused by fungi: twenty-five years of study. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 46: 181-188.
- Bolívar Galiano, F.C. (1995) Los Agentes de Biodeterioro del Patrimonio Pictórico, Textil y Gráfico.

PH. *Boletín del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico*, 12: 50-51.

Bravery, A.F. (1998) *Biodeterioration of paint. A state of the art comment*. En: D.R. Houghton, R.N. Smith RN, H.O.W. Egging (eds.), *Biodeterioration 7*, New York, Elsevier, 466- 485.

Caneva, G., M.P. Nugari, O. Salvadori (1994) *La biología nel restauro*. Firenze: Nardini editore, 92-95.

Cennini, C. (1998) *El libro del Arte*. Madrid: Akal, 141.

Ciferri, O. (1999) Microbial degradation of paintings. *Applied and environmental microbiology*, 65: 879-885.

Giacobini, C., M. Pedica, Spinucci, M. (1991). *Problems and Future Projects on the Study of Biodeterioration: Mural and Canvas Paintings*. En: Proceedings of the 1st International Conference on the Biodeterioration of Cultural Property, New Delhi: Mc Millan India Ltd, cap 31, 275-286.

Giacobini, C., M.A. De Cicco, I. Tiglie, G. Accardo (1988) *Actinomycetes and Biodeterioration in the Field of Fine Art*. En: D.R. Houghton, R.N. Smith, H.O.W. Egging (eds.), *Biodeterioration 7*, New York, Elsevier, 418-423.

Heim, R., F. Francoise, J. Nicot (1968) *Combatting Moulds Which Develop on Cultural Properties in Tropical Climates*. Conservation of Cultural Properties with Special Reference to Tropical Climates. Lausanne: UNESCO, 45-48.

Montes Estellés, R.M. (1994) *Estudio de la contaminación fisicoquímica y microbiológica, en el conjunto patrimonial de la basílica de la virgen de los desamparados de Valencia*. En: Comunicaciones técnicas, libro segundo. II Congreso Nacional de Medio Ambiente. 21-25 noviembre 1994, Madrid, 23-37.

Petushkova, J.P., N.N. Lyalikova (1986) Microbiological degradation of lead-containing pigments in mural paintings. *Studies in Conservation*, 31: 65-69.

Romero-Noguera, J., F.C. Bolívar-Galiano, J.M. Ramos-López, Fernández-Vivas, I. Martín-Sánchez (2008) Study of biodeterioration of diterpenic varnishes used in art painting: Colophony and Venetian turpentine. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 62: 427-433.

Romero-Noguera, J., I. Martín-Sánchez, M.M. López-Miras, JM. Ramos-López, FC. Bolívar-Galiano (2010)

Biodeterioration patterns found in dammar resin used as art material. *Electronic Journal of Biotechnology*, 3.

Romero-Noguera, J., F.C. Bolívar-Galiano, J.M. Ramos-López, Fernández-Vivas, I. Martín-Sánchez (2008) Study of biodeterioration of diterpenic varnishes used in art painting: Colophony and Venetian turpentine. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 62: 427-433.

Ross, R.T. (1963) Microbiology of paint films. *Advances in Applied Microbiology*, 5: 217- 234.

Seves, A., S. Sora, O. Ciferri (1996) The microbial colonization of oil paintings. A laboratory investigation. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 37: 215-224.

Strzelczyk, A.B. (1981) *Paintings and Sculptures*. In: A.H. Rose (ed.), *Microbial deterioration*, London: Academic Press, 203-234.

Valentín, N., M. Vaillant, H. Guerrero (1996) *Control integrado de plagas en bienes culturales de países de clima mediterráneo y tropical*. XI Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales. Castellón, 3-6 octubre, Ed Diputación de Castellón, 205-215.

Walsh, J.H. (2001) Ecological considerations of biodeterioration. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 48: 16-25.

Part II

Electrochemical methods applied to the conservation of heritage

Parte II

Métodos electroquímicos aplicados a la conservación de patrimonio

BASIC CONCEPTS OF ELECTROCHEMISTRY WHICH ARE VITAL TO UNDERSTAND EXPERIMENTS

Fritz Scholz

Universität Greifswald, Institut für Biochemie, Felix-Hausdorff-Str. 5, 17487 Greifswald, Germany

Corresponding author: (Fritz Scholz: fscholz@uni-greifswald.de)

ABSTRACT

Electrochemical techniques are very well suited to support conservation scientists in studies of solid specimens. Solid State Electroanalytical Chemistry (SSEAC) has advanced to be a research field in its own. However, the interpretation of the data of electrochemical measurements is not always easy and it is essential to know the basic concepts of electrochemistry. The most fundamental aspect of interpretation of electrochemical data is a careful distinguishing of THERMODYNAMICS and KINETICS. This will be discussed here by focussing on two basic concepts: (i) the meaning of standard potentials and formal potentials, and (ii) the meaning of the two terms 'electrochemical reversibility' and 'electrochemical irreversibility'.

Formal potentials can be defined on various levels: at a first instance they may include only the standard potential and activity coefficients, but on a higher level it is necessary to include all chemical equilibria which are involved.

Electrochemical reversibility and irreversibility are conditional properties of an electrochemical system which strongly depend on the parameters of the measuring techniques and of course also on the nature of involved chemical species, electrode materials, solvents and electrolytes.

A serious understanding of these basic concepts is mandatory to avoid misinterpretations.

1. INTRODUCTION

Electrochemical techniques can be applied in conservation science at least for two major objectives: (i) treatment of specimen to clean or restore their surfaces, and (ii) for obtaining analytical information relating to the chemical composition of the specimen [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Costa 2009]. Increasingly important are applications of electrochemical techniques for the analysis of solid samples [Doménech Carbó, Labuda, Scholz 2013, Doménech Carbó, Scholz, Schröder, Gulaboski 2014]. It is clear that any application of electrochemical techniques affords a proper knowledge of the fundamentals of electrochemistry and its techniques. This contribution is focused on analytical applications of electrochemistry; however, the basic concepts which are important for analysis are equally important in application of electrochemical techniques for restoration.

Cyclic voltammetry, one of the most popular electroanalytical techniques, was –although in parentheses– even called “electrochemical spectroscopy” [Heinze 1984] to highlight the feature that it provides specific signals which allow

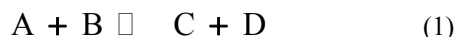
identification of chemical species. However, one should never forget that there are fundamental differences between spectroscopic and electrochemical techniques: whereas *in spectroscopy atoms or molecules are excited* (in UV-Vis: outer electronic states; in IR: rotations and vibrations, in NMR: nuclei, in EPR: unpaired electrons, etc.) *and normally relax to the ground state without any chemical change of the particles, electrochemical techniques record the response of (electro)chemical conversions, i.e., chemical reactions.* Electrochemical techniques can be subdivided in *interfacial* techniques, in which the signal is generated at an interface (e.g., metal|solution; semiconductor|solution; metal|solid electrolyte; solution|solution (in case of two immiscible solutions); etc.) and in techniques where the signal monitors volume properties, e.g., the conductivity of solutions or solid electrolytes. In interfacial electrochemistry, only potentiometry will not chemically change the system (at least not to a measurable extent). Electrochemical techniques for measuring volume properties like conductivity are normally performed in such way that the composition of the volume phase is not affected. These techniques are of less importance for analyzing specimen in conservation science.

The most important interfacial electrochemical techniques belong to *voltammetry*, i.e., techniques in which the current response to potential perturbations are recorded. Although techniques in which the current is perturbing the electrochemical system and the potential is monitored, are equally useful, they are for instrumental and some other reasons much less frequently used.

Since interfacial electrochemistry involves chemical reactions (electrochemical reactions are just a subsection of chemical reactions), it is clear that they are governed by the laws of *chemical thermodynamics* and *chemical kinetics*. When data of electrochemical measurements have to be interpreted, it is essential to realize what is determined by thermodynamics and what by kinetics. Without a clear understanding of these two features, no correct data analysis and interpretation can be made.

2. THE THERMODYNAMICS OF ELECTROCHEMICAL REACTIONS

Thermodynamics views a chemical reaction from the point of energy and provides information on the equilibrium constant K under certain conditions (temperature, pressure, activities). It thus answers the important question whether, after establishment of equilibrium, the chemical species on the left side (A and B) or right side (C and D) will dominate:



(The case of $K=1$ is possible as well, but exceptionally rare, given the unlimited possibilities in a very wide, almost limitless range of values). The equilibrium constant K is related to the standard free energy (also called Gibbs energy) change of the reaction as follows:

$$\Delta_{\text{R}} G^{\ominus} = -RT \ln K \quad (2)$$

(R is the gas constant, and T is the absolute temperature). The free energy G is a state function, i.e., it depends only on the state of a system, and not on the way it has reached that state. The Gibbs-Helmholtz equation relates the change of free energy to the changes of two other state functions, the enthalpy H and the entropy S :

$$\Delta_{\text{R}} G^{\ominus} = \Delta_{\text{R}} H^{\ominus} - T\Delta_{\text{R}} S^{\ominus} \quad (3)$$

It follows the relation between K and $\Delta_{\text{R}} G^{\ominus}$:

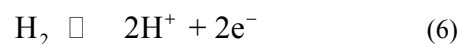
$$K = e^{-\frac{\Delta_{\text{R}} G^{\ominus}}{RT}} \quad (4)$$

Electrochemical reactions are those at which charge is transferred across an interface, i.e., the face separating two adjacent phases. The charge can be transferred in the form of electrons or ions. Let us consider the transfer of electrons in the reaction

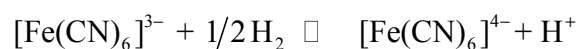


This equation describes the transfer of an electron from the metal phase (or any other electron conductor, like graphite) to the complex ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, which is dissolved in the aqueous phase contacting the electrode. The reaction product $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ is also dissolved in the aqueous phase. Reaction (5) would be a severe violation of the electroneutrality principle, if it would not be balanced by another reaction which removes negative charges from the aqueous phase. This is the counter reaction proceeding at the counter (or auxiliary) electrode. Since that electrode is normally situated far away from the working electrode where reaction (5) takes place, it explains only the overall maintenance of electroneutrality. To understand the electroneutrality in the vicinity of the electrode surface one must understand that there will be a flow of cations towards the interface so that the added negative charges are always compensated by the incoming positive charges of these cations.

In order to determine the change of free energy of reaction (5) it is not important what is the reaction at the counter electrode (provided that the current is solely controlled by the working electrode, which is the case when the surface of that electrode is much smaller than that of the counter electrode). Because the electrode potential is the energetic parameter to run the electrode reaction, the free energy change of reaction (5) has to be compared to the free energy change of another reaction. This is necessary because the free energy change of (5) cannot be *measured*. The reference system is the reaction



This means that the free energy change of the reaction



(7) is determined. As the experimental determination of any half-cell reaction like (5) or (6) is impossible, a standardization must be chosen and it was the agreement to assign a standard potential of ZERO to reaction (6) when this equilibrium is established in a so-called *standard hydrogen electrode*. The standard potential E^{\ominus} of an electrochemical half-cell is related to the free energy change according to

$$\Delta_R G^{\ominus} = -nFE^{\ominus} \quad (8)$$

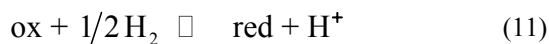
Where n is the number of transferred electrons and F is the Faraday constant (the charge of one mol electrons). The potential difference which is established at an electrode for given activities of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ is given by

$$\Delta E = \frac{\mu_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}^{\ominus} - \mu_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^{\ominus} + \mu_{e^-}^{\ominus, \text{metal}}}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}} \quad (9)$$

(here μ denote chemical potentials which are the partial derivatives of the free energy over the number of particles, and a are activities defined as $a_i = \gamma_i \left(\frac{c_i}{c_i^0} \right)$, with γ_i being the activity coefficient and $c_i^0 =_{\text{def}} 1 \text{ mol L}^{-1}$) [Scholz 2010]. Equation (9) is usually written as:

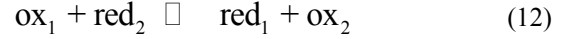
$$\Delta E = E_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}} \quad (10)$$

and called Nernst equation. This equation hides the fundamentally important information that it relates the oxidation power of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ to the reduction power of hydrogen (H_2). Standard potentials $E_{\text{ox/red}}^{\ominus}$ always refer to the reaction:



under the assumption that the equilibrium of reaction (6) is established in a standard hydrogen electrode, i.e., for an activity of H_3O^+ (the form of protons existing in

water) equal to 1 and for a hydrogen partial pressure of 1 bar. From this follows that positive standard potentials always mean that the equilibrium of reaction (11) is on the right side, whereas negative standard potentials mean that the equilibrium lies on the left side. It also follows that for a reaction



the relation

$$E_{\text{ox}_1/\text{red}_1}^{\ominus} > E_{\text{ox}_2/\text{red}_2}^{\ominus} \quad (13)$$

tells that the equilibrium of (12) is on the right side, whereas the reverse relation tells that the equilibrium is on the left side.

Standard potentials are indispensable for assigning electrochemical signals to certain reactions. However, great care is necessary to use them in a correct way; the following points need to be remembered (a) standard potentials refer to a reaction of the type given in equation (11); (b) they refer to all species in the standard state; (c) they refer to a specific solvent (there are different scales of standard potential for different solvent); (d) they refer to infinitely diluted solutions. In reality, solutions will rarely be extremely diluted and thus activity coefficients will deviate from unity. This is taken into account as follows, using reaction (5) again as an example:

$$E = E_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{\gamma_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{c_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}} \quad (14)$$

Equation (14) follows from equation (10) by substitution of activities by the product of concentration and activity coefficient (c_i^0 cancels). Since activity coefficients are constant at a certain solution composition (they are the result of interionic interaction), it is possible to combine the two terms on the right side of equation (14) as follows:

$$E_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{\gamma_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}} = E_{c, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^{\ominus} \quad (15)$$

The symbol $E_c^{\ominus'}$ is called *formal potential*. The subscript c stands for 'conditional' as formal potentials are conditional constants. Formal potentials take into account the deviations of the equilibrium constants (expressed as potentials) from their standard value due to the special conditions of a solution. Equation (14) can thus be written as follows:

$$E = E_{c, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^{\ominus'} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{c_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}} \quad (16)$$

However, equation (16) is only the most simple attempt to take into account the real conditions of a solution. This can be better understood for species which are chemically less stable than the hexacyanoferrate ions of reaction (5). A good example is the redox system of iron(III) and iron(II) hexaqua complexes:



With the Nernst equation

$$E = E_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+/2+}}^{\ominus'} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}}}{a_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}} \quad (18)$$

Taking into account the deviations due to activity coefficient, one may write

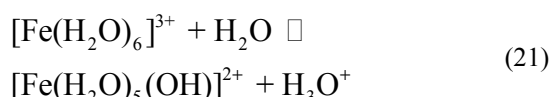
$$E = E_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+/2+}}^{\ominus'} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}}}{\gamma_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}} \quad (19)$$

$$+ \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}}}{c_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}}$$

and thus

$$E = E_{c, [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+/2+}}^{\ominus'} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}}}{c_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}} \quad (20)$$

The hexaqua iron(III) cation is a rather strong Brønsted acid. The pK_a of the reaction



is 2.2. This means that these ions are more than a hundred times more acidic than acetic acid! Of course, reaction (21) is only the first protolysis step, and more protons can be transferred to water. The resulting hydroxo complexes can easily undergo condensation reactions so that a wide variety of di-, oligo- and polynuclear hydroxo complexes is formed. In case that other complex forming species, e.g., sulfate or chloride ions, or organic ligands are present, the concentration of the hexaqua iron(III) ions $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ can be remarkable diminished, which must affect the equilibrium (17). This can be accounted for by defining side reaction coefficients for both redox forms of iron:

$$\alpha_{\text{Fe(III)}} = \frac{c_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}}}{c_{\text{Fe(III)}_{\text{total}}}} \quad (22)$$

$$\alpha_{\text{Fe(II)}} = \frac{c_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}}{c_{\text{Fe(II)}_{\text{total}}}} \quad (23)$$

Introducing equations (22) and (23) to equation (19) gives

$$\begin{aligned} E = E_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+/2+}}^{\ominus'} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}}}{\gamma_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}} \\ + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\text{Fe(III)}}}{\alpha_{\text{Fe(II)}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Fe(III)}_{\text{total}}}}{c_{\text{Fe(II)}_{\text{total}}}} \end{aligned} \quad (24)$$

Since the first three terms on the right side of (24) are constant for certain solution conditions, they can be also summarized as a formal potential:

$$\begin{aligned} E_{c, [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+/2+}}^{\ominus'} = E_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+/2+}}^{\ominus'} \\ + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}}}{\gamma_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}} \\ + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\text{Fe(III)}}}{\alpha_{\text{Fe(II)}}} \end{aligned} \quad (25)$$

and one can write

$$E = E_{c, [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+/2+}}^{\ominus'} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Fe(III)}_{\text{total}}}}{c_{\text{Fe(II)}_{\text{total}}}} \quad (26)$$

Note, equations (26) and (20) have the same form, but the meaning of the formal potentials is different. Thus

one should understand that formal potentials can be defined on different levels: 1st level: accounting for deviations of activity coefficients from unity. 2nd level: accounting for deviations of side reaction coefficients (eq. (22) and (23)) from unity. *Normally, the deviation of formal potentials from standard potentials due to activity coefficients are rather minor; however, deviations caused by side reaction coefficients can be most significant!*

3. THE KINETICS OF ELECTRO-CHEMICAL REACTIONS

Whereas time is no parameter in equilibrium thermodynamics, it is the central parameter in chemical kinetics: reaction rates give the number of molecules (or atoms, or ions) which are converted in a chemical reaction per time unit, and they are usually related to a volume (in homogeneous reactions) or a surface area (in heterogeneous reactions). In interfacial electrochemistry the charge passing across an interface per time unit is an easily measurable quantity of reaction rate:

$$\frac{\text{charge}}{\text{time}} = \text{current} \quad (27)$$

And

$$\frac{\text{charge}}{\text{time} \cdot \text{area}} = \text{current density} \quad (28)$$

According to Faraday's law, from the charge can be calculated the number of molecules (or atoms or ions) which are converted on the electrode.

When molecules (or atoms or ions) are converted in an electrochemical reaction at an electrode, at least two time-depending processes are involved: (a) the CHARGE TRANSFER at the interface, and (b) the TRANSPORT of educts to the interface and the transport of products away from the interface.

Note the difference between the terms 'transfer' and 'transport', transfer always referring to a passing of charges, molecules, atoms, etc. across an interface, and transport referring to the passing of charges, molecules, atoms, etc. (= mass transport) through a phase.

Several other time-depending processes may be also associated with an electrode reaction, e.g., chemical reactions, adsorption and desorption processes.

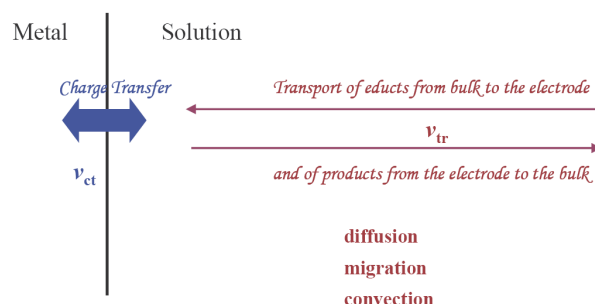


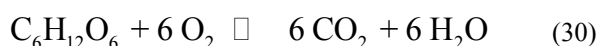
Figure 1. An electrode reaction with (a) charge transfer and (b) mass transport processes.

Figure 1 depicts the most simple situation of an electrode where only a charge transfer and mass transport processes are involved. Mass transport can be accomplished by diffusion (caused by concentration gradient), migration (caused by gradient of electrocal potential) and convection (caused by density gradients, shear forces, surface tension gradients, etc.). In the majority of electrochemical experiments, migration is suppressed by using an "inert" electrolyte. When the concentration of that electrolyte is sufficiently high, the electric field stretches only through the very thin double layer at the interface (typically around 1 nm thickness), and does not affect charged species in the diffusion layer (typically around 0.1 mm thickness). Diffusional transport will always be involved when there is a net conversion of substance at the electrode surface. Convection is usually controlled by a controlled movement of the electrode (e.g. rotating disc electrode) or by a controlled stirring of the solution while keeping the electrode at rest.

The two reaction rates v_{ct} and v_{tr} determine, whether an electrode reaction shows the features of reversibility or irreversibility. It will be demonstrated here that these are *conditional* properties, depending on the experiment. The chemist sees a chemical reaction as reversible, if the equilibrium can be shifted forth and back by variation of the activities (concentrations) of educts and products. Thus the well-known formation of dichromate ions



can be easily shifted forth and back by decreasing or increasing the pH. The reaction follows practically instantaneously to the pH shifts. However, the oxidation of glucose by oxygen



(here also formally written as an equilibrium reaction) CANNOT be shifted back under any circumstances, within any experimental time, without involvement of photosynthesis and sun light, i.e., without expenditure of energy and using a complex system of biocatalysts. Thus, this reaction is denoted as totally irreversible, although formally an equilibrium constant can be calculated from thermodynamic data. It should be understood correctly: the reaction is ONLY called irreversible, because one cannot OBSERVE the back reaction, and the reason for that is of course that the reaction rate of the back reaction is zero! Thus we should not be surprised that also in electrochemistry it is decisive, whether we CAN or CANNOT observe a shifting of the charge transfer reaction under the applied experimental conditions.

As in every consecutive reaction mechanism, the slowest reaction will determine the overall reaction rate. Thus we should distinguish two extreme cases:

(a) The transport rate v_{tr} is much slower than the charge transfer rate v_{ct} : in that case, the equilibrium $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red^{n-}$ will be shifted in such way that the ratio $\frac{a_{Ox}}{a_{Red^{n-}}}$ corresponds to the potential of the electrode according to the Nernst equation:

$$E = E_{Ox/Red^{n-}}^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red^{n-}}}$$

Then the reaction is called reversible because that equation is based on the assumption of a reversible equilibrium.

(b) The transport rate v_{tr} is much faster than the charge transfer rate v_{ct} : in that case, the equilibrium $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red^{n-}$ cannot be shifted quick enough and the ratio $\frac{a_{Ox}}{a_{Red^{n-}}}$ will not corresponds to the potential of the electrode according to the Nernst equation. Then the electrochemical system is called irreversible.

In Figure 2 v_{ct} and v_{tr} are plotted on a continuous scale of rates, and the ranges of reversibility and irreversibility are denoted.

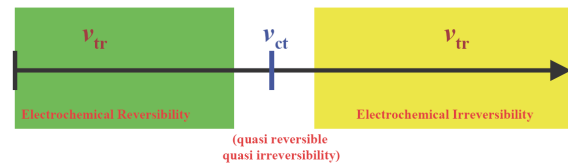


Figure 2. Possible relations between the rate of charge transfer (v_{ct}) and the rate of mass transport (v_{tr}).

The rate of charge transfer depends on the electrode potential according to the Butler-Volmer-Erdey Gruz Equation [Inzelt 2010]:

$$j = j_0 \left[\begin{array}{l} -c_{ox}(x=0) \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \\ + c_{red}(x=0) \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) \end{array} \right] \quad (31)$$

where j is the current density, j_0 the exchange current density (i.e., the current density at equilibrium potential), c are concentrations, α transfer coefficients, F the Faraday constant, R the gas constant, T absolute temperature, and η is the overpotential, i.e., the deviation of electrode potential from equilibrium potential).

