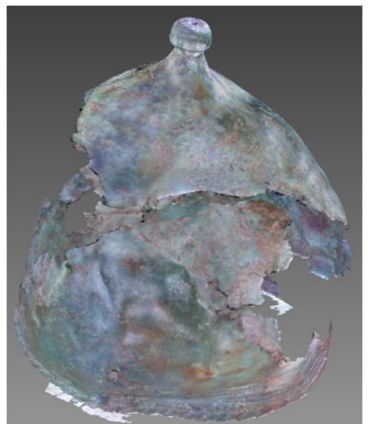
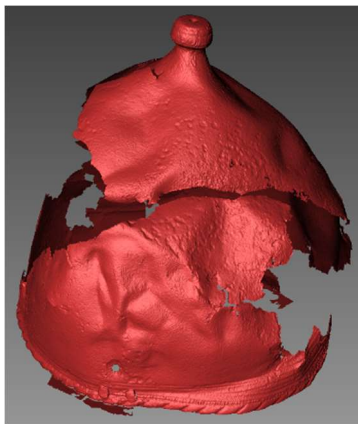




UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

**ESTUDIOS INTEGRADOS DE PROCESOS ANALÍTICOS Y
CONSERVATIVOS DE BRONCE ARQUEOLÓGICO.
APLICACIÓN A UN CASCO MONTEFORTINO Y
MATERIALES AFINES**



TESIS DOCTORAL

Isabel Martínez Lázaro

Directores: María Teresa Doménech Carbó
Antonio Doménech Carbó
Salvador Rovira Llorens

Valencia, Enero de 2016



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

**ESTUDIOS INTEGRADOS DE PROCESOS ANALÍTICOS Y
CONSERVATIVOS DE BRONCE ARQUEOLÓGICO.
APLICACIÓN A UN CASCO MONTEFORTINO Y
MATERIALES AFINES**

TESIS PRESENTADA POR: ISABEL MARTÍNEZ LÁZARO

**TESIS DIRIGIDA POR: MARÍA TERESA DOMÉNECH CARBÓ
ANTONIO DOMÉNECH CARBÓ
SALVADOR ROVIRA LLORENS**

Septiembre, 2015

*A PILAR, OLGA, DÁMARIS
Y PEDRO*

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias a la ayuda y generosidad que ha mostrado la gente que me ha ayudado en este proyecto y que sin duda, constituye la esencia de esta Tesis.

Mi más sincero agradecimiento a mis directores, la Dra. M^a Teresa Doménech Carbó, el Dr. Salvador Rovira Llorens y el Dr. Antonio Doménech Carbó, por su colaboración en los estudios analíticos de la tesis, por su disponibilidad incondicional, su estímulo y su afecto.

También he de agradecer al Dr. Vicente Amigó, profesor del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia, y su doctoranda Angélica Amigó la ayuda en esta investigación, paciencia y constante apoyo.

No quiero olvidar, aunque desgraciadamente ya no está entre nosotros, al Dr. Juan C. Asensi†, que fue mi profesor y el responsable de haber llevado a cabo esta Tesis Doctoral.

He de hacer extensivo mi agradecimiento al Dr. José Madrid, profesor del Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de UPV, por los estudios radiográficos; a Livio Ferrazza, Químico-Conservador, científico diplomado en la Universidad “La Sapienza” de Roma, por su colaboración en los estudios analíticos de MO y SEM/EDX realizados en IVC+R; al Dr. David Sanz Kirbis del Departamento de la Escuela Superior de Ingeniería del Diseño de la UPV, por su colaboración en el estudio del soporte expositivo; a Jorge Alcaide Marsal del Departamento de Proyectos de Ingeniería de la UP, a D. Antonio Carbonell Serna del Departamento de Ingeniería Inversa y Prototipado de la empresa 2NAND, por los trabajos y colaboración.

Mi más sincera gratitud al Director D. José Jesús Director de y la Arqueóloga Municipal D^a Asunción Martínez Valle, del Museo Arqueológico de Requena, por su paciencia, ayuda y sobre todo por haber depositado su confianza en mí, para realizar el estudio e intervención de una pieza tan singular de su colección, como es el Casco de Requena.

Quiero agradecer muy especialmente al Dr. Alberto J. Lorrio profesor del Departamento de Prehistoria de la Universidad de Alicante y Dra. Mazzoli (profesora del) Römisch-GermanischeZentralmuseum - ForschungsinstitutfürArchäologie (RGZM) de Mainz, por su valiosa y estimada colaboración al estudio tipo-cronológico del Casco.

Asimismo mi más sincero agradecimiento al Dr. Joaquín Barrio de la Universidad Autónoma de Madrid, al Dr. Emilio Cano del CENIM, y Dr. Fernando Quesada por aportarme información que ha sido de gran ayuda para mi trabajo, y también a D. Carmelo Fernández, Conservador-Restaurador del Museo Arqueológico de Palencia, por la información y ayuda profesional. No debo olvidar mencionar la ayuda y apoyo del Dr. Pere Guillem y Dr. Rafael Martínez Valle, Pilar Iborra, Sofía, Emilio, Antonio, Betlem, Llanos, Victoria, Teresa, María, Alba y Carlos García por ayudarme en los temas informáticos.

Y quiero agradecer muy especialmente el gran cariño y paciencia de mi familia, Pilar, Olga, Dámaris y Pedro, porque sin ellos no hubiera podido concluir este Proyecto.