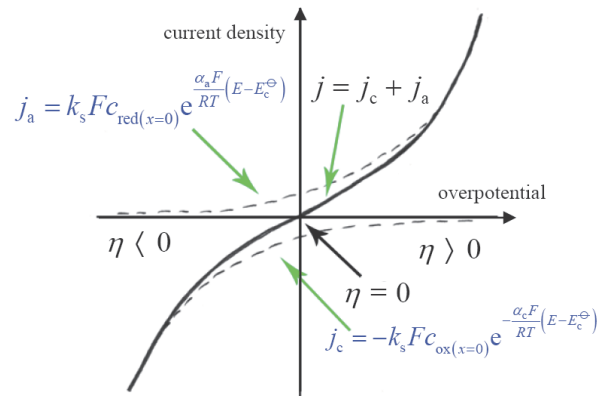


Figure 3. Anodic and cathodic current densities and overall current density as a function of overpotential.

Figure 3 depicts the anodic and cathodic current densities and the overall current density as a function of overpotential. At zero overpotential, it holds that

$$j_0 = j_c = j_a \quad (32)$$

That exchange current density j_0 is a measure of the inherent rate of charge transfer. It can vary over many orders of magnitude. The exchange current density j_0 is related to the rate constant k_s by the equation

$$k_s = \frac{j_0}{nFc_{\text{bulk}}} \quad (33)$$

where $c^{\text{bulk}} = c_{\text{Ox}}^{\text{bulk}} = c_{\text{Red}}^{\text{bulk}}$ describes the bulk concentrations of Ox and Red. The rate constants of some systems are given in Table 1.

Table 1. Rate constants of some electrode reactions.

Equilibrium	Electrolyte	Electrode	k_s [cm s^{-1}]
Bi^{3+}/Bi	1 M HClO_4	Hg	3.0×10^{-4}
Cd^{2+}/Cd	1 M KNO_3	Hg	1.0
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	1 M KCl	Hg	1.0×10^{-5}
Ni^{2+}/Ni	2.5 M $\text{Ca}(\text{ClO}_4)$	Hg	1.6×10^{-7}
Pb^{2+}/Pb	1 M HClO_4	Hg	2.0

It is interesting to see that the model underlying the Butler-Volmer-Erdey Gruz Equation, is based on the idea that the forward and backward reactions occur at equal rates at the equilibrium potential ($\eta = 0$; see also Eq. (32)). This means that –absolutely taken– there is no completely irreversible reaction in the sense of “zero backward reaction”, but there are only extremely slow charge transfer reactions (see the Ni^{2+}/Ni system in Table 1), and the decision whether a reaction is classified as reversible or irreversible can only be made by comparing it with the rate of mass transfer, which determines whether the backward reaction is *observable* with a given technique.

From Figure 2 follows that an electrode reaction can be shifted from reversibility to irreversibility simply by enhancing the mass transport or by decreasing the rate of charge transfer. The opposite can also be achieved: by increasing the rate of charge transfer or decreasing the rate of mass transport a reaction can be shifted from irreversibility to reversibility. The rates of charge transfer and mass transport depend on the following factors:

The rate of charge transfer depends at constant temperature and pressure on (a) the chemical nature of the charge transfer system, (b) the solvent, (c) the electrolyte, and (d) the electrode material.

Enhancing the rate of charge transfer is the ultimate goal of electrocatalysis. In electrocatalysis the surface of

an electrode is modified in such way that the charge transfer rate is enhanced. This is of great importance in fuel cells, where the reduction of oxygen and the oxidation of the fuel, e.g., methanol, need to be catalyzed.

In electroanalysis it is possible to use catalytic currents which are based on a catalytic cycle coupled to a charge transfer reaction. A good example is the ferrocene-based glucose sensor: the oxidation of glucose and also that of glucoseoxidase (gluox) are so irreversible at metal electrodes that no oxidation signals can be measured. However, the *homogeneous* reaction of ferrocinium cations with $\text{gluox}_{\text{red}}$ is fast as well as that of the oxidized form of gluox_{ox} with glucose. Thus it is possible to couple these reactions as depicted in Figure 4. There the standard potentials of all three redox systems are given. For glucose and gluox the biochemical standard systems are given (which refer to $\text{pH}=7$). From the sequence of the standard potentials it is clear that the reaction cycles can run as given in the Figure. However, neither glucose nor gluox yield current signals, and only the current of ferrocene oxidation can be measured, which is strongly enhanced in the presence of gluox and glucose because as a net reaction, glucose is oxidized.

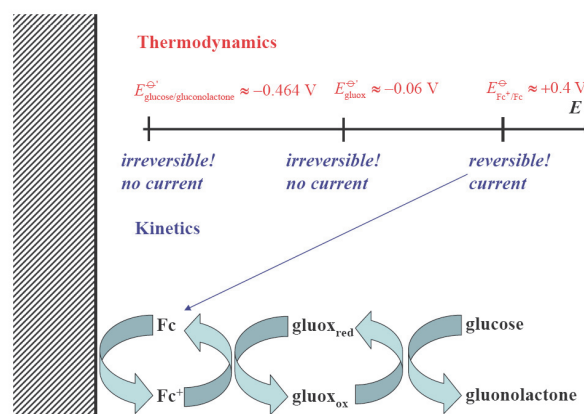


Figure 4. Comparison of thermodynamics and kinetics in the case of a glucose sensor.

The rate of mass transport depends on the concentration gradient in the diffusion layer (provided migration and convection are excluded). When convection is involved, the diffusion layer thickness can be strongly affected and mass transport is controlled by convective-diffusion equations.

Since rate of mass transport depends on the concentration gradient at the electrode surface, it is a

function of scan rate (rate of changing the electrode potential) in voltammetric techniques: a fast scan rate gives not much time to the growth of the diffusion layer and thus will lead to a steep gradient and fast mass transport. Slow scan rates allow the diffusion layer to grow much thicker and the concentration gradient to diminish so that the mass transport rate will also diminish. In electrochemical techniques which are based on alternating potentials, the frequency of potential oscillation plays a similar role: high frequencies lead to steep gradients and fast mass transport rates, whereas low frequencies provide small mass transport rates.

For the applicant of electrochemical techniques it is important to know how reversibility/irreversibility affects the measurements: In *cyclic voltammetry* increasing irreversibility shifts the anodic and cathodic peaks in opposite directions, i.e., the peak separation increases (cf. Figure 5). This can even lead to a complete disappearance of one peak from the potential window of measurements.

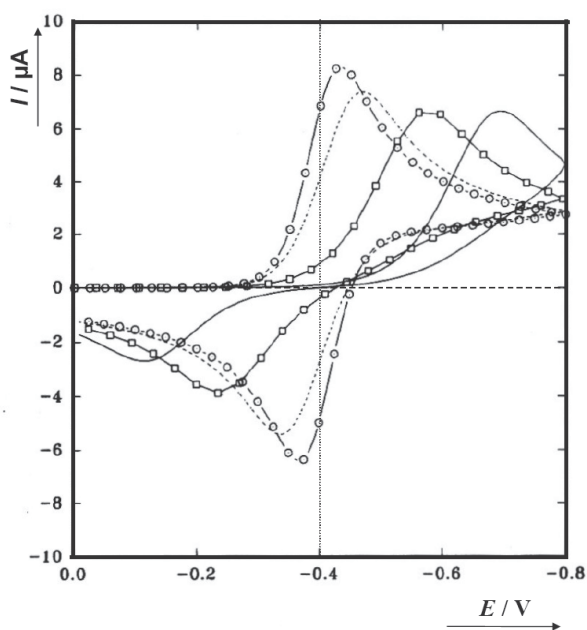


Figure 5. Simulated cyclic voltammograms for the following parameters: $E_{\text{Ox/Red}}^{\pm} = 0.4 \text{ V}$, circles: reversible case, dashed lines: $k_s = 0.01 \text{ cm/s}$, squares: $k_s = 0.001 \text{ cm/s}$, solid line: $k_s = 0.0001 \text{ cm/s}$. (Adopted from [Gossler1993]).

Each electrochemical technique has specific response characteristics to reversibility/irreversibility, and for detailed information specialized literature has to be consulted [Bard, Inzelt, Scholz 2012, Mirčeski, Komorsky-Lovrić, Lovrić 2007].

It must also be mentioned that not only mass transport processes, but also chemical reactions preceding or following the charge transfer step have serious effects on the activities of the reactants at the interface, and thus they can strongly affect the reversibility/irreversibility as observed in experiments [Galus 1994, Bard, Faulkner 2001].

Finally, electrode reactions proceeding in complex systems like, e.g., conducting polymer layers on electrodes, need considering of an even wider range of reactions and processes to understand their reversibility/irreversibility [Inzelt 2012].

4. REFERENCES

- Bard A.J., L.R. Faulkner (2001) *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. New York: Wiley.
- Bard A.J., G. Inzelt F. Scholz (2012) *Electrochemical Dictionary*. 2nd edition, Berlin: Springer.
- Doménech-Carbó A., M.T. Doménech-Carbó, V. Costa (2009) *Electrochemical methods in archeometry, conservation and restoration*. In: Monographs in Electrochemistry, F. Scholz (ed.), Berlin: Springer.
- Doménech-Carbó A., J. Labuda, F. Scholz (2013) Electroanalytical chemistry for the analysis of solids: Characterization and classification (IUPAC Technical Report). *Pure Applied Chemistry*, 85: 609–631.
- Doménech-Carbó A., F. Scholz, U. Schröder, R. Gulaboski (2014) *Electrochemistry of immobilized particles and droplets*. 2nd edition, Berlin: Springer, (1st edition 2005).
- Galus Z. (1994) *Fundamentals of Electrochemical Analysis*. 2nd edition, New York: Horwood.
- Gossler D.K., (1993) *Cyclic Voltammetry. Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, New York: VCH, 45.
- Heinze J. (1994) Cyclic Voltammetry – Electrochemical Spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition*, 23: 831–918
- Inzelt G. (2012) *Conducting Polymers. A New Era in Electrochemistry*. 2nd edition. In: Monographs in Electrochemistry, F. Scholz (ed.) Berlin: Springer.

Mirčeski V., Š. Komorsky-Lovrić, M. Lovrić (2007) *Square-Wave Voltammetry. Theory and Application*. In: Monographs in Electrochemistry, F. Scholz (ed.) Berlin: Springer.

Scholz F., (2010) *Thermodynamics of electrochemical reactions*. Chapter I.2. In: Electroanalytical Methods – Guide to Experiments and Applications, 2nd edition, Scholz F (ed.), Berlin: Springer, 11.

Inzelt, G (2010) *Kinetics of Electrochemical Reactions*. Chapter I.3. In: Electroanalytical Methods – Guide to Experiments and Applications, 2nd edition, Scholz F (ed.), Berlin: Springer, 33.

CONCEPTOS BÁSICOS DE ELECTROQUÍMICA VITALES PARA ENTENDER LOS EXPERIMENTOS

Fritz Scholz

Universität Greifswald, Institut für Biochemie, Felix-Hausdorff-Str. 5, 17487 Greifswald, Germany

Autor de contacto: (Fritz Scholz: fscholz@uni-greifswald.de)

Traducido por Dra. Regina Cisternas

RESUMEN

Las técnicas electroquímicas son muy adecuadas para apoyar a científicos del campo de la conservación de patrimonio en el estudio de muestras sólidas. La química electroanalítica de estado sólido (SSEAC, por sus siglas en inglés) ha avanzado hasta llegar a ser un campo de investigación por sí mismo. Sin embargo, la interpretación de los datos de las medidas electroquímicas no siempre es fácil y es imprescindible conocer los conceptos básicos de la electroquímica. El aspecto más fundamental en la interpretación de los datos electroquímicos es una distinción cuidadosa entre TERMODINÁMICA y CINÉTICA. Esto será discutido aquí centrándose en dos conceptos básicos: (i) El significado de los potenciales estándar y formal, y (ii) el significado de los términos: "reversibilidad electroquímica" e "irreversibilidad electroquímica".

Los potenciales formales pueden ser definidos a varios niveles: en primera instancia, pueden ser incluidos solamente el potencial estándar y los coeficientes de actividad, pero en un nivel más alto es necesario incluir todos los equilibrios químicos que están involucrados.

La reversibilidad y la irreversibilidad electroquímica son propiedades condicionales de un sistema electroquímico, que dependen, en gran medida, de los parámetros experimentales y por supuesto también, de la naturaleza de las especies químicas involucradas, de los materiales electródicos, disolventes y electrolitos.

Una comprensión completa de éstos conceptos básicos es necesaria para evitar interpretaciones erróneas.

1. INTRODUCCIÓN

Las técnicas electroquímicas pueden ser aplicadas en la ciencia de conservación, con al menos dos objetivos principales: (i) tratamiento de muestras para limpiar o restaurar sus superficies, y (ii) obtención de información analítica relacionada con la composición química de la muestra. [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Costa 2009]. Cada vez son más importantes las aplicaciones de las técnicas electroquímicas para el análisis de muestras sólidas [Doménech Carbó, Labuda, Scholz 2013, Doménech Carbó, Scholz, Schröder, Gulaboski 2014]. Está claro que, cualquier aplicación de las técnicas electroquímicas da un conocimiento adecuado de los fundamentos de la electroquímica. Ésta contribución está focalizada en aplicaciones electroquímicas, sin embargo, los conceptos básicos para el análisis son igualmente importantes en la

aplicación de las técnicas electroquímicas para restauración.

La voltametría cíclica, una de las técnicas electroquímicas más populares, fue –aunque entre paréntesis– incluso llamada “espectroscopia electroquímica” [Heinze 1984] para resaltar la función que proporcionan las señales específicas que permiten la identificación de las especies químicas. Sin embargo, uno nunca debe olvidar que existen diferencias fundamentales entre técnicas espectroscópicas y electroquímicas, mientras que en espectroscopia los átomos o moléculas son excitados (en UV-Vis: estados electrónicos exteriores; en IR: rotaciones y vibraciones, en RMN: núcleos, in RPE: electrones desapareados, etc.) y normalmente relajan al estado fundamental sin ningún cambio químico de las partículas, las técnicas electroquímicas registran la respuesta de conversiones (electro)químicas, es decir reacciones químicas. Las

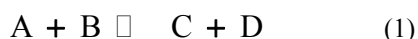
técnicas electroquímicas pueden ser subdivididas en técnicas *interfaciales*, en las que la señal es generada en una interfase (por ejemplo, metal|solución; semiconductor|solución; metal|electrolito sólido; solución|solución (en el caso de dos soluciones inmiscibles); etc.) y en técnicas donde la señal monitorea propiedades volumétricas, por ejemplo, la conductividad de soluciones o electrolitos sólidos. En electroquímica interfacial, sólo la potenciometría no cambiará químicamente al sistema (al menos no en un grado cuantificable). Las técnicas electroquímicas para la medida de propiedades volumétricas como la conductividad, son normalmente realizadas en vías en que la composición de la fase volumétrica no es afectada. Estas técnicas son de menor importancia para el análisis de muestras en la ciencia de conservación.

Las técnicas electroquímicas más importantes pertenecen a la voltametría, es decir, técnicas en las que se registra la respuesta en corriente a las perturbaciones de potencial. Aunque las técnicas en las cuales la corriente está perturbando al sistema electroquímico y es monitoreado el potencial, son igualmente útiles, ellas son usadas para razones instrumentales y algunas otras menos frecuentes.

Dado que la electroquímica interfacial involucra reacciones químicas (las reacciones electroquímicas sólo son una subsección de las reacciones químicas), está claro que ellas estén gobernadas por las leyes de la termodinámica y de la cinética química. Cuando los datos de las medidas electroquímicas deben ser interpretados, es esencial notar que es lo que está determinado por la termodinámica y qué está determinado por la cinética. Sin un claro entendimiento de esas dos características, no puede ser realizado un correcto análisis de los datos y mucho menos su interpretación.

2. TERMODINÁMICA DE LAS REACCIONES ELECTRO-QUÍMICAS

La termodinámica considera a una reacción química desde el punto de vista energético y proporciona información acerca de la constante de equilibrio K bajo ciertas condiciones (temperatura, presión, actividades). Por lo tanto, esto responde la importante pregunta de que, si luego de establecido el equilibrio, dominarán las especies del lado izquierdo del equilibrio (A y B) o las especies del lado derecho (C and D):



(El caso de $K=1$ también es posible, pero es excepcionalmente raro, dadas las posibilidades ilimitadas en una amplia gama de valores). La constante

de equilibrio K está relacionada con el cambio de la energía libre estándar (también llamada energía de Gibbs) de la reacción como sigue:

$$\Delta_R G^\ominus = -RT \ln K \quad (2)$$

(donde R es la constante de los gases, y T es la temperatura absoluta). La energía libre G es una función de estado, es decir, sólo depende del estado de un sistema y no en la que ha llegado a ese estado. La ecuación de Gibbs-Helmholtz relaciona el cambio de la energía libre a los cambios de otras dos funciones de estado, la entalpía H y la entropía S :

$$\Delta_R G^\ominus = \Delta_R H^\ominus - T\Delta_R S^\ominus \quad (3)$$

De ella se deduce la relación entre K y $\Delta_R G^\ominus$:

$$K = e^{-\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT}} \quad (4)$$

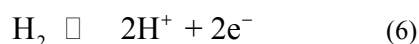
Las reacciones electroquímicas son aquellas en las cuales la carga es transferida a través de una interfase (cara que separa dos fases adyacentes). La carga puede ser transferida en la forma de electrones o iones. Vamos a considerar la transferencia de los electrones en la reacción:



Esta ecuación describe la transferencia de un electrón desde la fase metálica (o cualquier otro conductor eléctrico, como grafito) al ión complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, el cual está disuelto en una fase acuosa en contacto con el electrodo. El producto de la reacción $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ está también disuelto en la fase acuosa. La reacción (5) sería una grave violación al principio de electroneutralidad, si no fuera equilibrada por otra reacción que elimine las cargas negativas desde la fase acuosa. Esta es la contra-reacción que ocurre en el contraelectrodo (o auxiliar). Dado que éste electrodo está normalmente situado lejos del electrodo de trabajo, donde la reacción (5) ocurre, es posible explicar sólo el mantenimiento general de la electroneutralidad. Para entender la electroneutralidad en la vecindad del electrodo uno debe entender que habrá un flujo de cationes hacia la interfase de manera que las cargas negativas añadidas siempre son compensadas por las cargas positivas entrantes de cationes.

Al determinar el cambio de energía libre de la reacción (5) no es importante cuál es la reacción en el contraelectrodo (siempre que la corriente sea controlada

únicamente por el electrodo de trabajo, caso en el cual la superficie de ese electrodo es mucho más pequeña que la del contraelectrodo). Debido a que el potencial del electrodo es el parámetro energético para llevar a cabo la reacción electroquímica, el cambio de energía libre de la reacción (5) debe ser comparado con el cambio de energía libre de otra reacción. Esto es necesario ya que el cambio de energía libre de (5) no puede ser *medido*. El sistema de referencia es la reacción:



Esto quiere decir que realmente está siendo determinado el cambio de energía libre de la reacción:



Como la determinación experimental de cualquier reacción de semicelda como (5) o (6) es imposible, debe ser escogida una estandarización, por lo tanto, fue acordado un potencial estándar de CERO a la reacción (6) cuando éste equilibrio es establecido en un así llamado *electrodo estándar de hidrógeno*. El potencial estándar E^\ominus de una semicelda electroquímica está relacionada con el cambio de energía libre de acuerdo a:

$$\Delta_R G^\ominus = -nFE^\ominus \quad (8)$$

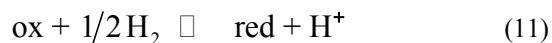
Donde n es el número de electrones transferidos y F es la constante de Faraday (carga de un mol de electrones). La diferencia de potencial que se establece en un electrodo para determinadas actividades de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ está dada por:

$$\Delta E = \frac{\mu_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}^\ominus - \mu_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^\ominus + \mu_{\text{e}^-}^{\ominus, \text{metal}}}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}} \quad (9)$$

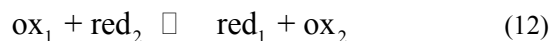
(aquí μ denota los potenciales químicos los que son la derivada parcial de la energía libre sobre el número de partículas, y a son las actividades definidas como donde γ_i es el coeficiente de actividad y $c_i^0 =_{\text{def}} 1 \text{ mol L}^{-1}$) [Scholz 2010]. La ecuación (9) es usualmente escrita como:

$$\Delta E = E_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}} \quad (10)$$

y es llamada ecuación de Nernst. Esta ecuación contiene información de fundamental importancia que relaciona el poder de oxidación de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ al poder de reducción de hidrógeno (H_2). Los potenciales estándares $E_{\text{ox/red}}^\ominus$ siempre son referidos a la reacción:



bajo la suposición que el equilibrio de la reacción (6) es establecido en un electrodo estándar de hidrógeno, es decir, para una actividad de H_3O^+ (forma en que los protones existen en agua) igual a 1 y para una presión parcial de hidrógeno de 1 bar. De esto se deduce que potenciales estándar positivos siempre indican que el equilibrio de la reacción (11) está desplazado hacia el lado derecho, mientras que potenciales estándar negativos indican que el equilibrio está desplazado hacia el lado izquierdo. También se deduce que para la reacción:



la relación

$$E_{\text{ox}_1/\text{red}_1}^\ominus > E_{\text{ox}_2/\text{red}_2}^\ominus \quad (13)$$

indica que el equilibrio de (12) está desplazado hacia el lado derecho, mientras que la relación inversa expresa que el equilibrio está desplazado hacia el lado izquierdo.