Resumen

Se desarrolla una metodología integrada que atiende a los estudios arqueométricos previos, el diseño y ejecución de tratamientos conservativos y preventivos, así como el diseño del soporte expositivo de un Casco Montefortino conservado en el Museo de Requena (Valencia). Se trata de un casco de bronce de en torno a la mitad del siglo III a.C., procedente de un contexto arqueológico terrestre y que presentaba un proceso de degradación avanzado a causa de la corrosión cíclica producida por los cloruros cuprosos conocida como “enfermedad del bronce”, habiéndose detectado una corrosión intergranular avanzada con ataques profundos de nantokita y minerales del grupo de la atacamita dando lugar, como consecuencia, a una fragilidad estructural importante. Tanto la singularidad de la pieza en cuanto a su valor histórico y documental, como el interés derivado de sus problemas de deterioro mecánico y químico, se han abordado desde una perspectiva interdisciplinar en torno a tres ámbitos específicos: i) el estudio arqueométrico, centrado en la caracterización de los deterioros físico-químicos y estructurales mediante técnicas radiográficas y analíticas, incorporando Microscopía Óptica (MO), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM/EDX), Espectrometría por Fluorescencia de rayos X y Voltamperometría de Micropartículas (VMP); ii) el estudio estructural mediante técnicas de modelización digital sobre la resistencia mecánica del casco; iii) la aplicación de tratamientos conservativos de decloruración química acompañados del estudio de sistemas expositivos incluyendo el diseño de un soporte específico. Se ha procedido igualmente a un seguimiento de la pieza en exposición mediante control climático y examen analítico tras siete años de exposición, evidenciando

que el Casco continúa manteniendo unos niveles de estabilidad físico-químicos y estructurales aceptables.

Resum

Es presenta una metodologia integrada atenent als estudis arqueomètrics previs, el disseny i realització de tractaments conservatius i preventius així com el disseny d'un suport expositiu d'un Casc Montefortí conservat al Museu de Requena (València). Es tracta d'un casc de bronze datat al voltant de la meitat del segle III a.C., provinent d'un context arqueològic terrestre i que mostrava un procés de degradació avançat a causa de la corrosió cíclica produïda pels clorurs cuprosos coneguda com "malaltia del bronze", havent-se detectat una corrosió inter-granular avançada amb atacs profunds de nantokita i minerals del grup de l'atacamita donant lloc, com a conseqüència, a una fragilitat estructural important. Tant la singularitat de la peça en quant al seu valor històric i documental, com l'interès derivat dels seus problemes de deteriorament mecànic i químic, se han abordat des d'una perspectiva inter-disciplinària al voltant de tres àmbits específics: i) l'estudi arqueomètric, centrat en la caracterització dels deterioraments físic-químics i estructurals mitjançant tècniques radiogràfiques i analítiques, tot i incorporant Microscòpia Òptica (MO), Microscòpia Electrònica de Escombrat (SEM/EDX), Espectrometria per Fluorescència de raigs X i Voltamperometria de Micropartícules (VMP); ii) l'estudi estructural mitjançant tècniques de modelització digital sobre la resistència mecànica del casc; iii) l'aplicació de tractaments conservatius de de-cloruració química acompanyats de l'estudi de sistemes expositius incloent el disseny d'un suport específic. S'ha procedit igualment a un seguiment de la peça en exposició mitjançant control climàtic i examen analític rere set anys de exposició, evidenciant que el Casc continua mantenint uns nivells d'estabilitat físico-química i estructural acceptables.

Abstract

An integrated methodology incorporating preliminary archaeometric studies, design and performance of conservative and preventive treatments, as well as the design of an expositive support for a Montefortino helmet conserved at the Museum of Requena (Valencia, Spain), is presented. It was a bronze helmet dated back at the 3rd century B.C., providing from a terrestrial archaeological context showing intense degradation caused by cyclic corrosion associated to cuprous chlorides known as “bronze disease”. The object showed advanced intergranular corrosion with deep attack of nantokite and minerals of the atacamite family, giving rise to an important structural fragility.

The singularity of the object either in regard to its historic and documental value as well as in regard to its problems of mechanical and physico-chemical deterioration, have been faced from an interdisciplinary perspective around three specific aspects: i) the archaeometric study, focused on the characterization of the mechanical and physico-chemical deterioration using radiographic and analytic techniques, mainly, Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM/EDX), X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF) and Volammetry of Microparticles (VMP); ii) structural study on the mechanical resistance of the helmet using digital modeling techniques; iii) application of chemical dechloruration conservative treatments accompanied by the study of expositive systems, including the design of a specific support. The monitoring of the conservation state of the object was carried out by means of climatic control and analytical examination after seven years of Museum exposition, showing that the helmet still

maintains an acceptable level of mechanical and physico-chemical stability.

ÍNDICE

Agradecimientos	V
Resumen.....	VII
Resum.....	IX
Abstract.....	XI
Índice	XIII
1. Introducción.....	3
1.1. Contexto del estudio.....	5
1.2. Planteamiento del problema	6
2. Objetivos generales y específicos	11
3. Antecedentes	17
3.1. El bronce arqueológico.....	17
3.1.1. Generalidades	17
3.1.2. La técnica de trabajo.....	19
3.2. Causas de alteración del bronce arqueológico	21
3.2.1. Generalidades	21
3.2.2. La corrosión: principios básicos.....	22
3.2.3. Morfología de la corrosión	26
3.2.4. Productos de corrosión	31
3.2.5. Pátina	35
3.3. La conservación de objetos de bronce arqueológico.....	38
3.3.1. Generalidades	38
3.3.2. Deontología de la conservación-restauración.....	39
3.3.3. Aspectos históricos.....	43
3.3.4. Examen científico.....	46

3.4. Conservación-restauración	52
3.4.1. Generalidades	52
3.4.2. La intervención in situ	53
3.4.3. La limpieza	54
3.4.4. La estabilización del bronce	61
3.4.5. Inhibición y películas protectoras.....	66
3.5. Conservación preventiva	68
3.5.1. Generalidades	68
3.5.2 La prevención en los metales arqueológicos	71
4. Planificación de la investigación	75
5 Estudio de los contenidos formales y tipo-cronológicos.....	81
5.1. Circunstancias del hallazgo	81
5.2. Morfología, constitución y dimensiones	82
5.3. Caracterización tipo-cronológica	87
5.4. Mapeado del estado inicial del Casco	90
6. Estudio arqueométrico.....	95
6.1. Análisis radiográfico	95
6.1.1. Generalidades	95
6.1.2. Aplicación de la técnica de Radiografía directa sobre una placa de emulsión convencional.....	96
6.1.3. Aplicación de la técnica de Radiografía Digitalizada.....	98
6.1.4. Aplicación de la técnica de Tomografía Axial Computerizada.....	100
6.1.5. Resultados preliminares.....	101

6.2. Análisis físico-químico	103
6.2.1. Generalidades	103
6.2.2. Examen preliminar y toma de muestras	104
6.2.3 Composición elemental de la fase metálica.....	107
6.2.3.1. Análisis mediante SEM/EDX.....	107
6.2.3.2. Espectrometría por fluorescencia de rayos X.....	109
6.2.4. Composición elemental de las capas de Corrosión.....	110
6.2.4.1. Análisis MO y SEM/EDX.....	110
6.2.5. Análisis metalográfico.....	116
6.2.6. Voltamperometría de estado sólido	123
7. Estudio de resistencia mecánica y del soporte expositivo	139
7.1. Generalidades	139
7.2. Metrología	140
7.3. Análisis por elementos finitos	142
7.4. Diseño del soporte expositivo	149
7.4.1. Características generales	149
7.4.2. Selección del material.....	151
7.4.3. Diseño del soporte expositivo	152
7.4.4. Diseño de la base y anclaje del soporte	156
7.4.5. Consideraciones finales.....	156
8. Diagnóstico-Estado de conservación.....	161
9. Intervención	169
9.1. Criterios aplicados a la intervención	169

9.2. Tratamientos de conservación-restauración	172
9.2.1. Planteamiento de la intervención.....	174
9.2.2. Fases del tratamiento	174
9.2.2.1. Tratamientos de limpieza.....	175
9.2.2.2. Estabilización del bronce.....	181
9.2.2.3. Tratamiento inhididorde la corrosión	189
9.2.2.4. Consolidación y refuerzo.....	191
9.2.2.5. Protección final.....	192
10. Conservación Preventiva	197
10.1. Introducción	197
10.2. El entorno expositivo.....	199
10.2.1. El Edificio.....	199
10.2.2. La sala.	200
10.2.3. La vitrina	202
10.2.4. El soporte.....	203
10.2.5. Control climático	206
10.3 Seguimiento del estado de conservación del Casco de Requena.....	208
10.3.1. Variaciones de temperatura y humedaddurante el período2009-2014.....	208
10.3.2. Estabilidad físico-química	212
10.3.3. Valoración delestado de conservación	213
10.4. Digitalización del Casco de Requena parael registro documental y proyecto divulgativo	216
11. Conclusiones	221

12 Referencias bibliográficas.....	229
13 Publicaciones relacionadas con la tesis	259
ANEXO 1. Técnicas experimentales	267
ANEXO 2. Proceso de digitalización 3D de un casco ibero	
Montefortino	273

1 INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Esta tesis trata sobre la conservación y preservación de bronce arqueológico, mediante la aplicación de una metodología que integra la investigación sobre los fenómenos corrosivos, como la principal causa de alteración, y la aplicación de sistemas curativos y preventivos enfocados a su estabilización. El estudio se plantea sobre un Casco de bronce tipo Montefortino actualmente expuesto en el Museo de Requena (Valencia). A través de esta singular pieza se ha trazado la metodología que se refleja en este trabajo con el fin de obtener la mayor documentación posible sobre la misma y establecer los sistemas conservativos más adecuados a la peculiaridad de la pieza. Este tipo de objetos forma parte del conjunto de bienes culturales que, aunque en materia conservativa no se pueden sustraer de la problemática que rige cualquier obra de arte, como son los valores estéticos, su carácter documental como únicos vestigios de culturas ancestrales le confiere un significado más amplio y más complejo en cuanto a procedimientos conservativos. En este sentido, la colaboración de las ciencias experimentales y tecnologías avanzadas han aportado, desde el pasado siglo, nuevas perspectivas en este ámbito (Gilbeg, 1887; Plenderleith, 1967; Nieto, 1970; Hours, 1980; Matteini y Moles, 2001) incorporando, como establecen las normas y cartas internacionales, una serie de principios deontológicos a cumplir en las intervenciones conservativas, restaurativas y preventivas.

Uno de los aspectos más relevantes que aporta el estudio de los objetos metálicos arqueológicos es la información sobre el desarrollo de las actividades metalúrgicas, tecnológicas y artesanales y su incidencia en la

evolución social y económica de las sociedades prehistóricas. El conocimiento y comprensión de la tecnología de estos colectivos humanos, a través de la investigación de la cultura material, es una de las cuestiones que aborda la arqueometría como actividad científica basada en la actuación interdisciplinar, en particular de las ciencias de los materiales, para obtener datos adicionales al estudio arqueológico e histórico (Rovira, 2005; Barrio et al., 2007; Sandu et al., 2008).

Más allá de estos aspectos, la incorporación de la arqueometría al ámbito de la conservación-restauración ha contribuido a la aplicación sistemática de técnicas de análisis para conocer tanto la composición del metal como las alteraciones producidas por los productos de corrosión a través del estudio de su morfología, estructura, distribución, etc. Estas aportaciones son fundamentales para establecer los criterios y estrategias de su conservación mediante el estudio del comportamiento y evolución de los materiales a corto, medio y largo plazo, abarcando temas transversales como la conservación preventiva de los bienes culturales, tanto en condiciones de almacenamiento, como en el cuidado y preservación de las colecciones museísticas.

1.1. CONTEXTO DE ESTUDIO

El presente estudio, que se articula sobre el Casco de bronce del siglo III a.C., propiedad del Museo de Requena, se desarrolla desde un planteamiento interdisciplinar entre el campo de las ciencias experimentales, el ámbito de la conservación-restauración y la disciplina arqueológica, aplicando la metodología que desde mediados del siglo XX rige en la conservación actual. La investigación, parte de un proyecto para la puesta en valor y exhibición museística de la pieza, a la que se realizan, hace más de una década, unos estudios preliminares para proceder a la intervención conservativa. Por razones organizativas, ésta se paraliza y, transcurrido un tiempo y salvados algunos escollos, el Museo amplía las salas de arqueología con la intención de incluirlo en la exposición permanente de las salas de material arqueológico, retomándose el proyecto inicial sobre su intervención conservativa. En este punto la doctoranda propone tanto al Director del Museo¹, como a la Arqueóloga² Municipal ampliar la investigación que años atrás se iniciara, estableciendo en ese momento una metodología para el estudio integral del casco.