Los potenciales estándar son indispensables para la asignación de señales electroquímicas de ciertas reacciones. Sin embargo, es necesario usarlos de manera correcta, por esto los siguientes puntos necesitan de ser recordados: (a) los potenciales estándar se refieren a una reacción del tipo dada en la ecuación (11); (b) están referidos a todas las especies en el estado estándar; (c) están referidos a solventes específicos (existen diferentes escalas de potenciales estándar para diferentes solventes); (d) están definidos para soluciones infinitamente diluidas. En realidad, las soluciones raramente están extremadamente diluidas y así los coeficientes de actividad estarán desviados de la unidad. Usando la reacción (5) nuevamente como ejemplo, lo anterior es tomado en cuenta como sigue:

$$E = E_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{\gamma_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{c_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}} \quad (14)$$

La ecuación (14) se deduce de la ecuación (10) por la sustitución de actividades por el producto de la concentración y el coeficiente de actividad (donde c_i^0 es cancelado). Dado que los coeficientes de actividad son constantes a una cierta composición de la solución (ellos son el resultado de interacciones interiónicas), es posible combinar los dos términos en el lado derecho de la ecuación (14) como sigue:

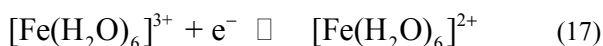
$$E^{\ominus} = E_{c, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{\gamma_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}} \quad (15)$$

$$= E_{c, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^{\ominus}$$

El símbolo E_c^{\ominus} es llamado *potencial formal*. El subíndice c quiere decir ‘condicional’ ya que los potenciales formales son ‘constantes condicionales’. Los potenciales formales tienen en cuenta las desviaciones de las constantes de equilibrio (expresadas como potenciales) de su valor estándar debido a las condiciones experimentales de la solución. La ecuación (14) puede, por lo tanto, ser escrita de la siguiente manera:

$$E = E_{c, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{c_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}} \quad (16)$$

Sin embargo, la ecuación (16) es sólo la manera más simple a tener en cuenta, ya que no expresa las reales condiciones de una solución. Esto puede ser comprendido de mejor manera para especies que son químicamente menos estables que los iones hexacianoferrato de la ecuación (5). Un buen ejemplo es el sistema redox de los iones complejos hexaacuohierro (III) y hexaacuohierro (II):



Con la ecuación de Nernst

$$E = E_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}/[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}}}{a_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}} \quad (18)$$

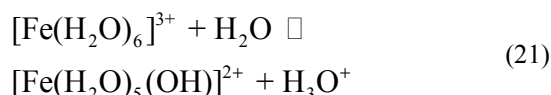
Teniendo en cuenta las desviaciones debido a los coeficientes de actividad, puede ser escrito:

$$E = E_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}/[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}}}{\gamma_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}}}{c_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}} \quad (19)$$

y así

$$E = E_{c, [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}/[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}}}{c_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}} \quad (20)$$

El catión hexaacuohierro (III) es un ácido de Brønsted fuerte. El pK_a de la reacción:



es 2.2. Esto quiere decir que éstos iones son más de cien veces más ácidos que el ácido acético! Por supuesto, la reacción (21) es sólo el primer paso de la hidrólisis. Los hidroxocomplejos resultantes pueden fácilmente someterse a reacciones de condensación de manera que se forma una amplia variedad de hidroxocomplejos di-, oligo- y polinucleares. En el caso de que otras especies formadoras de complejos estén presentes, por ejemplo, iones sulfatos o cloruros, o ligandos orgánicos, la concentración del ión hexaacuohierro (III) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ puede ser notablemente disminuida, lo que afecta al equilibrio (17). Esto puede ser explicado por la definición de coeficientes de reacción secundarios para ambas formas redox de hierro:

$$\alpha_{\text{Fe(III)}} = \frac{c_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}}}{c_{\text{Fe(III)}_{\text{total}}}} \quad (22)$$

$$\alpha_{\text{Fe(II)}} = \frac{c_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}}{c_{\text{Fe(II)}_{\text{total}}}} \quad (23)$$

Introduciendo las ecuaciones (22) y (23) en la ecuación (19) se tiene:

$$E = E_{c, [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}/[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}}}{\gamma_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\text{Fe(III)}}}{\alpha_{\text{Fe(II)}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Fe(III)}_{\text{total}}}}{c_{\text{Fe(II)}_{\text{total}}}} \quad (24)$$

Dado que los tres primeros términos en el lado derecho de la ecuación (24) son constantes para ciertas condiciones de la solución, ellos también pueden ser resumidos como un potencial formal:

$$\begin{aligned}
 E_{c, [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+/2+}}^{\ominus'} &= E_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+/2+}}^{\ominus} \\
 &+ \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}}}{\gamma_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}} \\
 &+ \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\text{Fe(III)}}}{\alpha_{\text{Fe(II)}}}
 \end{aligned} \quad (25)$$

y puede ser escrito:

$$E = E_{c, [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+/2+}}^{\ominus'} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Fe(III)total}}}{c_{\text{Fe(II)total}}} \quad (26)$$

Note que las ecuaciones (26) y (20) tienen la misma forma, pero el significado de los potenciales formales es distinto. Por lo tanto, se debe entender que los potenciales formales pueden ser definidos en diferentes niveles: 1° nivel: considerando las desviaciones de los coeficientes de actividad desde la unidad y 2° nivel: considerando las desviaciones de los coeficientes de reacción secundarios (ecuaciones (22) y (23)) desde la unidad. Normalmente la desviación de los potenciales formales desde los potenciales estándar debido a los coeficientes de actividad son bastante menores, sin embargo, las desviaciones causadas por los coeficientes de reacción secundarios pueden ser más significativas!

3. CINÉTICA DE LAS REACCIONES ELECTRO-QUÍMICAS

Considerando que el tiempo no es un parámetro en los equilibrios termodinámicos, sí es el parámetro central en la cinética química. Las velocidades de reacción entregan el número de moléculas (o átomos o iones) que son convertidos en una reacción química por unidad de tiempo, y ellos usualmente son relacionados a un volumen (en reacciones homogéneas) o a un área superficial (en reacciones heterogéneas). En electroquímica interfacial el cambio de la carga que pasa a través de una interfase por unidad de tiempo es una cantidad fácilmente medible de la velocidad de reacción:

$$\frac{\text{carga}}{\text{tiempo}} = \text{corriente} \quad (27)$$

$$\text{y } \frac{\text{carga}}{\text{tiempo} \cdot \text{área}} = \text{densidad de corriente} \quad (28)$$

De acuerdo a la ley de Faraday, desde el valor de la carga puede ser calculado el número de moléculas (o átomos o iones) que son convertidas en el electrodo.

Cuando moléculas (átomos o iones) son convertidas en una reacción electroquímica en un electrodo, están involucrados al menos dos procesos dependientes del tiempo: (a) la TRANSFERENCIA DE CARGA en la interfase, y (b) el TRANSPORTE de reactivos a la interfase y el transporte de productos desde la interfase.

Note la diferencia entre los términos 'transferencia' y 'transporte'. Transferencia siempre refiere al paso de cargas, moléculas, átomos, etc., a través de una interfase, y transporte refiere al paso de cargas, moléculas, átomos, etc. (= transporte de masa) a través de una fase.

Muchos otros procesos dependientes del tiempo pueden ser asociados con una reacción electroquímica, por ejemplo, reacciones químicas y procesos de adsorción y desorción.

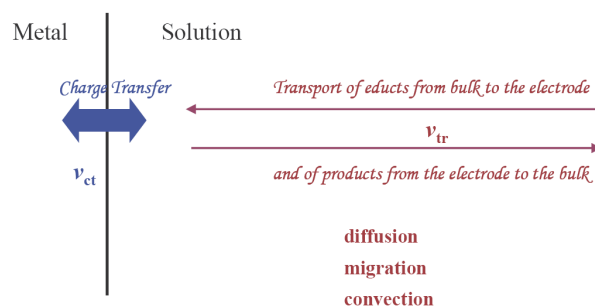
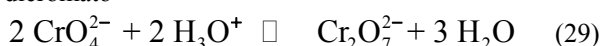


Figura 1. Reacción electroquímica con procesos de (a) transferencia de carga y (b) transporte de masa.

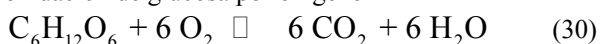
La Figura 1 describe la situación más simple de un electrodo donde sólo un proceso de transferencia de carga y masa están involucrados. El transporte de masa puede ser acompañado de difusión (causado por un gradiente de concentración), migración (causado por un gradiente de potencial eléctrico) y convección (causado por gradientes de densidad, fuerzas de corte ("shear forces"), gradientes de tensión superficial, etc.). En la mayoría de los experimentos electroquímicos, la migración está suprimida por el uso de un electrolito "inerte". Cuando la concentración del electrolito es suficientemente alta, el campo eléctrico se extiende sólo a través de una doble capa de muy poco espesor en la interfase (típicamente alrededor de 1 nm), y no afecta a las especies cargadas en la capa de difusión (típicamente alrededor de 0.1 nm de espesor). El transporte difusional siempre estará involucrado cuando hay una conversión neta de una sustancia en la superficie electroquímica. La convección es usualmente controlada por un movimiento controlado del electrodo (por ejemplo, en el electrodo de disco rotante) o por una agitación

controlada de la solución manteniendo el electrodo inmóvil.

Las dos velocidades de reacción v_{ct} y v_{tr} determinan si una reacción electroquímica muestra características de reversibilidad o irreversibilidad. Será demostrado que éstas dos propiedades son *condicionales*, dependiendo del experimento. Los químicos ven una reacción como reversible, si el equilibrio puede ser desplazado hacia la derecha o hacia la izquierda por la variación de las actividades (concentraciones) de reactivos y productos. Así la bien conocida formación de iones dicromato



puede ser fácilmente desplazada hacia la derecha o hacia la izquierda por la disminución o el incremento del pH. La reacción responde prácticamente de manera instantánea a los cambios del pH. Sin embargo, la oxidación de glucosa por oxígeno



(aquí también ésta reacción formalmente es escrita como una reacción de equilibrio) NO PUEDE ser desplazada hacia los reactivos bajo ninguna circunstancia, dentro de cualquier momento del experimento, sin la participación de fotosíntesis y de la luz solar, es decir, sin un gasto de energía y usando un complejo sistema de biocatalizadores. Por lo tanto, ésta reacción es denotada como totalmente irreversible, aunque formalmente puede ser calculada una constante de equilibrio desde los datos termodinámicos. Esto debe ser entendido correctamente: la reacción es SOLAMENTE llamada irreversible, porque uno no puede OBSERVAR la reacción inversa, y la razón de ello es, por supuesto, que la velocidad de reacción de la reacción inversa es cero!. Por lo tanto, no debemos sorprendernos de que también en electroquímica es decisivo si PODEMOS O NO observar un desplazamiento de la reacción de transferencia de carga bajo las condiciones experimentales aplicadas.

Como en todos los mecanismos de reacciones consecutivas, el paso de reacción más lento determinará la velocidad de reacción global, por lo tanto, hay que distinguir dos casos extremos:

- (a) La velocidad de transporte v_{tr} es mucho más lenta que la velocidad de transferencia de carga v_{ct} : en el caso que el equilibrio $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}^{n-}$ es desplazado de manera que la relación $\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}^{n-}}}$ corresponde al potencial del electrodo de acuerdo a la ecuación de Nernst:

$$E = E_{\text{Ox/Red}^{n-}}^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}^{n-}}}$$

reacción es llamada reversible porque la ecuación está basada en la suposición de un equilibrio reversible.

- (b) La velocidad de transporte v_{tr} es mucho más rápida que la velocidad de transferencia de carga v_{ct} : en este caso el equilibrio $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}^{n-}$ no puede ser desplazado lo suficientemente rápido y la relación $\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}^{n-}}}$ no corresponde al potencial de electrodo de acuerdo a la ecuación de Nernst. Entonces el sistema electroquímico es llamado irreversible.

En la Figura 2 v_{ct} y v_{tr} son representadas en una escala continua de velocidades y son denotadas las características de reversibilidad e irreversibilidad.

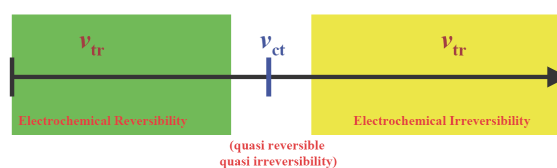


Figura 2. Posibles relaciones entre la velocidad de transferencia de carga (v_{ct}) y la velocidad del transporte de masa (v_{tr}).

La velocidad de transferencia de carga depende del potencial de electrodo de acuerdo a la ecuación de Butler-Volmer-Erdey Gruz [Inzelt 2010]:

$$j = j_0 \left[\begin{array}{l} -c_{\text{ox}}(x=0) \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \\ + c_{\text{red}}(x=0) \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) \end{array} \right] \quad (31)$$

donde j es la densidad de corriente, j_0 la densidad de corriente de intercambio (es decir, la densidad de corriente al potencial de equilibrio), c las concentraciones, α los coeficientes de transferencia, F la constante de Faraday, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta, y η es el sobrepotencial (es decir, la desviación del potencial de electrodo desde el equilibrio).

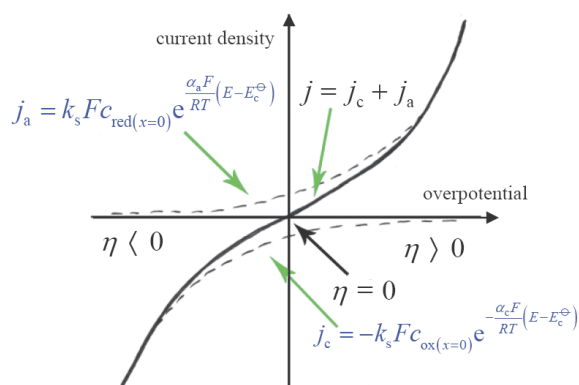


Figura 3. Densidades de corriente anódica y catódica y densidad de corriente total en función del sobrepotencial

La Figura 3 representa la densidad de corriente anódica y catódica y la densidad de corriente total en función del sobrepotencial. A sobrepotencial igual a cero, se cumple que:

$$j_0 = j_c = j_a \quad (32)$$

La densidad de corriente de intercambio j_0 es una medida inherente de la velocidad de transferencia de carga y ésta puede variar en muchos órdenes de magnitud. La densidad de corriente de intercambio j_0 está relacionada con la constante de velocidad k_s por la ecuación:

$$k_s = \frac{j_0}{nFc^{\text{bulk}}} \quad (33)$$

donde $c^{\text{bulk}} = c_{\text{Ox}}^{\text{bulk}} = c_{\text{Red}}^{\text{bulk}}$ describe las concentraciones de Ox y Red en el seno de la solución. Las constantes de velocidad para algunos sistemas están dadas en la Tabla 1.

Tabla 1: Constante de velocidad de algunas reacciones electrónicas.

Equilibrio	Electrolito	Electrodo	k_s [cm s^{-1}]
Bi^{3+}/Bi	1 M HClO_4	Hg	3.0×10^{-4}
Cd^{2+}/Cd	1 M KNO_3	Hg	1.0
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	1 M KCl	Hg	1.0×10^{-5}
Ni^{2+}/Ni	2.5 M $\text{Ca}(\text{ClO}_4)$	Hg	1.6×10^{-7}
Pb^{2+}/Pb	1 M HClO_4	Hg	2.0

Es interesante ver que el modelo fundamental en la ecuación de Butler-Volmer-Erdey Gruz, está basado en la idea de que las reacciones directa e inversa ocurren a la misma velocidad al potencial de equilibrio ($\eta = 0$; ver también la ecuación (32)). Esto significa que está –absolutamente asumido– que no hay una reacción

completamente irreversible en el sentido de una “reacción inversa cero”, pero sólo hay reacciones de transferencia de carga extremadamente lentas (ver el sistema Ni^{2+}/Ni en la Tabla 1), y la decisión si una reacción es clasificada como reversible e irreversible puede sólo ser realizada por la comparación con la velocidad del transporte de masa, la cual determina si la reacción inversa es *observable* con la técnica elegida.

Desde la Figura 2 se deduce que una reacción electroquímica puede ser desplazada desde la reversibilidad hacia la irreversibilidad simplemente mediante la optimización del transporte de masa o por la disminución de la velocidad de transferencia de carga. El caso opuesto también puede ser llevado a cabo: incrementando la velocidad de transferencia de carga o disminuyendo la velocidad de transporte de masa una reacción puede ser desplazada desde la irreversibilidad a la reversibilidad. Las velocidades de transferencia de carga y transporte de masa dependen de los siguientes factores:

La velocidad de transferencia de carga (a temperatura y presión constantes) depende de: (a) la naturaleza química del sistema de transferencia de carga, (b) el disolvente, (c) el electrolito, y (d) el material electroquímico.

El aumento de la velocidad de transferencia de carga es el objetivo de la electrocatalisis. En electrocatalisis la superficie del electrodo es modificada de manera tal que la velocidad de transferencia de carga es mejorada. Esto es de gran importancia en celdas de combustible, donde la reducción de oxígeno y la oxidación del combustible, por ejemplo, metanol, necesitan de ser catalizadas.

En electroanálisis es posible usar corrientes catalíticas las que están basadas en un ciclo catalítico acoplado a la reacción de transferencia de carga. Un buen ejemplo es el sensor de glucosa basado en ferroceno: las oxidaciones de glucosa y de glucosaoxidasa (gluox) son tan irreversibles en electrodos metálicos que sus señales de oxidación no pueden ser medidas. Sin embargo, la reacción *homogénea* de cationes ferrocinio con gluox_{red} es rápida, así como la de la forma oxidada de gluox_{ox} con glucosa. Por lo tanto, es posible acoplar éstas reacciones como es descrito en la Figura 4. En la figura son dados los potenciales estándar de los tres sistemas redox. Para glucosa y gluox son dados los sistemas bioquímicos estándar (los cuales están referidos a pH=7). Desde la secuencia de potenciales estándar es claro que los ciclos de reacción pueden ocurrir como son representados en la Figura 4. Sin embargo, ni glucosa ni gluox entregan señales de corriente, y sólo puede ser medida la corriente de la oxidación de ferroceno, la cual es fuertemente modificada en presencia de gluox y glucosa, esto debido a que en la reacción neta, la glucosa es efectivamente oxidada.

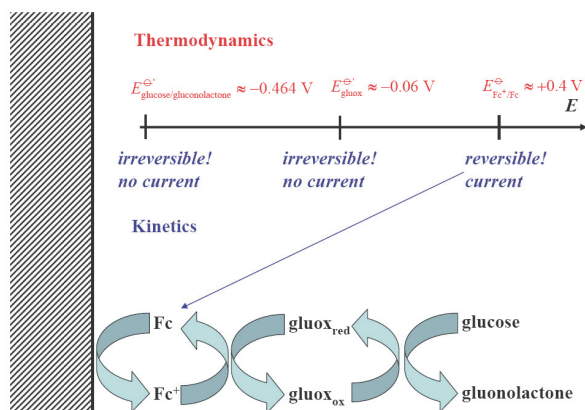


Figura 4. Comparación entre características termodinámicas y cinéticas en el caso de un sensor de glucosa.

La velocidad de transporte de masa depende del gradiente de concentración en la capa de difusión (siempre que la migración y la convección sean excluidas). Cuando la convección está involucrada, el espesor de la capa de difusión puede ser fuertemente afectado y el transporte de masa sólo será controlado por las ecuaciones de convección-difusión.

Dado que la velocidad del transporte de masa depende del gradiente de concentración en la superficie eléctrica, la cual es función de la velocidad de barrido (velocidad del cambio de potencial del electrodo), en técnicas voltamétricas: velocidades de barrido rápidas no dan mucho tiempo para el crecimiento de la capa de difusión, obteniéndose así una fuerte pendiente y un transporte de masa rápido. Por otro lado, velocidades de barrido lentas permiten a la capa de difusión crecer mucho más y el gradiente de concentración disminuye de modo que la velocidad de transporte de masa disminuye. En técnicas electroquímicas basadas en potenciales alternos, la frecuencia de las oscilaciones de potencial juega un rol similar: altas frecuencias conducen a fuertes pendientes y rápidas velocidades de transporte de masa, mientras que bajas frecuencias proporcionan pequeñas velocidades de transporte de masa.

Para la aplicación de las técnicas electroquímicas es importante conocer cómo la reversibilidad/irreversibilidad afecta a las medidas: en voltametría cíclica un incremento de la irreversibilidad desplaza los picos catódicos y anódicos en direcciones opuestas, es decir, la separación entre los picos aumenta (ver Figure 5). Esto puede incluso conducir a una completa desaparición de uno de los picos desde la ventana de potencial estudiada.

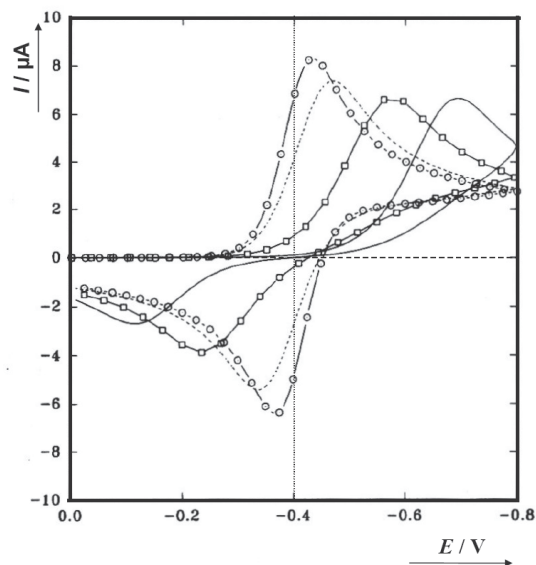


Figura 5. Voltamogramas cíclicos simulados con los siguientes parámetros: $E_{\text{Ox/Red}^{\ominus}}^{\oplus} = 0.4 \text{ V}$, círculos: caso reversible, línea discontinua: $k_s = 0.01 \text{ cm/s}$, cuadrados: $k_s = 0.001 \text{ cm/s}$, línea continua: $k_s = 0.0001 \text{ cm/s}$. (Parámetros adoptados desde [Gossler1993]).

Cada técnica electroquímica tiene características de respuesta específica a la reversibilidad/irreversibilidad, por lo tanto, para información más detallada es necesario consultar literatura especializada [Bard, Inzelt, Scholz 2012, Mirčeski, Komorsky-Lovrić, Lovrić 2007].

También debe ser mencionado que no sólo los procesos de transporte de masa tienen serios efectos en las actividades de los reactivos en la interfase, sino que también las reacciones químicas anteriores o posteriores al paso de transferencia de carga pueden afectar fuertemente la reversibilidad/irreversibilidad, como es observado en los experimentos [Galus 1994, Bard, Faulkner 2001].

Finalmente, las reacciones electrónicas procedentes de sistemas complejos, como por ejemplo, capas poliméricas conductoras en electrodos, necesitan considerar una aún más amplia gama de procesos para comprender su reversibilidad/irreversibilidad [Inzelt 2012].

4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bard A.J., L.R. Faulkner (2001) *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. New York: Wiley.

Bard A.J., G. Inzelt F. Scholz (2012) *Electrochemical Dictionary*. 2nd edition, Berlin: Springer.

Doménech-Carbó A., M.T. Doménech-Carbó, V. Costa (2009) *Electrochemical methods in archeometry, conservation and restoration*. En: Monographs in Electrochemistry, F. Scholz (ed.), Berlin: Springer.

Doménech-Carbó A., J. Labuda, F. Scholz (2013) Electroanalytical chemistry for the analysis of solids: Characterization and classification (IUPAC Technical Report). *Pure Applied Chemistry*, 85: 609–631.

Doménech-Carbó A., F. Scholz, U. Schröder, R. Gulaboski (2014) *Electrochemistry of immobilized particles and droplets*. 2nd edition, Berlin: Springer, (1st edition 2005).

Galus Z. (1994) *Fundamentals of Electrochemical Analysis*. 2nd edition, New York: Horwood.

Gossler D.K., (1993) *Cyclic Voltammetry. Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, New York: VCH, 45.

Heinze J. (1994) Cyclic Voltammetry – Electrochemical Spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition*, 23: 831–918

Inzelt G. (2012) *Conducting Polymers. A New Era in Electrochemistry*. 2nd edition. En: Monographs in Electrochemistry, F. Scholz (ed.) Berlin: Springer.

Mirčeski V., Š. Komorsky-Lovrić, M. Lovrić (2007) *Square-Wave Voltammetry. Theory and Application*. En: Monographs in Electrochemistry, F. Scholz (ed.) Berlin: Springer.

Scholz F., (2010) *Thermodynamics of electrochemical reactions*. Chapter I.2. En: Electroanalytical Methods – Guide to Experiments and Applications, 2nd edition, Scholz F (ed.), Berlin: Springer, 11.

Inzelt, G (2010) *Kinetics of Electrochemical Reactions*. Chapter I.3. En: Electroanalytical Methods – Guide to Experiments and Applications, 2nd edition, Scholz F (ed.), Berlin: Springer, 33.

RECENT CONTRIBUTIONS OF THE VOLTAMMETRY OF MICROPARTICLES TO CONSERVATION AND RESTORATION

Antonio Doménech Carbó

Departament de Química Analítica, Universitat de València, Dr. Moliner, 50, 46100 Burjassot (València) Spain.

Corresponding author: (Antonio Doménech, antonio.domenech@uv.es)

ABSTRACT

The voltammetry of microparticles (VMP), a solid state electrochemistry technique developed by Scholz et al. in the late 1980s has been applied in the fields of conservation and restoration of cultural heritage along the last decade. It is presented here an outdated review of the contributions of VMP in such fields during the last years. These include, apart from the known strategies for the identification and quantification of individual components in pictorial microsamples, specific applications for authentication and dating of archaeological materials. Organic and inorganic pigments, hybrid materials, metals and their corrosion products, ceramic, glass and glazed materials have been studied using VMP. Recent issues involve the expansion of the VMP methodology implementing techniques such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electrochemical microscopy (SECM).