¹ D. José Jesús María

² D^a Asunción Martínez Valle

1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La causa principal de los deterioros que presentan en general los objetos de bronce arqueológico se debe a los procesos de corrosión cíclica desarrollados durante el periodo de enterramiento (Berducou, 1990), suponiendo un problema crucial para su preservación. La situación en la que se encontraba el Casco sugiere que, además de la reactivación de la corrosión como consecuencia de su exhumación (Dowman, 1970; Delcroix y Tortel, 1973; Plenderleth, 1967), se produce un empeoramiento a nivel físico-químico y estructural durante el tiempo que estuvo almacenado en las instalaciones del Museo a la espera de su restauración (Guichen, 1984). El peligro que supone una política conservativa inadecuada, para los materiales metálicos, tanto en salas como durante su almacenamiento, conduce a que las piezas puedan llegar a un estado de completa mineralización (Jedrzejewska, 1961). El Casco de Requena además, como ocurre con otros muchos casos, procede de un hallazgo fortuito, lo que supone una total desinformación acerca de los avatares que le llevaron a su actual nivel de deterioro físico-químico y estructural. Todo indica que, tal como se hallaba la pieza cuando se procedió a los estudios preliminares, no se le había aplicado medida alguna, ni en el momento de hallazgo, por supuesto, ni en las dependencias de Museo, permaneciendo 14 años depositado en uno de los estantes o armarios del almacén.

Por este motivo, el enfoque del proceso de conservación del objeto se planteó como investigación con el fin de proporcionar una visión integrada de los diferentes aspectos involucrados en la preservación museística de la pieza. De acuerdo con este planteamiento, el estudio

recogido en esta tesis, que se plantea desde el campo de la conservación, se articula en torno a los tres grandes ámbitos antes mencionados:

- los estudios histórico-tipológicos
- los estudios analíticos relativos a:
 - a) la caracterización morfológica, textural y colorimétrica de la pieza
 - b) La caracterización de la composición química del material constitutivo del bronce y de sus productos de alteración
- los tratamientos conservativos, orientados a la estabilización de la pieza. En este ámbito se incluyen el estudio para la preservación de los valores estéticos e históricos en el entorno expositivo, incluyendo el estudio de los factores de prevención.

Pese a su vocación de investigación generalizable en el contexto de la ciencia de la conservación, es preciso señalar que el presente estudio se ha realizado sobre un objeto arqueológico concreto, obviamente con características particulares tanto en lo relativo a su origen, composición y procesos de alteración como en su hallazgo, almacenamiento y conservación. Es evidente, sin embargo, que existe una amplia variedad de casos posibles en el estudio arqueométrico y conservativo de objetos metálicos. La generalización de las conclusiones de este estudio, por tanto, debe hacerse con las debidas precauciones.

2 OBJETIVOS

2. OBJETIVOS GENERALES Y ESPECÍFICOS

Este estudio, aunque se aborda desde el ámbito de la conservación, se plantea desde una óptica interdisciplinar que incluye tres grandes objetivos que a su vez corresponderían a tres fases sucesivas en su desarrollo operativo: el estudio histórico y tipológico del Casco, esencial para obtener una ‘lectura’ arqueológica del mismo que guíe su eventual restauración; el estudio analítico de las alteraciones estructurales y físico-químicas del mismo, con especial atención a la corrosión, fundamental para determinar el tipo y nivel de deterioro que presentan las piezas, y las intervenciones conservativa y preventiva. Como objetivos generales se plantean:

I: Establecer las características históricas y tipológicas del Casco y documentar su adscripción a un determinado momento histórico que proporcionen los criterios para una lectura en clave cultural de la pieza arqueológica.

II: Determinar las características texturales y composicionales de las piezas objeto de estudio y de la estructura, distribución espacial y composición de sus productos de corrosión.

Dentro de este objetivo general se plantean como objetivos específicos:

- Estudio morfológico de la superficie del objeto por microscopía óptica (MO)
- Determinación de la composición química mediante la técnica de espectrografía por fluorescencia de rayos X (RX)

- Caracterización química de los productos de corrosión mediante técnicas voltamperométricas y de microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX).
- Determinación del estado microestructural mediante el estudio metalográfico.

III: Establecer los criterios y métodos básicos para llevar a cabo los tratamientos conservativos mediante limpieza y eliminación de la corrosión y consolidación, estabilización y protección operativas de la pieza.

IV: Establecer los criterios y métodos básicos para llevar a cabo la conservación preventiva:

Como objetivos específicos se plantea:

- Realización del estudio dimensional del casco y la posterior representación computerizada de su estructura tridimensional con el fin de determinar las repercusiones del deterioro mecánico-físico-químico en su morfología.
- Diseño y producción de un soporte expositivo destinado específicamente para su exposición.

V: Llevar a cabo la intervención conservativa aplicando:

- Tratamiento de limpieza
- Tratamiento de estabilización
- Tratamiento de consolidación
- Protección y consolidación final

VI: Realizar un seguimiento y evaluación de los resultados de la intervención conservativa:

- Llevar a cabo un control de los factores ambientales en el marco expositivo del museo
- Proceder a revisiones periódicas de la pieza mediante examen visual y eventualmente técnicas analíticas para proceder a una evaluación de su estado de conservación.