1. INTRODUCTION

The voltammetry of microparticles (VMP) is a solid state electrochemistry technique based on the record of the voltammetric response of a sparingly soluble solid attached to an inert electrode in contact with a suitable electrolyte. Developed by Scholz et al. in the late 1980s [Scholz, Nitschke, Henrion, 1989, Nitschke, Henrion, Damaschun, Scholz, 1989], this technique is in principle inspired in the methodology of the voltammetry at carbon paste electrodes [Bard, Inzelt, Scholz 2012], where a solid electroactive material is embedded into a conductive graphite paste, but providing a significant modification: the removal of the paste. This involves not only a technical improvement: the sensitivity and specificity of the response is sharply increased, but also a profound conceptual change: the voltammetric response is entirely characteristic of the solid-electrolyte pair, thus defining a ‘true’ solid state electroanalytical technique [Doménech Carbó, Labuda, Scholz 2013, Scholz, Schröder, Gulaboski, Doménech Carbó 2014]. The inherent capability of this technique for providing analytical information from few nanograms of sample, make it particularly interesting for its application in the fields of archaeometry, conservation and restoration [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Costa 2009, Doménech Carbó 2010]. Initiated with inorganic pigment identification in pictorial samples [Lange, Scholz, Weiß, Schwedt, Behnert, Raezke, 1993, Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Moyá, Gimeno,

Bosch, 2000], the application of VMP in the above fields was reviewed in the First European Conference on electrochemical methods applied to the conservation of artworks [Doménech Carbó 2008]. Since then, new contributions have expanded significantly the capabilities of VMP as an analytical tool for conservation and restoration. The current communication is devoted to provide an actualized view of such contributions.

2. FOUNDATIONS AND APPLICATIONS OF THE VMP

The basic electrode configuration used in VMP is compared in Figure 1 with a typical solution-phase voltammetric experiment. The relevant point to emphasize is that, while in the second case there is an interfacial charge transfer through the electrode/electrolyte interface, in VMP, there is electron transfer occurring at the electrode/solid interface coupled to ion transfer at the solid/electrolyte interface. As a result, the composition of the solid changes either forming a ‘mixed’ solid, or a new solid phase, or resulting in the reductive or oxidative dissolution of the solid [Scholz, Schröder, Gulaboski, Doménech Carbó 2014].

In the most single case, an oxidized form in solution is reduced at the electrode surface via transfer of one

electron, giving rise to a reduced form in the solution phase. In VMP experiments, however, there is transfer of electrons between the solid and the electrode, being necessarily accompanied, by reasons of charge conservation, by the ingress/issue of ions from/to the solution. In the case represented in Figure 1, a new solid is formed replacing progressively the parent solid. Naturally, the ionic permeability of the solid and the rate of electron transfer through the same are decisive, so that a variety of situations can appear. Remarkably, there is possibility of electrochemical reactivity even in the cases where the solid possesses null ionic or electronic diffusivity, then the redox processes being surface-confined [Lovric, Scholz, 1997].

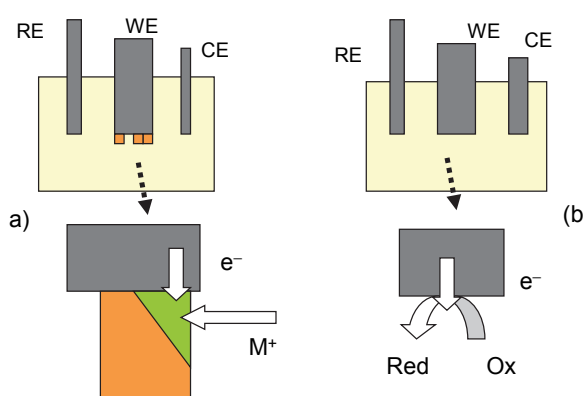


Figure 1. Schematic representation of: a) a VMP experiment; b) a conventional solution phase voltammetric experiment.

From the point of view of its applicability in conservation and restoration, the more remarkable aspect is that the voltammetric response under these conditions is characteristic of the chemical and mineralogical composition of the solid. The application for identification purposes is obvious, but relative and absolute quantification can also be achieved using calibration and standard addition methods always without abandon of the VMP strategies [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Costa 2009, Scholz, Schröder, Gulaboski, Doménech Carbó 2014]. Figure 2 summarizes the ‘classic’ applications of VMP for the analysis of solids. Its direct applications in archaeometry, conservation and restoration have been matter of different reviews [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Costa 2009, Doménech Carbó 2010].

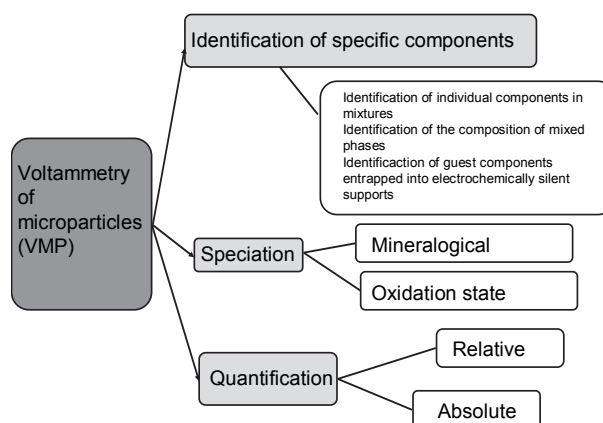


Figure 2. Summary of applications of VMP for the analysis of solid materials.

3. RECENT DEVELOPMENTS

During the last years VMP has been expanded in its application for archaeometry, conservation and restoration in three main directions: i) extending the number of studied materials; ii) diversifying the analytical strategies; iii) extending the analytical targets attainable from VMP data.

By the first token, VMP has been applied to metals and their corrosion products [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Martínez-Lázaro, 2008], ceramic materials [Osete-Cortina, Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Yusá-Marco, Ahmadi, 2010], and cosmetics [Doménech-Carbó, Vázquez de Agredos-Pascual, Osete-Cortina, Doménech-Carbó, Guasch, Manzanilla, Vidal-Lorenzo, 2012], among others.

The second group of recent developments involve the use of Tafel [Doménech-Carbó A, Doménech-Carbó, Edwards, 2008) and modified Tafel analysis of voltammetric curves for defining electrochemical parameters usable for discriminating between different pigments of the same family [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Pasies, Bouzas, 2011], as well as the use of analytical strategies based on the sequential application of different potential steps and/or different electrolytes [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Calisti, Maiolo, 2010a,b]. Another development was the adaptation of the VMP for layer-by-layer analysis [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Martínez-Lázaro, 2010] and the use of a ‘one-touch’ sampling strategy particularly useful for the analysis of metal surfaces of valuable pieces [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Peiró-Ronda, 2011], also applicable for mapping corrosion products in highly altered archaeological metal pieces [Doménech-Carbó, Lastras, Rodríguez, Osete-Cortina, 2013].

In the third aspect, we can mention the use of VMP for prompting diagnostic criteria of the conservation state of metallic pieces [Martínez-Lázaro, Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Pastor, Amigó, 2010], simulated daylight aging of acrylic resins [Doménech-Carbó, Silva, Aura, Fuster, Kröner, Martínez, Mas, Mecklenburg, Osete-Cortina, Doménech-Carbó, Gimeno-Adelantado, Yusá-Marco, 2011], and monitoring procedures for stabilizing archaeological metals [Doménech Carbó, Lastras, Rodríguez, Cano, Piquero, Osete-Cortina, 2014)].

Particularly relevant was the archaeological information derived from the combined use of VMP data with other techniques regarding the Maya civilization [Vázquez de Agredos-Pascual, Doménech Carbó, Doménech Carbó, 2011]. The discovery of yellow pigments prepared following the Maya blue guidelines as hybrid organic-inorganic materials [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Vázquez de Agredos-Pascual, 2011] and the discovery and analysis of a series of green pellets resulting possibly as residuals of ancient decorative plasters in the Mayan city of La Blanca in Guatemala [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Vidal-Lorenzo, Vázquez de Agredos-Pascual, 2012] provided new evidences on the rich ‘Maya chemistry’ associated to this type of materials which, contrary to the extended view, could be used in a variety of cultural contexts and functions [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Vidal-Lorenzo, Vázquez de Agredos-Pascual, Osete-Cortina, Valle-Algarra, 2014].

Of particular interest is the proposal of electrochemical diagnostic criteria for authentication of lead plates, applied to Iberian epigraphic rolls [Doménech-Carbó, 2011, Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Peiró-Ronda, Osete-Cortina, 2011]. Archaeological lead is characterized by voltammetric features associated to the reduction of PbO_2 forms and the presence of a porous layer of litharge which is reduced at potentials more negative than that for the reduction of the ‘ordinary’ patina.

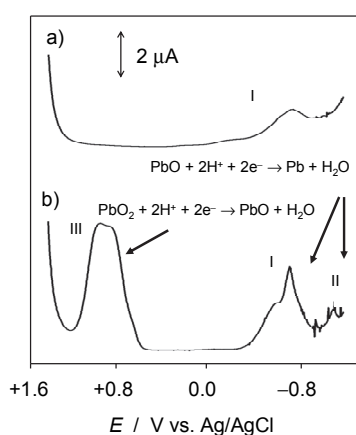


Figure 3. Square wave voltammograms for samples of contemporary lead (a) and archaeological lead from the Bastida de les Alcusses site (IV-II bC) in contact with HAc/NaAc 0.25 M, pH 4.75. Potential scan initiated at +1.45 V in the negative direction; potential step increment 4 mV; square wave amplitude 25 mV; frequency 5 Hz.

Finally, VMP allows for dating archaeological objects. This methodology was first proposed by Scholz, Schröder, Meyer, Brainina, Zakharchuk, Sobolev and Kozmenko (1995), based on electrochemical monitoring of the generation of point defects in ceramic materials by its influence on the electrocatalytic response of such materials used as electrode modifiers. These authors assumed that natural radioactivity and cosmic radiation causes accumulation of defects in nonconducting materials such as ceramics. If the studied objects were exposed during their ‘history’ to a continuous and uniform cosmic radiation, the number of point defects should increase accordingly. Then, assuming that the catalytic ability of such materials for certain electrochemical processes depends on the concentration of point defects suitable to act as catalytic sites, the electrocatalytic response observed in voltammetric experiments could be related to the age of the object.

In the case of lead, the essential idea was that the aging process resulted, in most cases, in the appearance of a porous litharge layer over the base patina of semipermeable litharge. In contact with aqueous buffers, such layers provided differentiated voltammetric responses, both corresponding to the reduction of PbO to Pb metal so that the ratio between the intensities of the corresponding voltammetric peak (see Figure 3) varied monotonically with the corrosion time following a potential law [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Peiró-Ronda, 2011, Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Peiró-Ronda, Martínez-Lázaro, Barrio, 2012], as depicted in Figure 4. More recently, a similar method has been developed for dating copper/bronze artifacts, based on the increase of the tenorite/cuprite ratio (both corrosion products displaying characteristic voltammetric signatures) upon ageing [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Capelo, Pasies, Martínez-Lázaro, 2014]. Figure 4 shows a typical voltammogram for a sample from an aged copper/bronze coin, taken from the ‘one-touch’ sampling procedure, in contact with aqueous acetate buffer. Figure 5 shows the calibration graph obtained, using the peak current ratio for tenorite and cuprite reduction peaks, from a set of coins from different museums and collections [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Capelo, Pasies, Martínez-Lázaro, 2014].

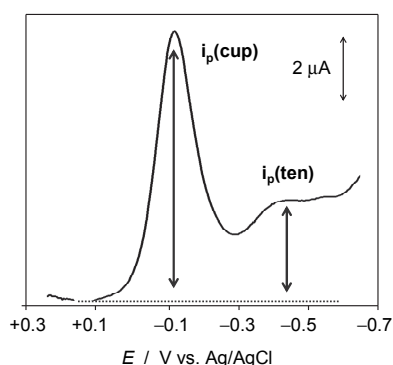


Figure 4. Square wave voltammograms for a sample from a 1770 bronze coin in contact with HAC/NaAc 0.25 M, pH 4.75. Potential scan initiated at +0.25 V in the negative direction; potential step increment 4 mV; square wave amplitude 25 mV; frequency 5 Hz.

Following comparable generic ideas, an electrochemical method for dating porcine blood-based binding media used in Taiwanese architectural polychromies was also proposed [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Lee, Osete-Cortina, 2012].

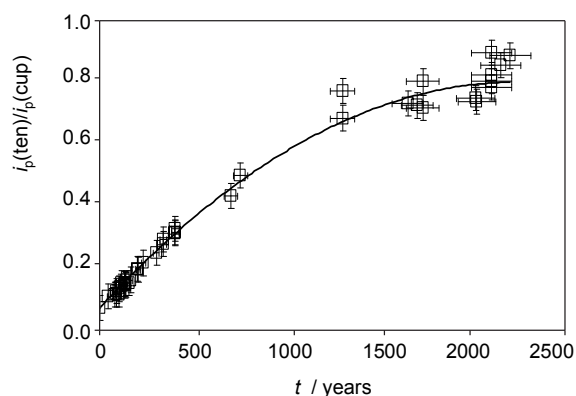


Figure 5. Calibration graph constructed from the peak current ratio for tenorite and cuprite reduction peaks, using a set of copper/bronze coins from different museums and collections

4. FUTURE DEVELOPMENTS

Future developments in the application of VMP to archaeometry, conservation and restoration can be divided into two main groups. By the first token, it may consist of an extension of existing techniques to new materials such as bindings and products of alteration resulting from biological activity, improvement of layer-by-layer methodologies and sampling procedures. A second type of developments could result from the implementation of the VMP philosophy to techniques such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electrochemical microscopy (SECM). The

former provides valuable information on surfaces in a wide range of time scales, while the second yields a topographic examination of surfaces at the nanoscopic scale. Preliminary results on EIS [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Peiró-Ronda, Martínez-Lázaro, Barrio, 2012, Doménech Carbó, Lastras, Rodríguez, Cano, Piquero, Osete-Cortina, 2014] revealed the suitability of the intersection between this technique and VMP. Studies with SECM [Doménech-Carbó A, Doménech-Carbó MT, López F, Valle-Algarra FM, Osete-Cortina L, Arcos E, 2013, Doménech-Carbó A, Valle-Algarra FM, Doménech-Carbó MT, Domine ME, Osete-Cortina L, Gimeno-Adelantado JV, 2013] suggest that this technique can also be used for studying microparticulate deposits and pictorial layers. Figure 6 illustrates the SECM images of a cross-section of a paint sample composed by three layers using $K_4Fe(CN)_6$ as a redox probe in acetate buffer. If no potential is applied to the sample, all layers exhibit a similar topography whereas, if a potential negative enough to promote the reduction of copper pigments is applied, the 1st and 3rd layers change abruptly their topographic profile, thus confirming the localized presence of azurite.

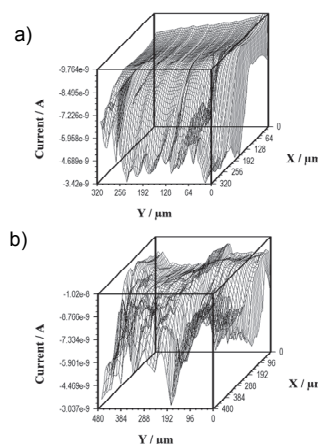


Figure 6. SECM images of a cross-section of a paint sample immersed into 2 mM $K_4Fe(CN)_6$ plus 0.25 M HAC/NaAc solution at pH 4.75. Tip potential +0.30 V; substrate potential: a) 0.00 V; b) -0.20 V.

SECM application for identification purposes and studying the space distribution of components in and between layers, migration of components, mapping of alteration products, among others, is currently under study. These results can be considered as indicative of the expanding capabilities of VMP in the fields of archaeometry, conservation and restoration.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support is gratefully acknowledged from the Spanish "I+D+I MICINN" projects CTQ2011-28079-CO3-01 supported by ERDEF funds.

6. REFERENCES

- Bard A.J., L.R. Faulkner (2001) *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. New York: Wiley.
- Bard AJ, G. Inzelt, F. Scholz (2012) *Electrochemical Dictionary*. 2nd edition, Berlin: Springer.
- Doménech-Carbó A, M.T. Doménech-Carbó, M. Moyá, Gimeno JV, Bosch F (2000) Identification of inorganic pigments from paintings and polychromed sculptures immobilized into polymer film electrodes by stripping differential pulse voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 407: 275-289.
- Doménech-Carbó A. (2008) *Voltammetric methods applied to identification, speciation and quantification of analytes from works of art: an overview*. In: M.T. Doménech, A. Doménech (eds), Proceedings of the First European Conference on electrochemical methods applied to the conservation of artworks, València: Servicio Publicaciones Universitat Politècnica de València.
- Doménech-Carbó A, M.T. Doménech-Carbó, I Martínez-Lázaro (2008) Electrochemical identification of bronze corrosion products in archaeological artefacts. A case study. *Microchimica Acta*, 162: 351-359
- Doménech-Carbó A, M.T. Doménech-Carbó, H.G.M. Edwards (2008) Application of Tafel analysis for quantitation in solid state voltammetry. Application to the analysis of cobalt and copper pigments in severely damaged frescoes, *Analytical Chemistry*, 80: 2704-2716.
- Doménech-Carbó A, M.T. Doménech-Carbó, V. Costa, (2009) Electrochemical methods in archeometry, conservation and restoration. In: F. Scholz (ed.), Monographs in Electrochemistry, Berlin, Springer.
- Doménech-Carbó A, M.T. Doménech-Carbó, I. Martínez-Lázaro (2010) Layer-by-layer identification of copper alteration products in metallic works of art using the voltammetry of microparticles approach. *Analytica Chimica Acta*, 610: 1-9.
- Doménech Carbó A. (2010) Voltammetric methods applied to identification, speciation and quantification of analytes from works of art: an overview. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14: 363-379.
- Doménech-Carbó A, M.T. Doménech-Carbó, M. Calisti, V. Maiolo (2010a) Identification of naphthoquinonic and anthraquinonic dyes via sequential potential steps applied to the voltammetry of microparticles methodology. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14: 465-477.
- Doménech-Carbó A, M.T. Doménech-Carbó, M. Calisti, V. Maiolo (2010b) Sequential identification of organic dyes using the voltammetry of microparticles approach. *Talanta*, 81: 404-414.
- Doménech-Carbó A (2011) Tracing, authenticating and dating archaeological metal using the voltammetry of microparticles. *Analytical Methods*, 3: 2181-2188.
- Doménech-Carbó A, M.T. Doménech-Carbó, T. Pasies, Bouzas MC (2011) Application of modified Tafel analysis to the identification of corrosion products on archaeological metals using voltammetry of microparticles. *Electroanalysis*, 23: 2803-2812.
- Doménech-Carbó A, M.T. Doménech-Carbó, M.A. Peiró-Ronda (2011) 'One-touch' voltammetry of microparticles for the identification of corrosion products in archaeological lead. *Electroanalysis*, 23: 1391-1400.
- Doménech-Carbó A, M.T. Doménech-Carbó, M.A. Peiró-Ronda, Osete-Cortina L (2011) Authentication of archaeological lead artifacts using voltammetry of microparticles: the case of the *Tossal de Sant Miquel* Iberian plate. *Archaeometry*. 53: 1193-1211.
- Doménech-Carbó A, M.T. Doménech-Carbó, M.L. Vázquez de Agredos-Pascual (2011) From Maya Blue to 'Maya Yellow': A Connection between Ancient Nanostructured Materials from the Voltammetry of Microparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 50: 5741-5744.
- Doménech-Carbó A, M.T. Doménech-Carbó, M.A. Peiró-Ronda (2011) Dating archaeological lead artifacts from measurement of the corrosion content using the voltammetry of microparticles. *Analytical Chemistry*, 83: 5639-5644.
- Domenech A., M.T. Domenech-Carbó, C. Vidal, M.L. Vazquez, (2012)c Insights into the Maya Blue Technology: Greenish Pellets from the Ancient City of La Blanca. *Angewandte Chemistry International Edition*, 51: 700-703.
- Doménech-Carbó A., M.T. Doménech-Carbó, Y. Lee, L. Osete-Cortina, (2012)e Potential application of voltammetry of microparticles for dating porcine blood-based binding media used in Taiwanese architectural polychromies. *Chemistry - An Asian Journal*, 7: 2268-2273.
- Doménech A., M.T. Doménech, M.A. Peiro, I. Martinez, J. Barrio (2012)g Application of the

voltammetry of microparticles for dating archaeological lead using polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16: 2349-2356.

Domenech A., M. Lastras, F. Rodriguez, L. Osete, (2013)h Mapping of Corrosion Products of Highly Altered Archaeological Iron Using Voltammetry of Microparticles. *Microchemical Journal*, 106: 41-50.

Doménech-Carbó A., M.T. Doménech-Carbó, F. López-López, F.M. Valle-Algarra L. Osete-Cortina, E. Arcos-Von Haartman (2013)c Electrochemical Characterization of Egyptian Blue Pigment in Wall Paintings Using the Voltammetry of Microparticles Methodology. *Electroanalysis*, 25: 2621–2630.

Doménech-Carbó A., F.M. Valle-Algarra, M.T. Doménech-Carbó, M.E. Domine, L. Osete-Cortina, J.V. Gimeno-Adelantado (2013)d Redox Tuning and Species Distribution in Maya Blue-Type Materials: A Reassessment. *Applied Materials & Interfaces*, 5: 8134–8145.

Doménech-Carbó A, M.T. Doménech-Carbó, C. Vidal-Lorenzo, M.L. Vázquez de Agredos-Pascual, L. Osete-Cortina, F.M. Valle-Algarra (2014) Discovery of indigoid-containing clay pellets from La Blanca: significance with regard to the preparation and use of Maya Blue. *Journal of Archaeological Science*, 41: 147-155.

Doménech Carbó A, M. Lastras, F. Rodríguez, E. Cano, J. Piquero, L. Osete-Cortina (2014) Monitoring stabilizing procedures of archaeological iron using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18: 399-409.

Doménech Carbó A, J. Labuda, F. Scholz (2013) Electroanalytical chemistry for the analysis of solids: Characterization and classification (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 85: 609–631

Doménech Carbó A, F. Scholz, U. Schröder, R. Gulaboski (2014) *Electrochemistry of immobilized particles and droplets*. 2nd edition, Berlin: Springer, (1st edition 2005).

Doménech-Carbó A., M.T. Doménech-Carbó, S. Capelo, T. Pasies, I. Martínez (2014)c Dating archaeological copper/bronze artifacts using the voltammetry of microparticles *Angewandte Chemistry International Edition*, 53: 9262–9266.

Doménech-Carbó MT, M.F. Silva, E. Aura, L. Fuster, S. Kröner, M.L. Martínez, X. Mas, M.F. Mecklenburg, L. Osete-Cortina, A. Doménech-Carbó, J.V. Gimeno-Adelantado, D.J. Yusá-Marco (2011) Study of

behaviour on simulated daylight ageing of artists' acrylic and poly(vinyl acetate) paint films. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399: 2921-2937.

Domenech M.T., M.L. Vazquez, L. Osete, A. Domenech, N. Guasch, L.R. Manzanilla, C. Vidal, (2012)h Characterization of Pre-hispanic cosmetics found in a burial of the ancient city of Teotihuacan (Mexico). *Journal of Archaeological Science*, 39: 1043-1062.

Lange B, F. Scholz, A. Weiß, G. Schwedt, J. Behnert, K.P. Raezke (1993) Abrasive Stripping Voltammetry - the Electrochemical Alternative for Pigment Analysis. *International Laboratory*, 23: 23-26

Lovic M, Scholz F (1997) A model for the propagation of a redox reaction through microcrystals. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1: 108-113.

Martínez-Lázaro I., A. Doménech-Carbó, M.T. Doménech-Carbó, M.T. Pastor, V. Amigó (2010) Electrochemical criteria for evaluating conservative treatments applied to contemporary metallic sculpture. A case study. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14: 437-447.

Nitschke L., G. Henrion, F. Damaschun, F. Scholz (1989) A New technique to Study the Electrochemistry of Minerals. *Naturwiss*, 76: 167-168.

Osete-Cortina L, M.T. Doménech-Carbó, A. Doménech-Carbó, D.J. Yusá-Marco, M. Ahmadi (2010) Multi-method análisis of Iranian Ceramics from the Takht-E-Sulayman palace. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397: 319-329.

Scholz F, Nitschke L, Henrion G (1989) A New procedure for Fast Electrochemical Analysis of Solid Materials. *Naturwiss*, 76: 71-72.

Scholz F, U. Schröder, S. Meyer, Kh.Z. Brainina, N.F. Zakharchuk, N.V. Sobolev, O.A. Kozmenko (1995) The Electrochemical Response of Radiation Defects of Non-Conducting Materials. An Electrochemical Access to Age Determinations. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 385: 139-142

Vázquez de Agredos-Pascual ML, M.T. Doménech Carbó, A. Doménech Carbó (2011) Characterization of Maya Blue Pigment in Pre-Classic and Classic Monumental Architecture of the Ancient Pre-Columbian City of Calakmul (Campeche, Mexico). *Journal of Cultural Heritage*, 12: 140-148.

APORTACIONES RECIENTES DE LA VOLTAMPEROMETRIA DE MICROPARTICULAS A LA CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DE BIENES CULTURALES

Antonio Doménech Carbó

Departament de Química Analítica, Universitat de València, Dr. Moliner, 50, 46100 Burjassot (València) Spain.

Autor de contacto: (Antonio Doménech Carbó, antonio.domenech@uv.es)

RESUMEN

La voltamperometría de micropartículas (VMP), una técnica electroquímica de estado sólido desarrollada por Scholz *et al.* a finales de la década de 1980, se ha venido aplicando en el campo de la conservación y restauración de bienes culturales a lo largo de la última década. Se presenta una revisión actualizada de las contribuciones de la VMP en dichos campos en los últimos años, que incluyen, junto a las ya conocidas estrategias de identificación y cuantificación de componentes individuales en micromuestras pictóricas, aplicaciones específicas para la autenticación y el fechado de materiales arqueológicos. La VMP ha sido aplicada tanto a pigmentos orgánicos como inorgánicos, materiales híbridos, metales y sus productos de corrosión, cerámicas, vidrios y vidriados cerámicos. Esta técnica se ha expandido implementando otras técnicas electroquímicas como la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y la microscopía electroquímica de barrido (SECM).

1. INTRODUCCIÓN

La voltamperometría de micropartículas (VMP) es una técnica electroquímica de estado que se basa en el registro de la respuesta voltamperométrica de un sólido escasamente soluble anclado sobre un electrodo inerte que se sitúa en contacto con un electrolito apropiado. Desarrollada por Scholz *et al.* a finales de la década de 1980 [Scholz, Nitschke, Henrion, 1989, Nitschke, Henrion, Damaschun, Scholz, 1989], esta técnica se inspira en principio en la metodología de los electrodos de pasta de carbono [Bard, Inzelt, Scholz 2012], en los que un sólido electroactivo se incluye en una pasta conductora a base de grafito, pero proporcionando una modificación significativa: la eliminación de la pasta. Esta modificación es no solamente una mejora técnica: la sensibilidad y especificidad de la respuesta aumenta drásticamente, sino también implica un profundo cambio conceptual: la respuesta voltamperométrica es enteramente característica del par sólido-electrolito considerado, de forma que define una ‘verdadera’ técnica electroanalítica de estado sólido [Doménech Carbó, Labuda, Scholz 2013, Scholz, Schröder, Gulaboski, Doménech Carbó 2014]. La capacidad inherente a la técnica de analizar muestras de unos pocos nanogramos la hacen particularmente interesante para su aplicación en los campos de arqueometría, conservación y restauración [Doménech-Carbó,

Doménech-Carbó, Costa 2009, Doménech Carbó 2010]. Iniciada con la identificación de pigmentos inorgánicos en muestras pictóricas [Lange, Scholz, Weiß, Schwedt, Behnert, Raezke, 1993, Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Moyá, Gimeno, Bosch, 2000], la aplicación de la VMP en los campos anteriores fue revisada en la First European Conference on electrochemical methods applied to the conservation of artworks [Doménech Carbó 2008]. Desde entonces, nuevas contribuciones han expandido significativamente las capacidades de la VMP como herramienta analítica en conservación y restauración. La presente comunicación se dirige a proporcionar una visión actualizada de dichas contribuciones.

2. FUNDAMENTOS Y UTILIZACIÓN DE LA VMP

La configuración electródica básica utilizada en la VMP se compara en la Figura 1 con la empleada en un experimento típico de electroquímica en disolución. El aspecto a destacar es que, mientras en este Segundo caso tiene lugar la transferencia de carga a través de la interfase electrodo/electrolito, en la VMP tiene lugar la transferencia electrónica a través de la interfase sólido/electrodo acoplada con la transferencia iónica a través de la interfase sólido/electrolito. Como resultado

la composición de la fase sólida cambia bien formando un sólido ‘mixto’, bien formando una nueva fase sólida o bien dando lugar a la disolución oxidativa o reductiva del sólido [Scholz, Schröder, Gulaboski, Doménech Carbó 2014]. En el caso más sencillo, una forma oxidada en disolución se reduce en la superficie del electrodo mediante la transferencia de un electrón que da lugar a una forma reducida igualmente en disolución. En la VMP, sin embargo, la transferencia de electrones se produce entre el electrodo y el sólido y debe ir acompañada de la entrada/salida de iones del mismo desde/hacia la disolución. En el caso representado, se forma un nuevo sólido que reemplaza al de partida de forma progresiva. Naturalmente, la permeabilidad iónica del sólido y la rapidez de la transferencia electrónica en el mismo son decisivas, de forma que puede producirse una gran variedad de situaciones. Es importante destacar que los procesos electroquímicos de este tipo pueden tener lugar incluso en los casos de nula difusividad electrónica o iónica a través del sólido, estando entonces confinados a la superficie del mismo [Lovric, Scholz, 1997].

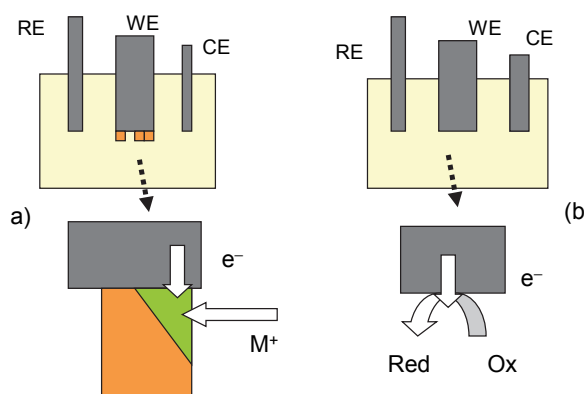


Figura 1. Representación esquemática de: a) un experimento VMP; b) un experimento de voltamperometría convencional en disolución.

Desde el punto de vista de su aplicabilidad en conservación y restauración, el aspecto más destacable es que la respuesta voltamperométrica que se registra en estas condiciones es característica de la composición química y mineralógica del sólido. La aplicación con propósito identificativo es evidente, pero también es posible obtener cuantificación relativa y absoluta utilizando métodos de calibración y de adiciones estándar siempre sin abandonar la estrategia de la VMP [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Costa 2009, Scholz, Schröder, Gulaboski, Doménech Carbó 2014]. La Figura 2 resume las capacidades ‘clásicas’ de la VMP en el análisis de materiales sólidos. Sus aplicaciones directas en arqueometría, conservación y

restauración han sido objeto de diversas revisiones [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Costa 2009, Doménech Carbó 2010].

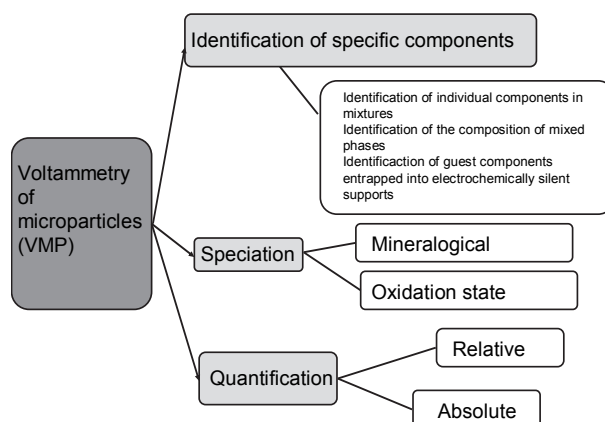


Figura 2. Resumen de las aplicaciones de la VMP en el análisis de materiales sólidos.

3. APORTACIONES RECIENTES

Durante los últimos años, la VMP ha expandido significativamente su aplicación a arqueometría, conservación y restauración en tres direcciones principales: i) extendiendo the número de materiales estudiados; ii) diversificando las estrategias analíticas para su estudio; iii) extendiendo los objetivos analíticos accesibles a los datos proporcionados por la VMP.

Respecto al primero de los anteriores apartados, la VMP se ha aplicado a metales y sus productos de corrosión [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Martínez-Lázaro, 2008], materiales cerámicos [Osete-Cortina, Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Yusá-Marco, Ahmadi, 2010] y cosméticos [Doménech-Carbó, Vázquez de Agredos-Pascual, Osete-Cortina, Doménech-Carbó, Guasch, Manzanilla, Vidal-Lorenzo, 2012], entre otros.

El Segundo grupo de desarrollos recientes comprende el uso del análisis de Tafel [Doménech-Carbó A, Doménech-Carbó, Edwards, 2008] y de Tafel modificado a las curvas voltamperométricas para definir parámetros electroquímicos utilizables para discriminar entre diferentes pigmentos de la misma familia [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Pasíes, Bouzas, 2011], así como el uso de estrategias analíticas basadas en la aplicación secuencial de diferentes etapas de potencial y/o diferentes electrolitos [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Calisti, Maiolo, 2010a,b]. Otro desarrollo ha sido la adaptación de la VMP al análisis capa por capa [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Martínez-Lázaro, 2010] y el empleo de una estrategia de muestreo denominada ‘one-touch’, particularmente útil para el análisis de la superficie de piezas metálicas valiosas [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Peiró-Ronda,

2011], igualmente aplicable para el ‘mapping’ de productos de corrosión en piezas metálicas muy alteradas [Doménech-Carbó, Lastras, Rodríguez, Osete-Cortina, 2013].

En relación al tercer apartado, podemos mencionar el uso de la VMP para la elaboración de criterios diagnósticos del grado de conservación de piezas metálicas [Martínez-Lázaro, Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Pastor, Amigó, 2010], la simulación del envejecimiento por luz natural de resinas acrílicas [Doménech-Carbó, Silva, Aura, Fuster, Kröner, Martínez, Mas, Mecklenburg, Osete-Cortina, Doménech-Carbó, Gimeno-Adelantado, Yusá-Marco, 2011] y el seguimiento de procedimientos de estabilización de metales arqueológicos [Doménech Carbó, Lastras, Rodríguez, Cano, Piquero, Osete-Cortina, 2014)].

Particularmente relevante puede considerarse la información arqueológica derivada del uso combinado de la VMP con otras técnicas analíticas en relación a la civilización maya [Vázquez de Agredos-Pascual, Doménech Carbó, Doménech Carbó, 2011]. El descubrimiento de pigmentos amarillos preparados siguiendo las líneas maestras del Azul maya como materiales híbridos orgánico-inorgánicos [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Vázquez de Agredos-Pascual, 2011] y el descubrimiento y análisis de una serie de esferas verdosas probablemente residuos de una antigua pasta decorativa en la ciudad maya de La Blanca en Guatemala [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Vidal-Lorenzo, Vázquez de Agredos-Pascual, 2012] proporcionaron nuevas evidencias a favor de una rica ‘Química maya’ asociada a este tipo de materiales que, contrariamente a una visión muy extendida, pudieron haber sido usados en diversos contextos culturales y con una variedad de funciones [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Vidal-Lorenzo, Vázquez de Agredos-Pascual, Osete-Cortina, Valle-Algarra, 2014].

De particular interés sería la elaboración de criterios de diagnóstico electroquímico para la autentificación de placas de plomo, de aplicación en los rollos ibéricos con inscripciones epigráficas [Doménech-Carbó, 2011, Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Peiró-Ronda, Osete-Cortina, 2011]. El plomo arqueológico se caracteriza por la presencia de señales voltamperométricas asociadas a la reducción de PbO_2 y la presencia de una capa porosa de litargirio que se reduce a potenciales más negativos que los de la patina ‘ordinaria’ de este mineral.

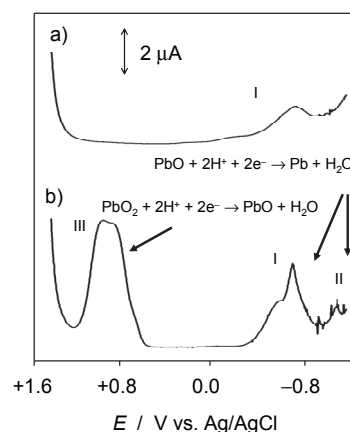


Figura 3. Voltamperogramas de onda cuadrada de muestras de plomo actual (a) y procedente de la bastida de les Alcusses (IV-II bC) en contacto con HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Barrido de potenciales iniciado a +1.45 V en sentido positivo; altura del escalón de potencial 4 mV; amplitud de la onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

Finalmente, la VMP permite el fechado de objetos arqueológicos. Esta metodología fue propuesta por primera vez por Scholz, Schröder, Meyer, Brainina, Zakharchuk, Sobolev and Kozmenko (1995), basándose en el seguimiento electroquímico de la generación de defectos puntuales en materiales cerámicos por su influencia en la actividad catalítica de los mismos al ser utilizados como modificadores electródicos. Estos autores supusieron que la radioactividad natural y la radiación cósmica causan una acumulación de defectos en materiales no conductores como los cerámicos. Si los objetos estudiados estuvieron expuestos durante su ‘historia arqueológica’ a una radiación cósmica uniforme y continua, el número de defectos puntuales debió crecer con el tiempo. Entonces, suponiendo que la actividad catalítica de dichos materiales respecto a ciertos procesos electroquímicos depende de la concentración de defectos puntuales susceptibles de actuar como centros catalíticos, la respuesta electrocatalítica observada en los experimentos voltamperométricos podría estar relacionada con la edad del objeto.

En el caso del plomo, la idea esencial fue que el proceso de envejecimiento resultaba, en muchos casos, en la aparición de una capa porosa de litargirio sobre la pátina base del mismo mineral semipermeable. En contacto con electrolitos acuosos, dichas capas producían respuestas voltamperométricas diferenciadas, ambas correspondientes a la reducción de PbO a Pb metal, de forma que el cociente entre las intensidades de los respectivos picos voltamperométricos (véase la Figura 3) variaba monótonamente con el tiempo de corrosión siguiendo una ley potencial [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Peiró-Ronda, 2011, Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Peiró-Ronda, Martínez-Lázaro, Barrio, 2012] como muestra la Figura 4. Más

recientemente se ha desarrollado un método similar para la datación de objetos de cobre y bronce basado en el incremento de la relación tenorita/cuprita (ambos productos de corrosión producen señales voltamperométricas características) con la edad de los mismos [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Capelo, Pasies, Martínez-Lázaro, 2014]. La Figura 4 muestra un voltamperograma típico registrado para una muestra de una moneda de cobre/bronce, tomada siguiendo el procedimiento 'one-touvh', en contacto con tampón acetato. La Figura 5 muestra la curva de calibrado obtenida a partir del cociente entre las intensidades de pico de las señales de tenorita y cuprita para una serie de monedas procedentes de diferentes muesos y colecciones [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Capelo, Pasies, Martínez-Lázaro, 2014].

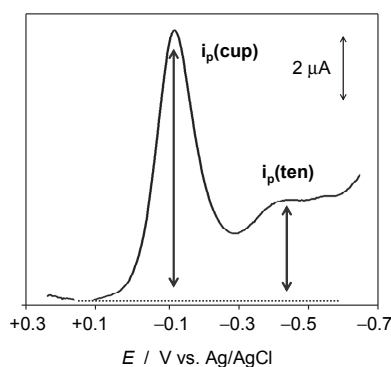


Figura 4. Voltamperograma de onda cuadrada de una muestra extraída de una moneda de bronce fechada en 1770 en contacto con HAC/NaAc 0,25 M, pH 4.75. Barrido de potenciales iniciado a +0,25 V en sentido positivo; altura del escalón de potencial 4 mV; amplitud de la onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

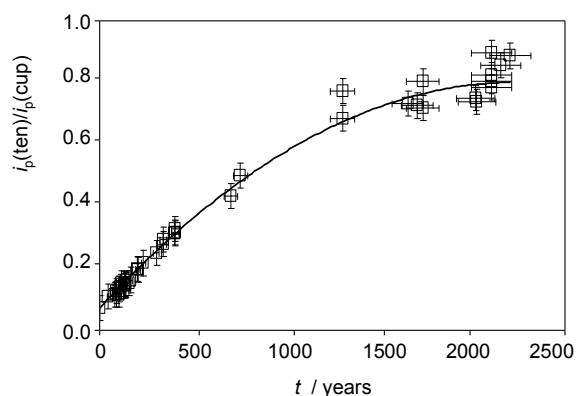


Figura 5. Curva de calibrado obtenida a partir del cociente entre las corrientes de pico de los procesos de reducción de tenorita y cuprita utilizando un conjunto de monedas de cobre/bronce procedente de diferentes muesos y colecciones.

Siguiendo unas ideas generales similares, se ha propuesto igualmente un método para el datado de aglutinantes hematoporcinos usados en las policromías

arquitectónicas taiwanesas [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Lee, Osete-Cortina, 2012].

4. DESARROLLO FUTURO

Los desarrollos futuros en la aplicación de la VMP en los campos arqueométrico, conservativo y restaurativo pueden dividirse en dos grandes grupos. En primer lugar, pueden consistir en la extensión de las técnicas existentes a nuevos materiales como aglutinantes o productos de alteración resultantes de la actividad biológica, mejora de las técnicas capa-por-capla y de los procedimientos de muestreo. Un segundo tipo de desarrollos podría derivarse de la implementación de la filosofía de la VMP en técnicas como la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y la microscopía electroquímica de barrido (SECM). La primera proporciona valiosa información sobre superficies en un amplio intervalo de escalas temporales, mientras que la segunda proporciona un examen topográfico de superficies a escala nanoscópica. Resultados preliminares con EIS [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Peiró-Ronda, Martínez-Lázaro, Barrio, 2012, Doménech Carbó, Lastras, Rodríguez, Cano, Piquero, Osete-Cortina, 2014] revelaron la posibilidad de una intersección entre esta técnica y la VMP. Los estudios con SECM [Doménech-Carbó A, Doménech-Carbó MT, López F, Valle-Algarra FM, Osete-Cortina L, Arcos E, 2013, Doménech-Carbó A, Valle-Algarra FM, Doménech-Carbó MT, Domine ME, Osete-Cortina L, Gimeno-Adelantado JV, 2013] sugieren que esta técnica también puede ser usada para depósitos de micropartículas y capas pictóricas. La Figura 6 ilustra las imágenes SECM de una sección transversal de una muestra pictórica compuesta por tres capas usando $K_4Fe(CN)_6$ como sistema redox en tampón acetato. Si no se aplica ningún potencial a la muestra, todas las capas exhiben una topografía similar mientras que, si se aplica un potencial suficientemente negativo como para desencadenar la reducción de los pigmentos de cobre, la 1ª y 3ª capas cambian abruptamente su perfil topográfico, confirmando así la presencia localizada de azurita.

Actualmente se encuentra en estudio la aplicación de la SECM para la identificación de componentes, distribución de los mismos en y entre capas, migración de componentes, *mapping* de productos de alteración, entre otras. En su conjunto, los resultados existentes pueden ser considerados como indicativos de las capacidades expansivas de la VMP en los campos de arqueometría, conservación y restauración.

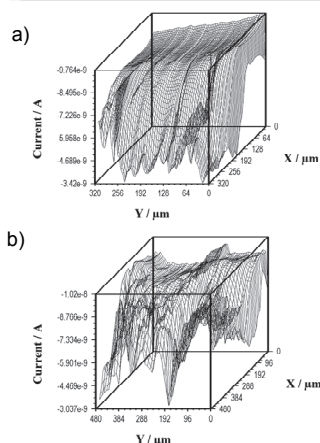


Figura 6. Imágenes SECM de una sección transversal de una muestra pictórica en contacto con $K_4Fe(CN)_6$ 2 mM en disolución 0,25 M HAc/NaAc a pH 4,75. Potencial aplicado al electrodo testigo +0,30 V; potencial aplicado al sustrato: a) 0,00 V; b) -0,20 V.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado en el marco del proyecto CTQ2011-28079-CO3-01 y 02 correspondiente al Programa de Investigación Básica No Orientada de proyectos “I+D+I MICINN”, cofinanciado con fondos FEDER.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bard A.J., L.R. Faulkner (2001) *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. New York: Wiley.

Bard AJ, G. Inzelt, F. Scholz (2012) *Electrochemical Dictionary*. 2nd edition, Berlin: Springer.

Doménech-Carbó A, M.T. Doménech-Carbó, M. Moyá, Gimeno JV, Bosch F (2000) Identification of inorganic pigments from paintings and polychromed sculptures immobilized into polymer film electrodes by stripping differential pulse voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 407: 275-289.

Doménech-Carbó A. (2008) *Voltammetric methods applied to identification, speciation and quantification of analytes from works of art: an overview*. En: M.T. Doménech, A. Doménech (eds), Proceedings of the First European Conference on electrochemical methods applied to the conservation of artworks, València: Servicio Publicaciones Universitat Politècnica de València.

Doménech-Carbó A, M.T. Doménech-Carbó, I Martínez-Lázaro (2008) Electrochemical identification of

bronze corrosion products in archaeological artefacts. A case study. *Microchimica Acta*, 162: 351-359

Doménech-Carbó A, M.T. Doménech-Carbó, H.G.M. Edwards (2008) Application of Tafel analysis for quantitation in solid state voltammetry. Application to the analysis of cobalt and copper pigments in severely damaged frescoes, *Analytical Chemistry*, 80: 2704-2716.

Doménech-Carbó A, M.T. Doménech-Carbó, V. Costa, (2009) Electrochemical methods in archeometry, conservation and restoration. En: F. Scholz (ed.), Monographs in Electrochemistry, Berlin, Springer.

Doménech-Carbó A, M.T. Doménech-Carbó, I. Martínez-Lázaro (2010) Layer-by-layer identification of copper alteration products in metallic works of art using the voltammetry of microparticles approach. *Analytica Chimica Acta*, 610: 1-9.

Doménech Carbó A. (2010) Voltammetric methods applied to identification, speciation and quantification of analytes from works of art: an overview. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14: 363-379.

Doménech-Carbó A, M.T. Doménech-Carbó, M. Calisti, V. Maiolo (2010a) Identification of naphthoquinonic and anthraquinonic dyes via sequential potential steps applied to the voltammetry of microparticles methodology. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14: 465-477.

Doménech-Carbó A, M.T. Doménech-Carbó, M. Calisti, V. Maiolo (2010b) Sequential identification of organic dyes using the voltammetry of microparticles approach. *Talanta*, 81: 404-414.