3 ANTECEDENTES

3. ANTECEDENTES

3.1. EL BRONCE ARQUEOLÓGICO

3.1.1. Generalidades

Los primeros vestigios de metal conocidos datan del Calcolítico y corresponden a pequeñas cuentas de collar y objetos de carácter instrumental, como punzones y pequeños anzuelos de cobre, que aparecen en Çayönü Tepesi en la península de Anatolia, y se remontan a finales del VIII milenio a.C. (Montero y Rovira, 2010). Este metal fue uno de los primeros, junto al oro y la plata, utilizados por el hombre en la prehistoria.

Su descubrimiento fue, posiblemente, de forma casual y progresivamente se incorpora, por su fácil elaboración, al uso de pequeños utensilios ornamentales. Tras una primera etapa en que se usó el cobre nativo, se dio paso a la primera técnica metalúrgica conocida, en la que se obtenía el cobre metálico mediante la fusión y refinamiento a partir de minerales como óxidos, carbonatos, sulfuros, etc. A pesar del salto cualitativo que esto representaba, el metal así obtenido era demasiado blando para la fabricación de herramientas y armamento. La necesidad de contar con un material más resistente y el conocimiento de las propiedades y elaboración de los metales dio paso a la aleación¹ del cobre con otros

¹ Una aleación es una mezcla de dos o más metales obteniendo como resultado un material con distintas propiedades a las de los metales que la integran, en función, entre otros factores, de los porcentajes en que se encuentren mezclados. En las aleaciones de base cobre, éste es el elemento mayoritario de la composición, junto con otros elementos que, en un porcentaje mayor del 1% en peso, constituyen la aleación. En el caso del

metales, proporcionando un material de mejores prestaciones mecánicas, como ocurrió con los cobres arsenicales. El arsénico, al igual que ocurrió posteriormente con el estaño, aportaba cualidades de dureza y tenacidad a la aleación, aunque esa mejora era apreciable únicamente cuando el nuevo elemento en la aleación superaba el 3-4% (Rovira, 2004).

Más tarde se desarrolló la metalurgia del bronce obtenida por aleación del cobre con el estaño, consiguiendo un material más resistente y apropiado para el trabajo mecánico. Su uso se remonta del IV al III milenio a.C. en la zona de Mesopotamia (Tylecote, 1992; Selwyn, 2004). Esta aleación fue sustituyendo al cobre, utilizándose de forma más generalizada en objetos ornamentales, mobiliario, armamento (en el que ocupará un lugar importante la fabricación de espadas, puntas de lanza, yelmos, puñales, etc.) y herramientas, hasta la aparición de la metalurgia del hierro que reemplazó al bronce en la fabricación de armas y herramientas, desplazando su uso a objetos de adorno y mobiliario doméstico.

cobre con el estaño (Cu-Sn), la aleación resultante se denomina bronce y el porcentaje de estaño (Sn) deberá ser mayor del 1%.

En la composición de las aleaciones, aparecen diversos elementos en porcentajes inferiores al 1% que se consideran elementos minoritarios y se denominan impurezas del metal. El origen de estos elementos se encuentra en las materias primas, es decir, los minerales, que se utilizan en la aleación y la suma de los porcentajes de todos los elementos minoritarios no puede superar el 2% de la composición. En las sociedades primitivas, las aleaciones en principio, pudieron ser naturales o fortuitas, como consecuencia directa de la materia prima utilizada, donde no había una intencionalidad, ni todavía conocimiento tecnológico. Con el desarrollo de las técnicas metalúrgicas se puede hablar de aleaciones deliberadas (Montero 2010).

El porcentaje de estaño en los bronce determina sus propiedades. Los bronce cuya composición se sitúa dentro del rango 8-12% de Sn son los más aconsejables en cuanto a resistencia y manufactura (Montero, 2010). Posteriormente, la incorporación del plomo a esta aleación permitió un bronce conocido como bronce plomado, que modificó las propiedades del bronce binario Cu-Sn. Debido a su baja solubilidad, el plomo forma segregados restando dureza en los trabajos mecánicos a cambio de conseguir beneficios en las técnicas de fundición. Con la aparición del bronce plomado se consiguió una aleación con mayor fluidez y un punto de fusión más bajo. Esta aleación aparece en Europa hacia el Bronce Medio y se da en la Península Ibérica a finales del Bronce Final (Montero, 2010).

3.1.2. La técnica de trabajo

Los análisis de objetos de bronce demuestran que antes de desarrollarse la técnica de la fusión de los metales, ya se conocía la forja, existiendo evidencias del empleo de la forja en frío mediante martillado desde épocas remotas (Rovira, 2004). Esta técnica permitía trabajar el cobre nativo únicamente por golpeo, aprovechando su elevada maleabilidad y ductilidad, para producir láminas. Con esta técnica se compactaba y endurecía el metal con lo que se mejoraba sus propiedades. El estudio de los objetos más antiguos (Rovira, 2004) ha demostrado que el hombre, en los albores de la historia, antes de desarrollar la técnica de fundición para producir objetos por colado en un molde, utilizó el calor de forma muy rudimentaria (posiblemente mediante huecos en el suelo, donde introduciría el metal entre brasas).

Seguramente fuera la experiencia, más que la casualidad, la que le abrió un campo lleno de posibilidades ante el descubrimiento de las ventajas que ofrecía el aumento de la temperatura en las propiedades del metal. Era un sistema de manufactura que favorecía el trabajo y permitía la obtención de materiales de mayor dureza y resistencia, frente al trabajo de golpeo sin tratamiento previo. El aporte de calor en el proceso de trabajo restaba acritud y fragilidad al material, favoreciendo el deformado y posterior conformado mediante martillado. En el tratamiento de forja, el proceso de martillado en frío provoca cambios en la microestructura cristalina, deformando y rompiendo los cristales haciendo un material duro pero quebradizo. Con el recocido se reordena la estructura cristalina y se gana homogeneidad y maleabilidad para ser conformado (Rovira, 2004; Montero, 2010). En estos procesos la velocidad de enfriamiento determina el tamaño de los cristales de manera que un enfriamiento lento genera cristales de mayor tamaño, de composición homogénea y mayor capacidad para la deformación sin romperse. Un enfriamiento rápido, genera cristales más pequeños, obteniéndose un metal más duro y resistente pero más frágil (Rovira, 2004; Montero, 2010). La combinación de los tratamientos de forja y recocido en los metales permite realizar cambios morfológicos en las piezas partiendo de su forma original. Estas operaciones pueden realizarse sucesivamente hasta conseguir el producto final².