Doménech-Carbó A (2011) Tracing, authenticating and dating archaeological metal using the voltammetry of microparticles. *Analytical Methods*, 3: 2181-2188.

Doménech-Carbó A, M.T. Doménech-Carbó, T. Pasies, Bouzas MC (2011) Application of modified Tafel analysis to the identification of corrosion products on archaeological metals using voltammetry of microparticles. *Electroanalysis*, 23: 2803-2812.

Doménech-Carbó A, M.T. Doménech-Carbó, M.A. Peiró-Ronda (2011) ‘One-touch’ voltammetry of microparticles for the identification of corrosion products in archaeological lead. *Electroanalysis*, 23: 1391-1400.

Doménech-Carbó A, M.T. Doménech-Carbó, M.A. Peiró-Ronda, Osete-Cortina L (2011) Authentication of archaeological lead artifacts using voltammetry of microparticles: the case of the *Tossal de Sant Miquel* Iberian plate. *Archaeometry*. 53: 1193-1211.

- Doménech-Carbó A., M.T. Doménech-Carbó, M.L. Vázquez de Agredos-Pascual (2011) From Maya Blue to 'Maya Yellow': A Connection between Ancient Nanostructured Materials from the Voltammetry of Microparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 50: 5741-5744.
- Doménech-Carbó A., M.T. Doménech-Carbó, M.A. Peiró-Ronda (2011) Dating archaeological lead artifacts from measurement of the corrosion content using the voltammetry of microparticles. *Analytical Chemistry*, 83: 5639-5644.
- Domenech A., M.T. Domenech-Carbó, C. Vidal, M.L. Vazquez, (2012)c Insights into the Maya Blue Technology: Greenish Pellets from the Ancient City of La Blanca. *Angewandte Chemistry International Edition*, 51: 700-703.
- Doménech-Carbó A., M.T. Doménech-Carbó, Y. Lee, L. Osete-Cortina, (2012)e Potential application of voltammetry of microparticles for dating porcine blood-based binding media used in Taiwanese architectural polychromies. *Chemistry - An Asian Journal*, 7: 2268-2273.
- Doménech A., M.T. Doménech, M.A. Peiro, I. Martinez, J. Barrio (2012)g Application of the voltammetry of microparticles for dating archaeological lead using polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16: 2349-2356.
- Domenech A., M. Lastras, F. Rodriguez, L. Osete, (2013)h Mapping of Corrosion Products of Highly Altered Archaeological Iron Using Voltammetry of Microparticles. *Microchemical Journal*, 106: 41-50.
- Doménech-Carbó A., M.T. Doménech-Carbó, F. López-López, F.M. Valle-Algarra L. Osete-Cortina, E. Arcos-Von Haartman (2013)c Electrochemical Characterization of Egyptian Blue Pigment in Wall Paintings Using the Voltammetry of Microparticles Methodology. *Electroanalysis*, 25: 2621-2630.
- Doménech-Carbó A., F.M. Valle-Algarra, M.T. Doménech-Carbó, M.E. Domine, L. Osete-Cortina, J.V. Gimeno-Adelantado (2013)d Redox Tuning and Species Distribution in Maya Blue-Type Materials: A Reassessment. *Applied Materials & Interfaces*, 5: 8134-8145.
- Doménech-Carbó A., M.T. Doménech-Carbó, C. Vidal-Lorenzo, M.L. Vázquez de Agredos-Pascual, L. Osete-Cortina, F.M. Valle-Algarra (2014) Discovery of indigoid-containing clay pellets from La Blanca: significance with regard to the preparation and use of Maya Blue. *Journal of Archaeological Science*, 41: 147-155.
- Doménech Carbó A, M. Lastras, F. Rodríguez, E. Cano, J. Piquero, L. Osete-Cortina (2014) Monitoring stabilizing procedures of archaeological iron using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18: 399-409.
- Doménech Carbó A, J. Labuda, F. Scholz (2013) Electroanalytical chemistry for the analysis of solids: Characterization and classification (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 85: 609-631
- Doménech Carbó A, F. Scholz, U. Schröder, R. Gulaboski (2014) *Electrochemistry of immobilized particles and droplets*. 2nd edition, Berlin: Springer, (1st edition 2005).
- Doménech-Carbó A., M.T. Doménech-Carbó, S. Capelo, T. Pasies, I. Martínez (2014)c Dating archaeological copper/bronze artifacts using the voltammetry of microparticles *Angewandte Chemistry International Edition*, 53: 9262-9266.
- Doménech-Carbó MT, M.F. Silva, E. Aura, L. Fuster, S. Kröner, M.L. Martínez, X. Mas, M.F. Mecklenburg, L. Osete-Cortina, A. Doménech-Carbó, J.V. Gimeno-Adelantado, D.J. Yusá-Marco (2011) Study of behaviour on simulated daylight ageing of artists' acrylic and poly(vinyl acetate) paint films. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399: 2921-2937.
- Domenech M.T., M.L. Vazquez, L. Osete, A. Domenech, N. Guasch, L.R. Manzanilla, C. Vidal, (2012)h Characterization of Pre-hispanic cosmetics found in a burial of the ancient city of Teotihuacan (Mexico). *Journal of Archaeological Science*, 39: 1043-1062.
- Lange B, F. Scholz, A. Weiß, G. Schwedt, J. Behnert, K.P. Raezke (1993) Abrasive Stripping Voltammetry - the Electrochemical Alternative for Pigment Analysis. *International Laboratory*, 23: 23-26
- Lovic M, Scholz F (1997) A model for the propagation of a redox reaction through microcrystals. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1: 108-113.
- Martínez-Lázaro I., A. Doménech-Carbó, M.T. Doménech-Carbó, M.T. Pastor, V. Amigó (2010) Electrochemical criteria for evaluating conservative treatments applied to contemporary metallic sculpture. A case study. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14: 437-447.

Nitschke L., G. Henrion, F. Damaschun, F. Scholz (1989) A New technique to Study the Electrochemistry of Minerals. *Naturwiss*, 76: 167-168.

Osete-Cortina L, M.T. Doménech-Carbó, A. Doménech-Carbó, D.J. Yusá-Marco, M. Ahmadi (2010) Multi-method análisis of Iranian Ceramics from the Takht-E-Sulayman palace. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397: 319-329.

Scholz F, Nitschke L, Henrion G (1989) A New procedure for Fast Electrochemical Analysis of Solid Materials. *Naturwiss*, 76: 71-72.

Scholz F, U. Schröder, S. Meyer, Kh.Z. Brainina, N.F. Zakharchuk, N.V. Sobolev, O.A. Kozmenko (1995) The Electrochemical Response of Radiation Defects of Non-Conducting Materials. An Electrochemical Access to Age Determinations. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 385: 139-142

Vázquez de Agredos-Pascual ML, M.T. Doménech Carbó, A. Doménech Carbó (2011) Characterization of Maya Blue Pigment in Pre-Classic and Classic Monumental Architecture of the Ancient Pre-Columbian City of Calakmul (Campeche, Mexico). *Journal of Cultural Heritage*, 12: 140-148.

APLICACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS IN-SITU PARA EVALUACIÓN DE ESCULTURAS Y MONUMENTOS METÁLICOS

Emilio Cano

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

Avda. Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid, Spain.

Autor de contacto: (Emilio Cano, ecano@cenim.csic.es)

1. LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EN CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO

Las técnicas electroquímicas son conocidas en el mundo de la conservación y restauración de bienes culturales principalmente como una herramienta para la estabilización y restauración de objetos metálicos. Su uso se remonta a finales del siglo XIX, por Friedrich Rathgen, en los laboratorios de los museos de Berlín, para tratamiento de hierros y bronce arqueológicos. Estas técnicas tuvieron una época de esplendor desde mediados hasta los años 80 del s. XX, cayendo posteriormente en declive (Cano, 2011). Sin embargo, desde principios de este siglo han resurgido, tanto como herramienta mejorada para el tratamiento, como en otras aplicaciones para el estudio y evaluación del patrimonio metálico y de los tratamientos de conservación aplicados al mismo, fundamentalmente de las pátinas y sistemas de protección frente a la corrosión (Cano et al., 2010b).

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) se viene utilizando de manera intensiva en las últimas 3 décadas en ciencia de la corrosión para el estudio de recubrimientos protectores. La EIS se basa en la aplicación de una señal sinusoidal de corriente alterna (habitualmente de unos pocos mV) y la medición de la respuesta del sistema en intensidad, permitiendo obtener la impedancia del sistema a distintas frecuencias:

Perturbación: $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$

Respuesta del sistema: $I(t) = I_0 \cos(\omega t - \phi)$

Función de transferencia (Impedancia): $Z(\omega) = E/I$

La realización de la medida en un amplio rango de frecuencias (típicamente 100 kHz – 10 mHz) permite separar las contribuciones de distintos elementos que

intervienen en el proceso de corrosión. Con ello, se obtiene no solo una cuantificación de la protección proporcionada, sino también información sobre los mecanismos involucrados en el proceso y su evolución con el tiempo. La EIS permite medir superficies con una alta impedancia, y es por lo tanto especialmente adecuada para estudiar recubrimientos orgánicos sobre metales (pinturas, barnices, etc.) o capas gruesas de productos de corrosión.

2. PARTICULARIDADES DE LA APLICACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EN PATRIMONIO CULTURAL

A pesar de su amplia difusión en otros ámbitos y de las ventajas que proporciona, la EIS ha sido reciente y escasamente utilizada en el estudio del patrimonio cultural metálicos. Las razones para ello hay que buscarlas fundamentalmente en las peculiaridades de los ensayos sobre patrimonio cultural. Por un lado, en muchos casos las pátinas y productos de corrosión se han formado sobre las piezas a lo largo de decenas de años, siglos o milenios, con lo que no es posible reproducirlas en probetas de laboratorio que permitan realizar distintos ensayos en condiciones perfectamente controladas. A pesar de ello, en muchos casos se puede tratar de realizar una aproximación, y con este enfoque se han desarrollado un número notable de trabajos de aplicación de EIS y otras técnicas electroquímicas para la evaluación de recubrimientos protectores para patrimonio metálico (Angelini et al., 2010, Otmacic Curkovic et al., 2012, Swartz y Clare, 2012, Swartz et al., 2012, Cano et al., 2010a, Hernández et al., 2011, Kosec et al., 2010).

Por otro lado, las condiciones a que estado sometida cada obra son únicas y muy variadas, desde el entorno más o menos controlado de una pieza en un museo hasta

las condiciones de extrema agresividad a las que está expuesta una escultura metálica al borde del mar. Como resultado de ello, y de las variaciones de la composición y microestructura del metal base, el estado y composición de la superficie varía enormemente, desde superficies más o menos limpias (como pueden ser las de un instrumento científico bien conservado) hasta gruesas capas de corrosión de varios centímetros (por ejemplo, en piezas arqueológicas), por lo que los resultados obtenidos en un caso pueden no ser aplicables en otro. Algunos autores han utilizado técnicas electroquímicas ex-situ para el estudio de muestras de pátinas tomadas de monumentos (Chiavari et al., 2007) o sintetizadas artificialmente (Rahmouni et al., 2009), o para la monitorización de tratamientos de estabilización de piezas arqueológicas (Doménech-Carbó et al., 2012, Hjelm-Hansen et al., 1993, Doménech-Carbó et al., 2013).

3. APLICACIÓN IN-SITU DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DEL PATRIMONIO METÁLICO

Debido a estos condicionantes, se hace necesario en multitud de ocasiones realizar ensayos in-situ sobre cada pieza a estudiar. Conviene en este punto señalar que, en condiciones adecuadas, la EIS es un ensayo no destructivo, lo cual supone una indudable ventaja para el estudio de este tipo de piezas. La principal dificultad surge por la necesidad de montar una celda electroquímica con el metal a estudiar como electrodo de trabajo (una pieza grande en la mayoría de los casos) y el problema del manejo de un electrólito que ponga en contacto el electrodo de trabajo, el contraelectrodo que cierra el circuito y el electrodo de referencia utilizado para la medición del potencial del sistema. Diversos autores han trabajado en distintas soluciones para abordar estas dificultades.

Los trabajos pioneros en la aplicación de EIS in-situ en esculturas y monumentos se deben a P. Letardi, que desarrolló una “celda de contacto”, incluyendo un contraelectrodo y un pseudo-referencia de acero inoxidable, y en la cual el electrólito se aplica empapado en una tela que se mantiene húmeda por capilaridad, sumergiendo un extremo en un depósito de electrólito. (Letardi et al., 1998, Letardi, 2004, Letardi et al., 2000, Letardi y Luciano, 2007, Letardi y Spiniello, 2001). La principal ventaja de este sistema es que la elección del electrólito es completamente libre, y permite realizar ensayos tanto en el laboratorio como en monumentos y esculturas. Pero sigue necesitando el manejo de un electrólito líquido, y la forma plana de la celda dificulta su aplicación sobre superficies curvadas o irregulares.

Angelini *et al.* desarrollaron un sistema autónomo para la medida de EIS in-situ que puede ser utilizado tanto con una celda externa como con una celda integrada en el equipo que mantiene el electrólito en su interior retenido por una membrana (Angelini et al., 2006a). Este sistema presenta ventajas e inconvenientes similares al de Letardi. Posteriormente, estos investigadores han utilizado electrodos comerciales de electrocardiografía (Angelini et al., 2006b, Angelini et al., 2012, Corbellini et al., 2012). Con esta solución se evitan los inconvenientes del uso de un electrólito líquido, y la flexibilidad de los electrodos permite que se adapten a superficies irregulares o curvas. Pero los propios autores reconocen las limitaciones del sistema: la baja conductividad de los electrodos pueden suponer una limitación importante para medir sistemas con una impedancia baja; el espesor no homogéneo del electrólito gel introduce distorsiones en la medida (por la distribución no homogénea de las líneas de corriente); y los resultados obtenidos con esta metodología no son comparables con los obtenidos con celdas convencionales, particularmente a bajas frecuencias.

En una línea similar se han desarrollado trabajos recientes por parte de T.L. Clare *et al.*, que han desarrollado un hidrogel de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) y poli(ácido acrílico) (PAA), basado en los geles utilizados para aplicaciones médicas (England y Clare, 2014, Swartz y Clare, 2012, Swartz et al., 2012). La principal innovación de estos trabajos no es tanto el tipo de electrodo utilizado, similar a los anteriores, como el uso de dos electrodos en paralelo, evitando con ello la necesidad de realizar contacto eléctrico con el metal de la escultura. Aunque la idea resulta original e interesante, la calidad de los espectros obtenidos es escasa y con mucho ruido, y la colocación de los electrodos puede producir distribuciones de la corriente no deseadas que falseen la medida del recubrimiento que queremos realizar. No obstante, ha permitido a los autores comparar distintos recubrimientos aplicados sobre esculturas reales y evaluar los cambios que se producen con el envejecimiento. Así mismo, como ocurre con el caso de los electrodos de electrocardiografía comerciales, la elección del electrólito a utilizar para la medida está limitada, lo cual puede suponer un inconveniente en el caso de metales o recubrimientos especialmente sensibles a unos medios u otros.

Avanzando en un concepto similar, pero tratando de solventar los problemas encontrados previamente, el grupo del autor ha trabajado en los últimos años en el desarrollo de una celda con un principio y diseño tradicional (tres electrodos), pero utilizando un electrólito gelificado con agar (Cano et al., 2014, Crespo, 2013). Los ensayos realizados en laboratorio han permitido optimizar las condiciones de preparación

de la celda para obtener resultados reproducibles y comparables a los que se obtienen con una celda de electrolito líquido (Ramírez Barat y Cano, 2014). Este sistema permite combinar la libertad en la elección del electrolito deseado y buena calidad de los espectros obtenidos, con la comodidad de uso necesaria para la realización de mediciones in-situ en esculturas (Crespo et al., 2014). A modo de ejemplo, en la figura 1 se

muestra una imagen de la realización de una medición en campo sobre obra real, en este caso una escultura del Museo Arqueológico Nacional de Madrid, donde se han podido realizar diversas medidas que han servido para comparar la capacidad protectora de la pátina antes y después de la restauración que se ha llevado a cabo.

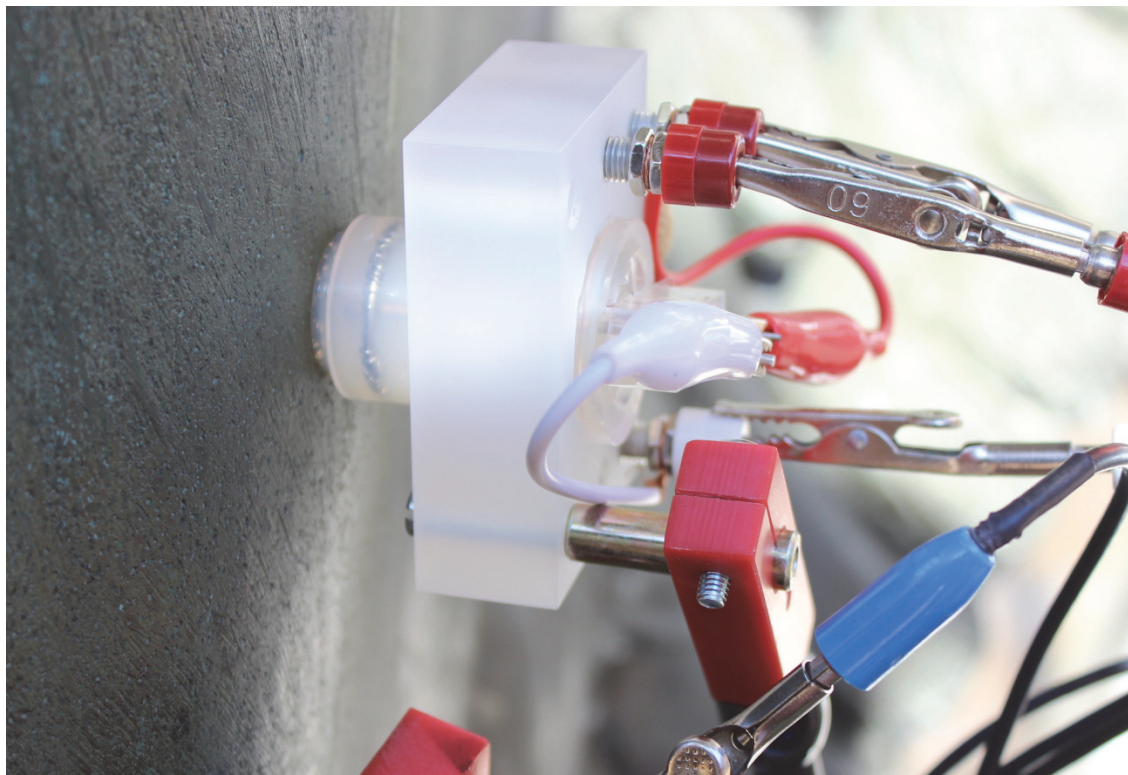


Figura 1. Realización de medidas de EIS in-situ sobre una escultura de bronce del Museo Arqueológico Nacional de Madrid.

4. CONSIDERACIONES FINALES

A pesar de no haber sido utilizada de manera amplia, la técnica EIS permite obtener información muy valiosa para la conservación y restauración del patrimonio cultural metálico. Los desarrollos llevados a cabo por distintos grupos en los últimos años han permitido solventar o al menos paliar algunos de los problemas que dificultaban una amplia utilización de la misma, por lo que es previsible (y deseable) que su uso se extienda como sistema para evaluar la capacidad protectora (y no solo la composición) de pátinas y recubrimientos para el patrimonio cultural metálico.

Es necesario aún acumular una cantidad significativa de resultados obtenidos en distintas condiciones, materiales y estados de conservación, para poder correlacionar los parámetros obtenidos de los espectros de EIS con

información relevante para su conservación. Ello permitiría utilizar estos datos no solo de modo comparativo, como es posible hacer ahora, sino como sistema de predicción de fallos del recubrimiento. Con ello, idealmente, se podrán establecer programas de monitorización que permitan optimizar las actuaciones de conservación, interviniendo en aquellas obras que lo necesitan antes de que el deterioro por corrosión haya afectado de manera irreversible a la escultura o monumento.

5. AGRADECIMIENTOS

El autor agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación la financiación del proyecto HAR2011-22402 dentro del Plan Nacional de I+D+i 2008-2011.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Angelini, E., A. Carullo, S. Corbellini, F. Ferraris, V. Gallone, S. Grassini, M. Parvis, A. Vallan (2006)a. Handheld-impedance-measurement system with seven-decade capability and potentiostatic function. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 55: 436-441.

Angelini, E., S. Grassini, S. Corbellini, G. M. Ingo, T. De Caro, P. Plescia, C. Riccucci, A. Bianco, S. Agostini (2006)b. Potentialities of XRF and EIS portable instruments for the characterisation of ancient artefacts. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 83: 643-649.

Angelini, E., S. Grassini, M. Parvis (2010) Silver artefacts: Plasma deposition of SiO_x protective layers and tarnishing evolution assessment. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 45: 334-340.

Angelini, E., S. Grassini, M. Parvis, F. Zucchi (2012) An in situ investigation of the corrosion behaviour of a weathering steel work of art. *Surface and Interface Analysis*, 44: 942-946.

Cano, E. (2011) *Applications of electrochemical techniques in the study of the corrosion, protection and restoration of metallic cultural heritage*. En: M.T. Doménech-Carbó, A. Doménech-Carbó, (eds.) Proceedings of the 1st European conference on electrochemical methods applied to the conservation of artworks. Valencia: Universitat Politècnica de València.

Cano, E., D.M. Bastidas, V. Argyropoulos, S. Fajardo, A. Siatou, J.M. Bastidas, C. Degriigny (2010)a Electrochemical characterization of organic coatings for protection of historic steel artefacts. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14: 453-463.

Cano, E., A. Crespo, D. Lafuente, B. Ramírez Barat (2014) A novel gel polymer electrolyte cell for in-situ application of corrosion electrochemical techniques. *Electrochemistry Communications*, 41: 16-19.

Cano, E., D. Lafuente, D.M. Bastidas (2010)b Use of EIS for the evaluation of the protective properties of

coatings for metallic cultural heritage: A review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14: 381-391.

Corbellini, S., M. Parvis, S. Grassini (2012) Noninvasive solution for electrochemical impedance spectroscopy on metallic works of art. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 61: 1193-1200.

Crespo, A. (2013) *Estudio comparativo de distintas metodologías para la aplicación de la técnica EIS en la evaluación in situ de esculturas metálicas*. Master en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Carlos III de Madrid.

Crespo, A., B. Ramírez Barat, D. Lafuente, S. Díaz, E. García, E. Cano (2014) *Non-destructive electrochemical evaluation of the patinas on the bronze sphinxes of the Museo Arqueológico Nacional in Madrid*. En: Art'14. 11th International Conference on Non-Destructive Investigations and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of Cultural and Environmental Heritage, Madrid, 11-13 junio, 2014.

Chiavari, C., K. Rahmouni, H. Takenouti, S. Joiret, P. Vermaut, L. Robbiola (2007) Composition and electrochemical properties of natural patinas of outdoor bronze monuments. *Electrochimica Acta*, 52: 7760-7769.

Doménech-Carbó, A., M.T. Doménech-Carbó, M.A. Peiró-Ronda, I. Martínez-Lázaro, J. Barrio-Martín (2012) Application of the voltammetry of microparticles for dating archaeological lead using polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16: 2349-2356.

Doménech-Carbó, A., M. Lastras, F. Rodríguez, E. Cano, J. Piquero-Cilla, L. Osete-Cortina (2014) Monitoring stabilizing procedures of archaeological iron using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18: 399-409.

A.H. England, T.L. Clare (2014) Synthesis and characterization of flexible hydrogel electrodes for electrochemical impedance measurements of protective coatings on metal sculptures. *Electroanalysis*, 26: 1059-1067.

Hernández, R.D.P.B., I.V. Aoki, B. Tribollet, H.G. De Melo (2011) Electrochemical impedance spectroscopy investigation of the electrochemical behaviour of copper coated with artificial patina layers and submitted to wet and dry cycles. *Electrochimica Acta*, 56: 2801-2814.

Hjelm-Hansen, N., J. Van Lanschot, C.D. Szalkay, S.Turgoose (1993) Electrochemical assessment and

monitoring of stabilisation of heavily corroded archaeological iron artefacts. *Corrosion Science*, 35: 767-774.

Kosec, T., H.O. Ćurković, A. Legat (2010) Investigation of the corrosion protection of chemically and electrochemically formed patinas on recent bronze. *Electrochimica Acta*, 56: 722-731.

P. Letardi (2004) *Laboratory and field tests on patinas and protective coating systems for outdoor bronze monuments*. En: J. Ashton, D. Hallam (eds.) Metal 04. International Conference on Metal Conservation 2004 Canberra: National Museum of Australia, 379-387.

Letardi, P., A. Beccaria, M. Marabelli, G. D'ercoli (2001) *Application of electrochemical impedance measurements as a tool for the characterization of the conservation and protection state of bronze works of art*. En: J. Ashton, D. Hallam (eds.) Metal 98. International Conference on Metal Conservation 1998 Draguignan-Figanières (France). Londres: James y James, 303-308.

Letardi, P., A. Beccaria, M. Marabelli, G. D'ercoli (2000) *Development of Electrochemical Impedance Spectroscopy as a tool for outdoors bronze corrosion characterization*. 2nd International Congress on Science and Tecnology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin, 2000 Paris (France), Amsterdam: Elsevier, 407-411.

Letardi, P., G. Luciano (2007) *Survey of EIS measurements on copper and bronze patinas*. In: C. Degriigny, R. Van Lang, I. Joosten, B. Ankersmith (eds.) Metal 07. Interim meeting of the ICOM-CC Metal WG, 2007 Amsterdam (Netherland), Amsterdam, 44-50.

Letardi, P., R. Spiniello (2004) *Characterisation of bronze corrosion and protection by contact-probe electrochemical impedance measurements*. En: I. Macleod, J.M. Theile, C., Degriigny (eds.) Metal 01. International Conference on Metal Conservation 2001 Santiago (Chile). Welshpool: Western Australian Museum, 316-319.

Otmacic, H. Curkovic, T. Kosec, K. Marušić, A. Legat (2012) An electrochemical impedance study of the corrosion protection of artificially formed patinas on recent bronze. *Electrochimica Acta*, 83: 28-39.

Rahmouni, K., H. Takenouti, N. Hajjaji, A. Srhiri, L. Robbiola (2009) Protection of ancient and historic bronzes by triazole derivatives. *Electrochimica Acta*, 54: 5206-5215.

B. Ramírez Barat, E. Cano (2014) *Diseño de una celda electroquímica en gel para evaluación in situ del patrimonio cultural metálico* Emerge 2014. Jornadas de investigación emergente en conservación y restauración del patrimonio, 22-24 septiembre 2014, Valencia.

Swartz, N.A., T.L. Clare (2012) Understanding the differences in film formation mechanisms of two comparable solvent based and water-borne coatings on bronze substrates by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 62: 199-206.

Swartz, N.A., K.A. Wood, T.L. Clare (2012) Characterizing and improving performance properties of thin solid films produced by weatherable water-borne colloidal suspensions on bronze substrates. *Progress in Organic Coatings*, 75: 215-223.

TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS Y RESTAURACIÓN/CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO ARQUEOLÓGICO METÁLICO

Joaquín Barrio Martín

Dpto. Prehistoria y Arqueología. Laboratorio/Servicio SECYR Universidad Autónoma de Madrid.

Autor de contacto: (Joaquín Barrio, joaquin.barrio@uam.es)

RESUMEN

A lo largo del último siglo la restauración de objetos arqueológicos se ha ido nutriendo con la incorporación de técnicas y métodos de trabajo, considerados entonces de vanguardia, que estaban siendo desarrollados por las ciencias químicas y físicas. El apoyo de estas ciencias experimentales en el campo patrimonial se consideró tan importante y necesario, que los redactores de la primera Carta de Restauración promulgada en Atenas en 1931 decidieron incorporar este postulado en uno de sus artículos, como uno de los principios de la restauración moderna. Se había levantado la bandera de la multidisciplinariedad, que ha sido clave para comprender la evolución de la conservación del Patrimonio Arqueológico e Histórico-Artístico hasta la actualidad, y muy especialmente en Europa.

En esta perspectiva, las técnicas electroquímicas supusieron en su momento una nueva posibilidad para abordar los graves problemas de deterioro de muchas piezas arqueológicas metálicas que estaban engrosando en gran número los fondos de los Museos Arqueológicos. Como casi siempre sucede, estas nuevas técnicas se van integrando junto a otras más tradicionales y de otra naturaleza, como las mecánicas o químicas ya conocidas, como métodos de trabajo de los profesionales que ejercen en los talleres o laboratorios de estas instituciones museísticas.

La aplicación de los métodos electroquímicos y electrolíticos en el campo del Patrimonio Arqueológico Metálico es una historia de luces y sombras, deudora en cada momento de los criterios de restauración imperantes y de las posibilidades de estas técnicas, sin cuyo análisis es difícil valorar las opciones que tienen en el momento actual. Hoy la restauración de los metales arqueológicos sigue siendo una tarea de gran complejidad, puesto que muchos de los elementos que nos llegan para ser intervenidos sufren de serios problemas de corrosión activa o están ocultos por potentes paquetes de productos de deterioro que impiden ver sus rasgos tipológicos y estéticos. Y el éxito no siempre está garantizado. Sin embargo, tenemos a nuestra disposición un conjunto amplio de métodos de trabajo y de aplicaciones técnicas, tradicionales y de vanguardia, que pueden utilizarse en combinación según las necesidades de cada objeto a intervenir. Entre ellas debemos de incluir las electroquímicas, tanto en sus posibilidades como procedimiento de restauración/conservación controlado, como en su vertiente analítica de caracterización de los materiales compositivos y de diagnóstico eficaz del estado de conservación de los metales arqueológicos.

Como propuesta de trabajo viable y necesaria para la aplicación de técnicas electroquímicas presentamos el caso de un conjunto de objetos islámicos (calderos, fuentes,...???) procedentes de la ciudad andalusi de Qal'at Rabat (Calatrava la Vieja, Ciudad Real), producidos en aleación de base cobre (nº reg. SECYR 306), y unidos en bloque por los productos de corrosión.

Palabras clave: Restauración, Conservación, Electroquímica, Patrimonio, Arqueología, Metales, Historia de la Ciencia.

1. CONSIDERACIONES, LECTURA CRÍTICA Y APORTACIONES DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS A LOS BIENES ARQUEOLÓGICOS

La restauración de los metales arqueológicos desde el punto de vista de los métodos de trabajo ha sido siempre una combinación histórica de procedimientos tradicionales y técnicas de vanguardia disponibles en cada momento; y desde finales del siglo XIX, además han contado con el apoyo de las ciencias

experimentales, lo que para nosotros hemos pasado a denominar hoy la arqueometría para la conservación. En este sentido, las técnicas electroquímicas cabe englobarlas tanto entre las técnicas aplicadas a los procesos de intervención restauradora, como entre los métodos de análisis y caracterización de los materiales que integran el corpus denominado Patrimonio Arqueológico.

Para explicar este axioma de manera sencilla, y puesto que nuestro campo prioritario es el mundo antiguo,

puede ser útil referirnos el mito romano de Janus, un dios que se nos muestra representado con dos caras mirando de perfil a ambos lados; para los romanos era la divinidad del comienzo y del final, asegurando el buen término de los trabajos iniciados. Sin ambas caras no hay identidad de Jano ni se puede entender su invocación. Las técnicas electroquímicas en su aplicación al ámbito del Arte y la Arqueología deberían ofrecernos esta misma imagen con dos rostros similares, sólo que en las últimas décadas es mucho mayor del desarrollo de una cara que la otra. Y nos referimos a que se han cargado las tintas más en la utilidad de la electroquímica como técnica para la caracterización de los materiales (Costa, 2005), de los procesos de corrosión y deterioro que en su aplicación en la intervención conservadora como procedimiento de corrección y eliminación de los productos de corrosión de los metales arqueológicos. Esperemos que en el futuro el desarrollo de esta tecnología y su aceptación por los profesionales de la conservación de los bienes arqueológicos se nos manifiesten con dos rostros iguales; de otra manera, el mito queda desfigurado. En nuestro Laboratorio SECYR trabajamos para que esta anomalía se corrija.

Desde el punto de vista de los procedimientos de trabajo de la restauración de objetos del Patrimonio Arqueológico Metálico en la actualidad integran este conjunto de métodos a disposición de los profesionales de la conservación y restauración: técnicas mecánico manuales, tratamientos químicos, técnicas electroquímicas, técnicas de plasma frío de hidrógeno y bien recientemente técnicas de Láser. Nuestro Grupo de Investigación ha venido trabajando con intensidad en los últimos años en las técnicas láser (Barrio et al., 2006, 2013a y 2013b; Chamón et al., 2007), consiguiendo resultados muy positivos en la restauración de metales arqueológicos de variada composición (hierros, plomos, aleaciones de plata, aleaciones de cobre,...), casi siempre afectados por una corrosión muy profunda, en ocasiones completamente mineralizados. La aplicación y uso de estos procedimientos de innovación, se rige por criterios y principios de intervención que han evolucionado a lo largo del tiempo siendo hoy más respetuosos, claros y adecuados, y en una línea más conservativa (Barrio, 2013).

A lo largo de la Hª de la Restauración, según hemos expuesto con mayor detalle en trabajos anteriores (Barrio, Hermana y Pardo 1998; Barrio, Chamón y Pardo, 2011) las técnicas electroquímicas, casi con prioridad de reducción, ocuparon un espacio central de preferencia en los protocolos de intervención considerados más innovadores desde los años 60 a 80 del siglo XX. El desarrollo masivo de las técnicas de limpieza electroquímica coincide con la introducción

de la denominada conservación científica en Museos e Instituciones dedicadas a la restauración en España y en Europa. Surge con fuerza esta opción como una alternativa a los procedimientos de la denominada restauración de Taller de los años 50 (Moreno y Dávila 1994 y 2009). Una posición privilegiada muy mayoritaria frente a otras posibilidades técnicas que se debió, a mi entender, a unas razones fundamentales:

1.- La llegada de químicos a sus plantillas, como va a suceder con José María Cabrera en el recién creado ICROA (precedente del actual IPCE), Andrés Escalera en el Museo de América, Eduardo Porta en el Museo Arqueológico de Barcelona,

2.-El influjo de la literatura científica exterior: Plenderleith (1956), Stombolov (1967), Organ (1968), France-Lanord (1965),... Ya antes de la II Guerra Mundial el químico danés Gustav Rosenberg (1878-1941) había publicado edición de 1917 su obra *Antiquités en fer et en bronze*. Leur transformation et leur conservation, cuyo influjo hay que reconocer como muy notable en la introducción de los tratamientos químicos y electroquímicos para la intervención de los metales arqueológicos fuertemente corroídos, en especial los hierros (Rosenberg 1917).

La falta de un equipamiento de control del proceso al que se sometían masivamente los objetos, sobre todos los hierros arqueológicos, ofreció unos resultados que, valorados hoy desde una perspectiva conservadora más estricta, a todas luces fueron muy negativos, incluso desastrosos para el futuro de muchos materiales. Por estas razones, desde los años 80 asistimos a un abandono completo, casi visceral, de estas técnicas en los protocolos de trabajo de la restauración.

Como ya manifestamos en la 1ª CEACA en 2008, en este mismo foro de la UPV (Barrio, Chamón y Pardo, 2012), las técnicas electroquímicas con control potencioestático pueden ser muy necesarias y efectivas en materiales diversos (cobre y plata dorados, plomos, bloques de objetos amalgamados, monedas,...) donde los métodos actuales a disposición de los restauradores no logran resolver al completo los problemas de conservación que presentan tanto para la eliminación de los productos de alteración cubrientes de la pátina original, como en la reducción de especies muy agresivas y en la estabilización de la corrosión al futuro.

Sin embargo, a comienzos del siglo XXI obedeciendo a la implantación a nivel internacional de una deontología profesional mucho más meticulosa con los procedimientos de trabajo en los laboratorios de restauración, los parámetros se deben de exigir a la electroquímica aplicada en nuestro campo serían:

-Atenerse a criterios de intervención de baja agresividad, respetuosa con las pátinas y superficies originales.

-Certidumbre científica del problema a resolver, incapaz de abordarse eficazmente con otros métodos.

-Establecer un control preciso en todo momento de desarrollo del proceso operativo.

-Aplicar la arqueometría al servicio de la conservación para reconocer los deterioros y para evaluar con precisión los resultados obtenidos.

Desde mi óptica, hay aspectos preferentes en los que se puede trabajar con técnicas electroquímicas como son el reconocimiento preciso y caracterización de alteraciones superficiales de los metales, la consolidación mínima por reducción de la materia metálica para devolverle algunas propiedades imprescindibles para ser intervenido con otros métodos y, por supuesto, para su conservación futura, la determinación de resistencia a la corrosión de capas o películas de protección, y la mejora de los procedimientos de estabilización y de cloruración a que deben de someterse muchos hierros arqueológicos. Las experiencias de los franceses desde los años 90 con las técnicas electroquímicas de intervención son bien aleccionadoras de cómo no debe haber técnicas proscritas, sino un uso racional, meditado y aplicado en conjunción con otros métodos del trabajo restaurador (Bertholon, 2001).

Un caso bien claro de su aplicación ha sido la protección catódica de metales sumergidos en medio marino como el procedimiento mejor de conservación preventiva. Ahora si contamos con experiencias españolas muy valiosas que se atienen a los criterios de permanencia *in situ* de los objetos que forman los pecios, salvo que no esté garantizada la seguridad física de los objetos. En este sentido, la utilidad y aportación a la resolución de técnicas electroquímicas es muy necesario y se plantea como una alternativa, quizás la única, a la extracción misiva de cañones y otros objetos metálicos hundidos en nuestras costas y ensenadas junto a sus embarcaciones a lo largo de muchos siglos. Los trabajos de la U. Cádiz-CAS IPHA, dirigidos por el prof. Bethencourt con cañones de los pecios de la batalla de Trafalgar (pecio del Fougueaux y del Bucentaure en La Caleta, Cádiz), en el primer caso para la protección catódica con zinc y en el otro para realizar con éxito un proceso de estabilización electroquímica mediante polarización con baja densidad de corriente (0,05 mA/cm²) que ha permitido la total extracción de los cloruros contenidos en la zona grafitizada de un cañón de hierro del calibre 12-largo (Bethencourt, 2011; Bethencourt y Zambrano, 2011).

No hay ninguna norma deontológica, si hacemos una lectura objetiva de las normas internacionales emanadas de la UE y de la UNESCO que restrinja el uso de las técnicas electroquímicas en restauración, pero es evidente que deben de atenerse a unos principios de intervención mucho más estrictos, como cualquier otro método de trabajo en restauración que suponga la inmersión directa en la materia de la obra, cosa que no sucedió en los años 60. Tampoco acompañó que no se contase con equipos instrumentales de control preciso y constante, tal como los conocemos. Por eso cabría apuntar unos principios básicos a seguir en estos tratamientos:

-Conservar la epidermis del objeto que nos haya llegado. Sólo de esta manera será posible obtener toda la información arqueológica e histórica, potenciando el valor de la obra como documento.

-Modificar al mínimo el aspecto estético, pero no convirtiendo esto en una traba insalvable si peligra la integridad material de la pieza.

-Recuperar cierta solidez y cohesión estructural en el metal para poder completar la intervención de restauración con otras técnicas.

Cualquier intervención electroquímica sobre piezas arqueológicas metálicas debe cumplir con estos dos objetivos. Por un lado diseñar y ensayar un tratamiento del elemento mediante reducción electrolítica controlada por potencióstato sobre muestra real del propio objeto, pues suele ser muy normal que los materiales arqueológicos permitan las micromuestras o de fragmentos desprendidos; y por otro, documentar los cambios que produce la reducción electrolítica en la naturaleza del metal a tratar. El beneficio debe valorarse sobre el proceso completo, contando con el apoyo y la complementación con otros métodos de trabajo bien testados y de uso corriente, como las técnicas manuales o el uso de láseres.

2. ¿UNA PROPUESTA POSIBLE PARA LA APLICACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS? LA RESTAURACIÓN DE UN CONJUNTO DE OBJETOS DE BRONCE SOLDADOS EN BLOQUE PROCEDENTES DE LA CIUDAD ANDALUSÍ DE QAL'AT RABAT (CALATRAVA LA VIEJA)

Nº Inventario: SECYR 3006

Nº inventario yacimiento: CV-06/ 16-212.

Por la apariencia del conjunto, bien podría tratarse de un conjunto de calderos de metal, bajo cuya calificación

ingresaron en el SECYR. A nuestro entender mejor sería considerarlas fuentes? de uso en el servicio de cocina o mesa, que fueron apiladas y seguramente guardadas a buen recaudo en momentos conflictivos de la ciudad que fueron muchos. ¿Una ocultación deliberada? ¿Cómo se ha producido la deposición? No disponemos de un conocimiento muy puntual de las circunstancias de su hallazgo. Las piezas arqueológicas procedentes de esta ciudad andalusí han sido recuperadas en las excavaciones sistemáticas desarrolladas desde hace años en este sitio de gran importancia histórica y patrimonial. No sabemos si podría ser a causa de la toma por los castellanos a partir de mediados del siglo XII (la asignación cronológica y cultural más concreta queda pendiente de estudio por la dirección arqueológica posterior a la restauración). Quizás en este sentido puede interpretarse que en su interior se han guardado algunos otros objetos metálicos de tipología diversa, como hemos podido conocer en la investigación radiológica. Sólo podría disponerse de estos otros objetos de metal para su estudio si logran desagregarse o desoldarse las 3 fuentes del conjunto. La imagen visible de RX pone en evidencia que dentro de este extraordinario hallazgo se encuentra otro sorprendente hallazgo de varias piezas metálicas ocultas.

Las dimensiones totales del conjunto nos las daría la fuente que ocupa la posición externa: 31 x 29,5 cm.. Las otras fuentes por separado: plato menor 23 x 22,5 cm; plato mediano aprox. 26 cm. Las dimensiones en el caso del plato intermedio se han tomado de manera aproximativa puesto que los objetos están colocados unos encima de los otros sin poder despegarse debido a los problemas de la potente corrosión que detallaremos más adelante. La profundidad del conjunto es de 12,5 cm y su peso de 2,478 kg.

Las primeras noticias hablan de la existencia de la islámica Qal'at Rabat (Calatrava la Vieja) en el año 785, durante la época de Abderramán I, Emir omeya de Córdoba (Retuerce y Hervás, 2004). Desde su fundación sufrió numerosos episodios bélicos que explican una historia arqueológica traumática y compleja en su comprensión, y seguramente el factor causante de la ocultación de los piezas de bronce que referimos. Ya durante las rebeliones bereberes de los siglos VIII y IX fue destruida por los rebeldes toledanos. La labor constructiva en la reconstrucción del emir Muhammad I basado en una estrategia defensiva y urbanística unitaria la convirtió en la capital de facto de una extensa región meseteña dividida en distritos y por ello en el punto más importante del poder omeya cordobés en la zona y el lugar más poblado entre Córdoba y Toledo hasta inicios del s.XIII. Tras la abolición del Califato de Córdoba, en el 1031, Calatrava gozó de cierta autonomía, al tiempo que los Reinos de Taifas de Sevilla, Córdoba y Toledo

se disputaban su posesión, cayendo finalmente en la órbita de este último. A principios del s. XII, con los almorávides, se convirtió en el núcleo islámico más importante de oposición al creciente poder territorial del Toledo cristiano.

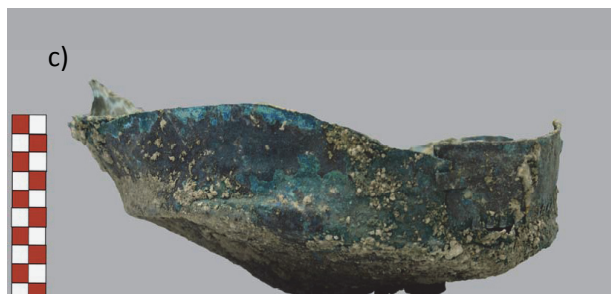
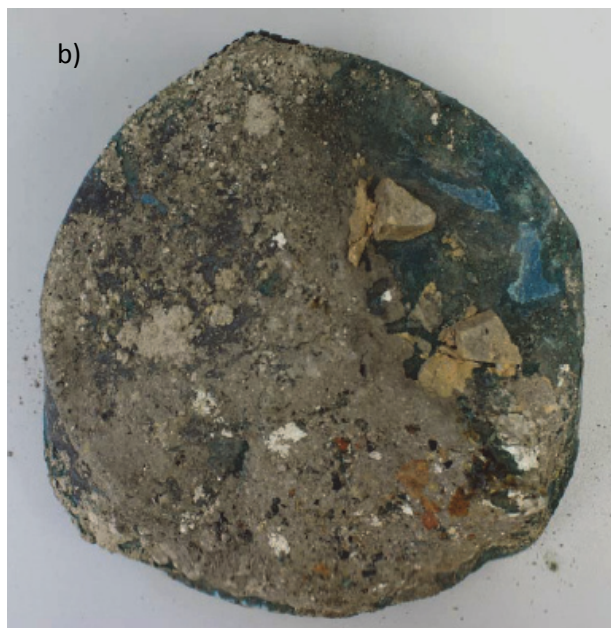
Alfonso VII la conquistó en 1147, haciendo de ella la plaza cristiana más avanzada de los cristianos frente al poder andalusí cordobés. No resultó la encomienda de la plaza dada a los templarios, la primera del Reino de Castilla, que deparó algunos objetos documentalmente nucleares como la hebilla de cinturón de un caballero del Temple restaurada por el SECYR (Barrio et al. 2008). Fue concedida por Sancho III a la Orden del Cister en 1158, dando lugar a la primera orden militar hispana, que adoptó el nombre propio del lugar Orden de Calatrava. Permaneció en manos del Reino de Castilla hasta que las tropas almohades la reconquistaron en 1195 con su victoria sobre Alfonso VIII en la cercana Alarcos. Este mismo rey la incorporó definitivamente dentro de las fronteras cristianas pocos días antes de la batalla de las Navas de Tolosa en 1212. A partir de mediados del siglo XIII, con la fundación de la actual Ciudad Real, comienza su decadencia y olvido. Lejos de la nueva frontera, perdió pronto en 1217 la sede y cabeza de la Orden a favor del castillo de Dueñas refortificado al efecto y rebautizado como Calatrava La Nueva. La antigua Qal'at Rabat sólo será un importante bien patrimonial cuando se inicia su recuperación arqueológica y se comienza la restauración de los importantes restos de sus estructuras de fábrica. El amplísimo y rico catálogo de su Patrimonio Metálico, del que forman parte este lote de fuentes de base cobre, es un exponente más de la importancia de esta ciudad andalusí y cristiana durante más de 500 años.

En un primer examen óptico visual hecho en el Laboratorio por la coloración del conjunto y de sus productos de corrosión verdosos, puedo determinarse que son unas piezas de aleación de base cobre, probablemente bronce. Su caracterización concreta hecho en diversas análisis, pero especialmente por técnicas IBA PIXE (CMAM-UAM, 2012), ha permitido reconocer con precisión la composición concreta de las fuentes dentro del amplio abanico de aleaciones de base cobre.