² Según Rovira, las cadenas operativas seguidas en un objeto son: Fundición (F): el objeto después de desmoldado no recibía ningún tratamiento mecánico o que afectara a su microestructura. Fundición seguida de forja en frío (F+FF): después del desmolde se martillea en frío, bien toda la pieza, o ciertas zonas. Fundición seguida de recocido (F+R): tras la obtención de la pieza se sometía a la acción del calor para homogeneizar la microestructura

3.2. CAUSAS DE ALTERACION DEL BRONCE ARQUEOLÓGICO

3.2.1. Generalidades

Los bronce arqueológicos sufren cambios provocados por la corrosión que transforman el metal en compuestos minerales como óxidos, sulfatos, carbonatos, etc. Estas transformaciones se deben a causas exógenas y endógenas. Entre las primeras podemos citar el contacto con los suelos arqueológicos, la atmósfera o la inmersión en mares o acuíferos continentales. En el caso de los suelos, éstos actúan como una “pila imperfecta” al estar en contacto con el metal (Pifferetti, 2001) cuyas propiedades dependen de su composición, pH, humedad, porosidad, granulometría, capilaridad, higroscopicidad, presencia de oxígeno, etc. Las causas endógenas son las que se refieren a las características de la aleación, los procesos metalúrgicos, la manufactura, etc. (MacLeod y Pennec, 1990). Por lo tanto, los procesos de deterioro y envejecimiento dependen tanto de las características del medio, como de la propia naturaleza de la aleación (Geilmann, 1956; Tylecote, 1979; Stambolov, 1985).

sin aplicar tratamiento mecánico deformante. Fundición seguida de forja en frío y recocido: (F+FF+R). Fundición seguida de recocido y de forja en frío: (F+R+FF) y fundición seguida de forja en frío, de recocido y de nueva forja en frío (F+FF+R+FF): que sería la cadena más completa, aunque estos procesos se pueden alargar en sucesivas etapas difíciles de determinar en los estudios metalográficos. (Rovira 2004).

3.2.2. La corrosión: principios básicos

Según define H. Uhlig “la corrosión es el ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica con su medio ambiente” (Uhlig, 1979). Es un proceso natural por el que el metal pasa del estado elemental al combinado, dando lugar a compuestos termodinámicamente más estables. Se puede considerar pues como un fenómeno contrario a la metalurgia extractiva.

La corrosión es debida a mecanismos químicos o electroquímicos. Los procesos de corrosión química o “seca” son los que no requieren de la presencia de un electrolito y pueden darse en presencia de altas temperaturas y de gases reactivos, como el oxígeno, óxido de azufre y nitrógeno, etc. En el caso de objetos arqueológicos, este tipo de corrosión se puede dar en artefactos que proceden de cremaciones y que han sufrido la oxidación en el fuego, antes de ser depositados en tierra, soportando miles de años su exposición en enterramientos (Gullman, 1991).

Para describir la corrosión electroquímica o galvánica debemos recordar que cuando dos metales que tienen reactividades diferentes entran en contacto a través de una solución conductora iónica (electrolito) y se conectan eléctricamente entre sí, a través de un conductor metálico externo, se produce un flujo de electrones del metal más activo o anódico hacia el metal más noble o catódico. Esto trae como consecuencia que el metal más activo o ánodo se disuelva, es decir, se corroa. A la actividad electroquímica de esta naturaleza se le conoce como acción galvánica y constituye también el principio de las llamadas “pilas secas”. En estos

sistemas también se establece la formación de un par galvánico, una diferencia de potencial producida por la presencia de dos fases diferentes y un electrolito entre ambas fases. Los procesos de corrosión ocurren a niveles microscópicos, en donde los pares galvánicos son sistemas locales en los que el conductor eléctrico externo, necesario en la constitución de una pila de corrosión, es la misma estructura metálica que se corroe.

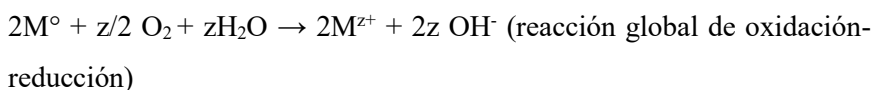
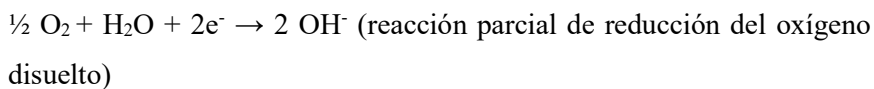
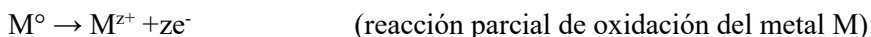
El electrolito lo constituirá la humedad que existe en la atmósfera, que forma películas muy finas y casi imperceptibles sobre la superficie metálica. Esta película de agua acumulará y concentrará elementos de impurezas que están presentes en el medio, como oxígeno, sulfuros, cloruros, etc. dando como resultado una solución muy conductora y específicamente agresiva.

La corrosión se produce a nivel de microceldas; millones de ellas están distribuidas a lo largo y lo ancho de la pieza metálica. El mecanismo heterogéneo de la corrosión tiende a fijar las reacciones anódicas y catódicas en sitios definidos de la superficie metálica. Las heterogeneidades dentro de esta fase metálica favorecen la formación de células galvánicas y pueden ser de distinta naturaleza, como diferentes fases metalúrgicas de una aleación, la presencia de impurezas, una distribución no uniforme de esfuerzos en el metal, el ordenamiento atómico y/o los espaciamientos en las redes cristalinas, etc.