Conviene referirse al proceso de deterioro y las características de éste. Se reconoce una muy potente costra de productos de corrosión, combinados con numerosas tierras adheridas, así como restos de rocas de un tamaño mediano y manchas de coloración parda y blanca, interpretado como restos de cal y revocos. La pátina es irregular, estando en determinadas zonas bien conservada, protegida por las tierras, y en otras hay una capa de cloruros de cobre muy uniforme y espesa, que

han llegado a consumir y transformar áreas concretas de las piezas (Fig. 1: a,b,c).

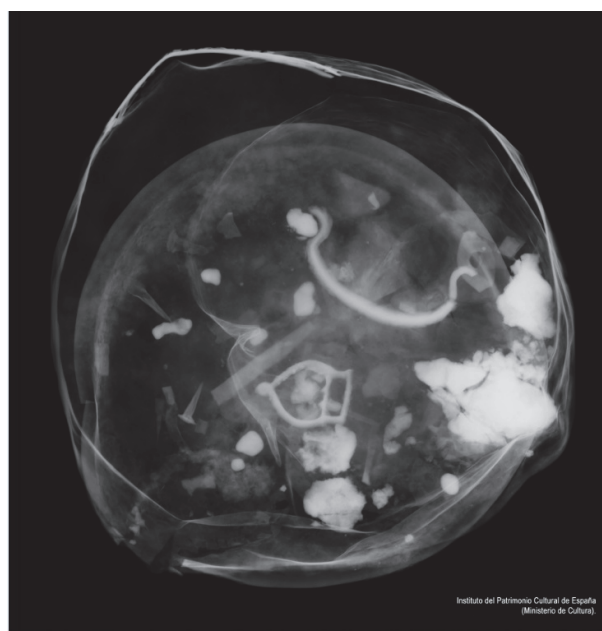
Figura 1. SECYR 306. Estado inicial del conjunto. (a) Vista superior de las fuentes? Apiladas. (b) Vista de la parte inferior. (c) Vista de perfil donde se aprecia de traumático abombamiento de los objetos.



A ello hay que añadir el aplastamiento y deformación de los objetos; la fuente de mayor tamaño y más externa está muy deformada.

El proceso de agregación y soldadura por los productos de corrosión ha sido consecuente del proceso de deterioro seguido por estas piezas arqueológicas enterradas; existen ejemplos suficientes en los yacimientos o necrópolis. Las zonas de contacto han actuado como potenciadoras de esta corrosión del cobre. El proceso de investigación arqueométrica ha sido muy amplio: Radiografía (IPCE), XRF, LIBS, (Giakoumaki, Melessanaki y Anglos, D. 2007) XRDP, PIXE (UAM). Antes de realizar cualquier tarea de restauración, se procedió a un examen mediante RX. Los datos de Radiografía son éstos: Núm. reg IPCE 30398/4. Parámetros de trabajo: 250 (kV) 2,5 (mA) 1 (Dfp, m) 10 (t, s). Al (chasis) Pb (0,15), Al (filtro). Como hemos anticipado, fue sorprendente localizar en su interior otras piezas metálicas ocultas: un asa de caldero o brasero, un remate de cinturón, un clavo, un astil de una punta de lanza, clavo, y otros elementos indeterminados (Figura 2).

Figura 2.- Imagen visible de RX donde se aprecian los otros objetos ocultos en el interior del paquete de fuentes soldadas por la corrosión.



Una valoración sintética de los análisis compositivos, principalmente de PIXE, nos lleva a determinar que son piezas hechas a partir de chapas algo distintas. El componente mayoritario en los tres objetos es el Cu, pero las aleaciones son diferentes. De este modo, el plato superior y el del fondo presentan una caracterización muy similar. Cu por encima del 95%, sin presencia alguna de Sn y con residuos por debajo del 0,5% en Pb, Zn, y As. Estamos pues ante piezas casi de cobre puro. En cuanto al objeto intermedio, la aleación de Cu presenta hasta un 6-7% de Zn, y Sn entre 2-4%, con residuos minoritarios también de As y Pb; estamos pues ante un latón estañado, lo que le hace más

resistente a la descincificación. Sin embargo, a pesar de la diferencia compositiva los tres objetos responden la misma técnica de factura. Las fuentes se realizaron por estiramiento de una lámina, más maleable y fácil de trabajar en el caso de dos de las fuentes; la composición registrada suele ser apta para el laminado, sin que se produzcan fisuras. Así mismo, la riqueza en Cu es muy positiva para la reducción potencioestática que proyectamos para la posible la descohesión de las tres piezas.

Ya desde un primer momento fuimos conscientes de la dificultad de conseguir separar las piezas, para poder tratarlas por la cara oculta en el bloque, identificar cada una de ellas con propiedad y estudiarlas con garantías. Su importancia patrimonial es destacable y sólo así podrían ser expuestas de manera individualizada (Fig. 3).

Figura 3.- Imagen macro de detalle de los productos de alteración que recubren las fuentes, especialmente obsérvese la presencia de cloruros de Cu.



Las primeras intervenciones realizadas en el SECYR con medios técnicos mecánicos han eliminado fácilmente la capa de tierras y restos del contenedor geológico del yacimiento. Se ha hecho necesario técnicas de espátula ultrasónica para retirar las concreciones más resistentes (Figura 4). De este modo, fue posible la recuperación de la pátina donde aún existía y en casos puntuales la estabilización de cloruros. No es posible obtener la separación de cada pieza por presión mecánica pues la dureza de la soldadura lo hace no operativo y el riesgo de fracturas es muy alto.

Figura 4.- Proceso de limpieza mecánica con técnica de espátula ultrasónica para retirar la costra externa de productos más resistentes.



Puntualmente se ha aplicado técnica Láser (SFR y LQS) (Figura 5) en la superficie, pero no hay posibilidad de hacerlo en las zonas ocultas, y con ellos contribuir a la desagregación de los objetos soldados. Con esta complementación de procedimientos se han obtenidos buenos resultados en la superficie externa retirando con éxito la costra superficial, pero al no ser accesibles las zonas de contacto el problema más importante de su intervención sigue estando, pues ni se han separado las piezas una a una, ni se han recuperado los objetos ocultos en su interior.

Figura 5.- Desarrollo del trabajo de intervención con láser en áreas de muestra de eficiencia.



En este estado de la situación, se han planteado dos propuestas de intervención, encaminadas a un único objetivo: desagregar el conjunto separando cada fuente, para a posteriori tratarles de manera particular.

I).- Desincrustración por inmersión en cubeta de ultrasonidos. Se puede aprovechar el impulso de la cavitación sumergiendo el bloque en medio líquido. No

es fácil conseguir la disolución de las especies minerales de la soldadura corrosiva (carbonatos y óxidos de cobre), todas muy insolubles a no ser en medio ácido, lo que no se puede pensar en usar ya que significaría salvo pérdida total de la pátina actualmente recuperada. Tampoco se solucionaría el problema del posible desprendimiento por efecto del choque ultrasónico de ciertas áreas que están completamente mineralizadas en cloruros, y por ello, muy frágiles. Estos compuestos con Cl presentes, la atacamita, nantokita y paratacamaita, son especies de Cu muy sensibles a la disgregación granular y a su consecuente disolución en medio líquido. Es un riesgo que no podemos asumir. Además, aunque las pruebas previas en algunos fragmentos desprendidos fuesen positivas, las dimensiones del conjunto necesitarían de una cubeta industrial, de la que no dispone el SECYR ni en otros laboratorios de la propia UAM.

II).- La segunda opción, propuesta que presentamos aquí, es la aplicación de técnicas electroquímicas de reducción con potenciostato de control. Esta es una propuesta posible y la que podría resolver el problema descrito.

Disponemos en la literatura científica y en los archivos patrimoniales de ejemplos con problemática bastante parecida (p.e. Plenderleith, 1967, Lám. A y B: 219-223; Hernández, 1980; González y Ruiz, 1986; Aldaz, et al. 1986; Mourey, 1987) en que estos procedimientos electroquímicos de reducción (sin ser potenciostática) han sido eficaces. Reducción de áreas muy cloruradas para que no se pierdan, reducción de productos carbonatados aglomerados con la corrosión del cobre que se transformarían y disolverían. Si entonces funcionó sin un control potenciostático hoy podemos hacerlo mucho mejor. Y obtener posiblemente un éxito en la intervención de otro modo imposible de lograr.

Para ello debemos evitar alguno de los mayores inconvenientes, como la pérdida de la pátina en las zonas recuperadas, buscando la solución menos agresiva para toda la superficie visible. Y así mismo, valorar los riesgos asumibles en la pérdida de pátina en las zonas ocultas, y hacerlo en función de los beneficios y logros a obtener.

En consecuencia, debemos articular un protocolo de trabajo certificado (PT) que al día de hoy el SECYR no tiene ya que no dispone de esta técnica operativa en los procesos de restauración de metales. Así se desarrollará este PT sobre el bloque de las piezas de Qa'lat Rabah:

1. Protección de todas las áreas visibles ya limpias. Recogiendo estos condicionantes de operatoria, la tarea más necesaria previa a la intervención electroquímica será de proteger toda la superficie visible que no se

desea reducir dejando todas las áreas de soldadura accesibles a la solución. Esto mismo se puede hacer con los focos clorurados. El protector superficial debe ser reversible; la opción más razonable es una resina acrílica en 4-8% en disolvente orgánico. En los años 70 se hizo con ceras naturales y parafina, protegiendo zonas en reserva como damasquinados de plata o cobre en piezas tan espléndidas como la falcata de Almedinilla del MAN (Pellicer, 1968; Nieto y Escalera, 1970).

2. Fase experimental. Resulta crucial obtener un resultado positivo. Para determinar y ajustar los parámetros operatorios previos se pueden probar las condiciones de reducción y el mV con pruebas directas sobre los tres fragmentos desprendidos de las piezas. Determinar tiempos y mV. Determinar la solución de electrolito y las condiciones de agresividad para el metal Cu (Figura 6).

Figura 6.- Fragmentos de restos del conjunto desprendidos útiles y necesarios para realizar las pruebas previas para limpieza de reducción electroquímica.



3. Proceder a la intervención directa. Determinar la selección y control del proceso con el potenciostato. Proceder de manera gradual al testado en cada tramo de aplicación sobre la posibilidad de desagregación de las fuentes por medios mecánicos sin que se produzca ruptura de la lámina de metal. Calibrar la capacidad consolidatoria por reducción de las áreas más cloruradas. Recuperar las piezas metálicas ocultas en el interior del bloque.

No se debe prolongar el proceso para evitar la pasivación por formación de una capa de cobre en superficie, de muy difícil eliminación a posteriori. Neutralización eficiente en baños de agua destilada.

4. Evaluar los resultados de la superficie. Validación de las condiciones estéticas de la superficie metálica mediante técnica de voltamperimetría en estado sólido

para certificar los cambios en naturaleza química de la superficie metálica de las muestras de estas piezas. Así mismo, preparar metalografía para evaluar la estructura de reducción consolidatoria en sección.

5. Completar el tratamiento. Si tal como creemos la aplicación de la reducción electrolítica resulta exitosa, se deberá proceder a terminar el proceso de restauración de las fuentes en las partes y caras liberadas, bajo los mismos criterios y con las mismas técnicas (mecánicas manuales, ultrasónicas y láser) que se usaron en la primera etapa del trabajo en el SECYR. Y así mismo, establecer un proceso de intervención para los objetos metálicos extraídos de entre las fuentes.

3.-CONCLUSIONES FINALES

El desarrollo de la propuesta de intervención presentada para las fuentes de cobre y latón de Qa'lat Rabah es una ocasión excelente para congraciarse estas nuevas técnicas electroquímicas de reducción potencioestática con el mundo de la restauración así como poner de manifiesto sus posibilidades, ventajas y riesgos en casos de intervención extraordinarios, como es el que aquí hemos analizado. Creemos que el resultado puede ser muy positivo; asumimos los riesgos conscientemente ya que será la única opción para desoldar el paquete y recuperar no sólo las tres fuentes, sino los objetos que ocultan en su interior (Figura 7).

Fig. 7.-Situación actual del lote SECYR 306 una vez realizada la limpieza exterior, pero en situación aún de bloque soldado por los productos de corrosión no accesibles desde el exterior.



Al día de hoy resulta muy complicado que un conservador de Museos acceda a un tratamiento electroquímico con piezas bajo su responsabilidad, aunque haya una aceptación teórica de la técnica en

actual formulación, definida por un exhaustivo control del proceso.

En este sentido, la reducción electroquímica con control potencioestático, con varios años de retraso en comparación puede ser una técnica muy útil con perspectivas de futuro para casos muy específicos de restauración como el aquí expuesto, así como para la protección y estabilización de los metales arqueológicos.

Para lograr el mejor resultado, previamente deberá hacerse una experimentación clínica sobre muestras reales de las mismas piezas, no con muestras patrón, pues la heterogeneidad de metales arqueológicos es difícilmente reproducible. De este modo se mitigan los errores en la aplicabilidad del procedimiento.

Todo el proceso debe completarse con el uso de una analítica multifocal, con técnicas complementarias, como nosotros hemos hecho en este caso. Es necesario antes de aplicar el PT caracterizar la naturaleza del metal, diagnosticar el deterioro y sus causas. Es imprescindible valorar a posteriori los cambios metalográficos derivados. También aquí la otra gran rama de la ciencia electroquímica aplicada puede ser muy valiosa, especialmente la caracterización de la superficie por voltamperometría del estado sólido antes y después de la reducción.

En definitiva, opinamos que en casos muy excepcionales, con problemáticas de corrosión como la descrita, en la actualidad se debe de valorar la elección de técnicas electroquímicas junto a otras técnicas de restauración que hagan posible la recuperación de la superficie original de las piezas. Es una lección que hemos aprendido en el SECYR trabajando en los últimos 10 años casi con prioridad en metales arqueológicos; el mejor resultado en proyectos complejos es combinación y complementación de técnicas manuales y de otras de vanguardia como el Láser o las propias de la electroquímica aplicada.

4. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha desarrollado dentro del Proyecto ARQUEOLÁSER “El Láser como técnica de innovación en la conservación-restauración del Patrimonio Arqueológico” (CEMU 003. UAM 2012-2014), y en él han participado Alessandro Zuchiatti (CMASM UAM), M^a Cruz Medina, Inmaculada Donate, Lucía Gutiérrez y Juan Pablo Cid (SECYR). Mostramos nuestro agradecimiento al Prf. Manuel Retuerce (UCM), director de las investigaciones arqueológicas en Calatrava la Vieja, así como a Miriam Bueso y Tomás Antelo (Área de Análisis Físicos, IPCE).

5.-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aldaz, A., T. España, V. Montiel, M. López-Segura, (1986) A simple tool for the electrolytic restoration of archaeological metallic objects with localized corrosion. *Studies in Conservation*, 31: 175-176.
- Barrio, J. (2010) La tecnología láser aplicada a los procesos de conservación y restauración de objetos metálicos arqueológicos. *Revista del Patrimonio Cultural de España*, 4: 79-97.
- Barrio, J. (2013) Principios de conservación de una tecnología de restauración innovadora en el Patrimonio Arqueológico. Aplicación en el Proyecto ARQUEOLÁSER. *Revista Ge-Conservación*, 4: 146-164.
- Barrio, J., F. Hermana, A.I. Pardo (1998) *Técnicas de Conservación de Materiales Arqueológicos de Hierro en los años 60 y problemas actuales de deterioro*. En: Actas del XII Congreso de Restauración y Conservación de Bienes Culturales, Alicante, 221-243.
- Barrio, J., M. Arroyo, M., J. Chamón, A. I. Pardo, A. Criado (2006) *Laser cleaning of archaeological metal object*. En: Heritage, Weathering and Conservation. London: Taylor & Francis Group, Vol II, 699-707.
- Barrio, J., J. Chamón, A.I. Pardo, M. Arroyo (2009) Electrochemical techniques applied to the conservation of archaeological metals from Spain: a historical review. *Journal Solid State Electrochemistry*, 13: 1767-1776.
- Barrio, J., J. Chamón, A.I. Pardo (2012) *Los tratamientos electroquímicos en la restauración y conservación de los metales arqueológicos en España: experiencias del pasado y perspectivas de futuro*. En: A. Doménech-Carbo, M.T. Doménech-Carbo, (eds.), Proceedings 1th European Conference on electrochemical methods applied to the conservation artworks (CEACA2008), Valencia 6-7 Noviembre, 2008, Servicio Publicaciones Universitat Politècnica de València, 83-114.
- Barrio, J., E. Cano, M. Arroyo, M., A.I. Pardo, J. Chamón, J. (2005) *Investigación sobre el proceso de estabilización y limpieza por reducción potencioestática de un plomo epigráfico romano*. En: II Congreso Internacional Conservación e Investigación. Grupo Español del International Institute for Conservation (GE-IIC), Barcelona, Noviembre, 2005: 133-140.
- Barrio, J., J. Chamón, E. Catalán, P. C. Gutiérrez, A. Climent, M. Arroyo, A. I. Pardo, M. Martínez (2008) *Restauración de una hebilla dorada procedente de la ciudad de Qalat Rabah (Ciudad Real)*. En: J. Barrio, Cano E. (eds.) Congreso de Restauración y Conservación de Patrimonio Metálico. Metalespaña 08 CENIM-CESIC, y UAM, Madrid, 226-231.
- Barrio, J., M.C. Medina, J.P. Cid, A.I. Pardo y M. Turégano, (2013a) *Possibilities of LASER conservation of metal objects from archaeological context*. Technoheritage: Int. Congress Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage, London: Taylor & Francis Group, 363-366.
- Barrio, J., M.C. Medina, A.I. Pardo, P.C. Gutiérrez, J.P. Cid, C. Escudero (2013b) *Conservation of archaeological metal objects with laser technology*. En: Brunnetto A. (ed.) Roma: Atti Aplar 4, 123-135.
- Bertholon, R. (2001) *Nettoyage et stabilisation de la corrosion par électrolyse. Le cas des canons provenant de fouilles sous-marines*. En: Volfovsky, C. (dir.) La conservation des métaux, CNRS Editions, Capítulo 5, 85-101.
- Bethencourt, M. (2011) *Evaluación del estado de conservación del patrimonio arqueológico subacuático mediante las velocidades y potenciales de corrosión. Protección con ánodos de sacrificio*. En: IV Congreso Latinoamericano de Conservación y Restauración de Metal, Madrid, 13- 17 septiembre, 2011, IPCE, 72-80.
- Bethencourt, M. L.C. Zambrano (2011) *Análisis de cloruros en la zona grafitizada de un cañón de hierro procedente del pecio Bucentaure (La Caleta, Cádiz) tratado mediante polarización catódica de baja intensidad*. En: IV Congreso Latinoamericano de Conservación y Restauración de Metal, Madrid, 13-17 septiembre 2011, IPCE, 256-271.
- Cano, E. (2011) *Applications of electrochemical techniques in the study of the corrosion, protection and restoratio of metallic cultural heritage*. En: Doménech-Carbó, M.T., Doménech-Carbó, A. (eds.), Proceedings of the 1st European Conference on Electrochemical methods applied to the conservation of artworks. Servicio de Publicaciones Universitat Politècnica de València, Valencia 6-7 noviembre, 2008, 61-82.
- Chamón, J., J. Barrio, M. Arroyo, A.I. Pardo, E. Catalán (2007) *Nd:YAG laser cleaning of heavily corroded archaeological iron objects and evaluation of its effects*. En: Congreso LACONA VII, Madrid, 297-302.
- Costa, V. (2005) *Application of electrochemical techniques to the characterisation of cultural artefacts*. En: art'05, 8th International Conference, Lecce, 15-19 Mayo, 2005, 1-5.

CMAM-UAM (2012) Informe SECYR 306. *Piezas arqueológicas para análisis IBA (Bronces)*. Realizado por prof. A. Zucchiatti (Director CMAM) e I. Donate (SECYR UAM). Inédito.

Díaz Martínez, S., E. García Alonso (2011) *Técnicas metodológicas aplicadas a la conservación-restauración del patrimonio metálico*. IPCE, Madrid: Ministerio de Cultura.

France-Lanord, A. (1965) *La conservation des antiquités métalliques*. Jarville: Centre de Recherches de l'Histoire de la Sidérurgie.

Giakoumaki, A. K. Melessanaki, D. Anglos (2007) Laser-induced breakdown Spectroscopy (LIBS) in archaeological science—applications and prospects. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387:749–760.

González, C., P. Ruíz (1986) *Tratamiento realizado para la conservación y restauración de ochenta y ocho piezas de plomo*. En: Actas de VI Congreso Nacional de Restauración de BBCC, Tarragona 29 Mayo- 1 Junio, 1986. Edición CD.

Guilminot, E., G. Baron, J-B. Memet, N. Huet, E. le Noc, E., J.P. Roze (2007) Electrolytic treatment of archeological marine chloride impregnated iron objects by remote control. *Metal 07*, 3: 38-43. Rijkmuseum Amsterdam.

Hernández Esteban, M. (1980) *Tratamiento y conservación de un tesoro de denarios ibéricos*. En: Actas del II Congreso de Conservación de Bienes Culturales, Teruel, 23-25 Junio, 1978, Comité Español del ICOM, 197-199.

Moreno, M.A., C. Dávila, (1994) *Estudio de antiguas intervenciones de restauración en los diferentes tipos de objetos, llevadas a cabo en el Museo Arqueológico Nacional desde su fundación. Evolución de los criterios y productos empleados*. En: Actas del X Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, Cuenca 29 septiembre- 2 octubre, 337-348.

Moreno, M.A., C. Dávila, (2009) *¿Qué aporta la documentación de las restauraciones antiguas de objetos metálicos a la conservación actual?* En: J. Barrio, E. Cano (eds.) , Metalespaña 08, Actas Congreso de Restauración y Conservación de Patrimonio Metálico. UAM 10- 12 de Abril de 2008, CENIM-CESIC, y UAM. Madrid, 253-269.

Mourey, W. (1987) *La conservation des antiquités métalliques. De la fouille au musée*. Draguignan: L.C.R.R.A.

Organ, R.M. (1968) *Design for Scientific Conservation of Antiquities*, London: IIC/ Butterworths.

Nieto, G., A. Escalera, (1970) Estudio y tratamiento de un falcata de Almedinilla. *Informes y Trabajos del Instituto de Conservación y Restauración de obras de Arte, Arqueología y Etnología*, 10: 5-30.

Pellicer, M. (1968) Tratamiento de materiales metálicos de la necrópolis del Hierro Céltico de Miraveche (Burgos). *Informes y Trabajos del Instituto de Conservación y Restauración de obras de Arte, Arqueología y Etnología*, 7: 25-41.

Plenderleith, H.J. (1956) *The conservation of Antiquities and Works of Art*. Londres: Oxford University Press.

Retuerce, M., M.A. Hervás (2004) *Excavaciones arqueológicas en Calatrava la Vieja. Planteamientos y principales resultados*. En: Investigaciones arqueológicas en Castilla-La Mancha. 1996-2002. Patrimonio Histórico-Arqueología. Castilla-La Mancha, Toledo, 18, 381-393

Roseberg, G.A. (1917) *Antiquités en fer et en bronze: leur transformation dans la terre contenant de l'acide carbonique et des chlorures et leur conservation*. Copenhagen.

Stambolov, T. (1967) *The corrosion and conservation of metallic Antiquities and Works of Art*. Amsterdam: Central Research Laboratory for Objects of Art and Science.



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
DE VALÈNCIA

VLC/
CAMPUS

mci
ArcheomLab