La corrosión electroquímica ocurre, por tanto, cuando la superficie heterogénea de un metal entra en contacto con un electrolito, formando micro y macropilas de corrosión en las distintas partes del metal. Estas pilas electrolíticas originan una migración electrónica local con la

existencia de un flujo de electrones a través del metal entre la zona en donde se produce la oxidación del metal –reacción parcial anódica- y la zona de reducción de un agente oxidante –reacción parcial catódica-, que típicamente es el oxígeno (Uhlig, 1979; Selwyn, 2004). En general, cuanto mayor sea la heterogeneidad de la superficie metálica, mayor será el número de corrientes locales y mayor la velocidad de la corrosión si otras condiciones permanecen constantes.

La combinación de estas dos semirreacciones es una reacción redox. En medio húmedo o acuoso, las reacciones parciales que tienen lugar serían la oxidación del metal y la reducción de agua u oxígeno disuelto en la misma:



De esta manera, unas regiones de la superficie metálica dan lugar a un proceso anódico (oxidación) y otras a un proceso catódico (reducción). Las velocidades de ambas reacciones –anódica y catódica- deben ser iguales, por lo que la velocidad de la corrosión dependerá de las velocidades de las semirreacciones de oxidación y reducción, así como de la conductividad del electrolito.

Estos procesos pueden describirse desde el punto de vista termodinámico utilizando los potenciales de electrodo. El investigador belga Pourbaix

realizó una representación de los potenciales de electrodo como función del pH que delimitan las zonas de estabilidad termodinámica donde el metal existe en alguna de sus formas o especies químicas (como iones M^{z+} en disolución, como óxido, como hidróxido, como metal, etc.) (Pourbaix, 1963; Selwyn, 2004).

La termodinámica aplicada a los procesos de corrosión puede ser usada a través de reacciones en equilibrio para determinar si el proceso puede o no puede ocurrir bajo condiciones de reversibilidad termodinámica. En general, los procesos de corrosión tienen lugar, no bajo estas condiciones, sino que transcurren bajo control cinético, por lo que los datos termodinámicos, aisladamente considerados, en general no permiten una descripción completa del sistema.

Estos fenómenos pueden ir acompañados de los denominados de pasivado. El término “pasividad” originado en los trabajos de Keir, Schönbein y Faraday – aunque creando alguna controversia en aquel momento- se podría definir, genéricamente, como “la pérdida de reactividad de un metal en contacto con determinadas condiciones ambientales” (Evans, 1976).

Este comportamiento se debe a la formación de una película pasiva, de conductividad iónica limitada, al producirse una reacción de tipo:



en la que se forma una capa de óxido del metal que actúa como recubrimiento protector del mismo. Se han propuesto diferentes modelos sobre la naturaleza o formación de la película protectora: una teoría

mantiene que la película pasiva es siempre una barrera de difusión formada por una capa de productos de corrosión compacta, aislante y estable frente al electrolito y que separa al metal del medio, disminuyendo la velocidad de corrosión. Los compuestos son generalmente óxidos – teoría de la película de óxido-. Otra teoría se basa en que los metales, al pasivarse, se cubren de una película quimiadsorbida, formada por especies como el O₂ o iones pasivantes. Esta película desplaza las moléculas de H₂O adsorbidas disminuyendo significativamente la velocidad de disolución anódica, en la que intervienen la hidratación de iones metálicos –teoría de la adsorción- (Uhlig, 1979).

3.2.3. Morfología de la corrosión

La corrosión no se reduce a fenómenos de formación de herrumbre, empañamiento o falta de lustre en la superficie de los metales, sino que actúa de forma que puede conducir a la fractura por agrietamiento, pérdida de resistencia o ductilidad. En casos extremos, la corrosión puede dar lugar a la completa oxidación (mineralización) del metal. Salvo algunos casos, cada uno de los tipos de corrosión se produce por procesos electroquímicos, aunque no siempre forman productos de corrosión visibles ni el metal sufre pérdidas de peso apreciables. Los distintos tipos de corrosión se clasifican por su morfología externa o por las reacciones que causan en las propiedades físico-químicas de los metales y todas ellas se encuentran, de alguna manera, interrelacionadas (Uhlig, 1979).

Desde el punto de vista morfológico, se puede distinguir:

a) Corrosión generalizada:

Es un tipo de corrosión que se extiende por igual en toda la superficie del objeto. Cuando la corrosión se extiende de manera equilibrada por la misma, se habla de corrosión uniforme y consiste en una disolución o deterioro gradual del metal por la acción del medio agresivo. Se forma en ambientes homogéneos y desarrolla en general una capa de oxidación protectora. A escala macroscópica no existe un ataque preferente sobre ninguna región del metal. Aunque a nivel microscópico se puede apreciar la presencia de zonas más activas que otras, el proceso de deterioro será similar en todas las zonas expuestas.

b) Corrosión localizada

Es un proceso de ataque que actúa sobre determinadas zonas de la superficie y depende mucho de las heterogeneidades del material y del medio, así como la microestructura y estado de la superficie del metal. En este tipo de corrosión juega un papel importante el fenómeno de aireación superficial.

Dentro de la corrosión localizada es posible distinguir:

b') Corrosión intergranular

Para entender este tipo de ataque es necesario considerar que cuando un metal fundido se vierte en un molde, su solidificación comienza con la formación de núcleos al azar, cada uno de los cuales crece en un arreglo atómico regular para formar lo que se conoce con el nombre de granos y cristales. El ordenamiento atómico y los espaciamentos entre las capas de los granos son los mismos en todos los cristales de un metal dado, sin

embargo, debido a la nucleación al azar, los planos de los átomos en las cercanías de los granos no encajan perfectamente bien y el espacio entre ellos recibe el nombre de límite de grano.

La corrosión intergranular es una forma de corrosión localizada que ocurre en los espacios que limitan los granos de un metal y que produce pérdida de la resistencia mecánica y la ductilidad. Se asocia con una diferencia en el potencial de corrosión en el límite de grano o de la región límite de grano y la del grano en la estructura interna del metal. El material, de área limitada, que forma espacios intergranulares, actúa como ánodo, y está en contacto con la superficie de granos más grandes que actúan como cátodos. Este tipo de ataque suele ser rápido y penetra en las capas profundas del metal (Uhlig, 1979; Bertholon y Relier, 1990; Cronyn, 1990).

En el bronce, la corrosión intergranular puede ser incipiente o selectiva, en función del microambiente, el objeto y la estructura del metal. En la corrosión incipiente, los granos son atacados, y en la selectiva, la corrosión se da en los límites de grano. Los límites de grano son a veces atacados de forma preferencial por un agente corrosivo y el ataque se relaciona con la segregación de elementos específicos o por la formación de un compuesto en el límite intergranular. Este tipo de corrosión ocurre generalmente porque el agente corrosivo ataca con preferencia al límite de grano o zona adyacente a él. En el caso severo de corrosión intercrystalina, granos enteros se desprenden debido al deterioro completo de sus límites, en cuyo caso, la superficie aparecerá rugosa y rasposa debido a la pérdida de granos (Stambolov, 1985).

La corrosión intergranular no presenta alteraciones detectables a simple vista ya que se produce a nivel microscópico siguiendo la trayectoria de los límites de los granos. Es por tanto extremadamente peligrosa ya que la estructura metálica puede llegar a colapsar sin previo aviso como consecuencia de la pérdida de cohesión de los granos.

b'') Corrosión laminar

La corrosión laminar o estratificada produce una ligera capa de pasivación por envejecimiento, una red intergranular de material, que es anódica respecto al resto del material. Bajo condiciones de corrosión suave se daría una corrosión intergranular que no produciría graves daños pero, bajo tensiones, suelen aparecer grietas a lo largo de determinadas zonas intergranulares. Si la estructura de la aleación está dispuesta en bandas por debajo de la superficie, el ataque puede desplazarse hacia los lados y proseguir paralelo a la superficie, presionando o empujando hacia el exterior de las capas superficiales y desintegrar de forma general el metal, convirtiéndolo en una masa de finas laminillas vagamente adheridas. Este fenómeno se conoce también como exfoliación (Evans, 1976).

b''') Corrosión localizada o picadura (*pitting*):

Es un tipo de ataque local -debido a las heterogeneidades en las superficies y el medio corrosivo- que se forma por la diferencia de velocidad de corrosión de unas zonas a otras. Si el ataque se da en un área relativamente pequeña, que actúa como ánodo, las picaduras que se producen se definen como profundas. Si la zona de ataque es mayor las picaduras se consideran superficiales (Uhlig, 1979).

Las picaduras ocurren más fácilmente en soluciones de cloruros con un agente oxidante (que se denomina despolarizante en la terminología electroquímica) que puede ser el oxígeno o sales oxidadas. Las condiciones oxidantes necesarias para mantener la pasividad pueden llevar también a una picadura acelerada en presencia de cloruros (Evans, 1976).

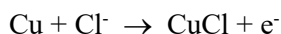
Aunque cualquier generalización debe ser tomada con las debidas precauciones, los productos de corrosión que se forman en los suelos aireados son en general más protectores que los formados en suelos no aireados. También hay que tener en cuenta que en la mayor parte de los suelos, y sobre todo en los no bien aireados, la corrosión toma la forma de picaduras profundas.

c) Otros tipos de corrosión

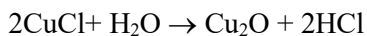
Se habla de corrosión selectiva para designar la que afecta solamente a determinados componentes de las aleaciones metálicas. Es típica de las aleaciones de Cu-Zn y el fenómeno se conoce como descincificación o descincado. Puede ocurrir por la disolución simultánea del cinc y del cobre con depósito posterior de este último sobre el latón, o producirse una disolución selectiva del cinc dejando un residuo poroso de cobre. En ambos casos el resultado es una masa de cobre porosa que conserva la misma forma geométrica que la aleación de origen. En las aleaciones de Cu-Sn, se produce la segregación de este segundo metal quedando pequeños aglomerados de estaño metálico en la aleación de cobre.

Finalmente, se habla de corrosión cíclica para designar la corrosión más o menos localizada, pero particularmente intensa que se produce sobre el

bronce arqueológico y que puede, en caso de particular virulencia, llevar a la total disgregación de la pieza. Organ (1963), describió este fenómeno suponiendo que la etapa inicial del proceso de corrosión consistía en la formación de cloruro de cobre (I):



Seguida de su conversión a cuprita (óxido de cobre I) y posterior regeneración de cloruro de cobre (I):



3.2.4. Productos de corrosión

a) Óxidos e Hidróxidos

Durante la corrosión de objetos de cobre y bronce arqueológicos predomina en general el óxido de cobre (I), cuprita (Cu_2O). Es un mineral de color rojo oscuro o rojo anaranjado dependiendo de la estequiometría, de las impurezas que contenga y del tamaño de sus partículas. La cuprita cristaliza en el sistema cúbico y sus cristales aparecen a menudo como cubos sueltos o interpenetrados (maclados). Cuando el metal reacciona con el medio atmosférico, los óxidos metálicos son los primeros en formarse, desarrollándose un film denso sobre la superficie del metal. Este film, sin embargo, retarda el proceso de corrosión. La cuprita, a menudo, preserva importantes detalles de la superficie del objeto, dado que puede actuar como una capa marcadora,

indicativa de la interfase inicial de corrosión entre el metal y su entorno (Scott, 1997).

La tenorita (CuO), también llamada en textos antiguos melaconita, es el óxido de cobre (II), que forma cristales monoclinicos generalmente de color negro apagado o gris metálico oscuro. Al igual que la cuprita es insoluble en agua. Aunque se puede presentar en forma de depósitos cristalinos sobre la superficie de objetos corroídos, la diferencia de su red cristalina con la del metal hace que retenga con mayor dificultad la información pseudomórfica acerca de la estructura del objeto original. En la mayoría de ambientes terrestres, marinos y en contacto con el aire, a medida que la película de humedad crece, aparecen pequeñas manchas de tenorita que se extiende por toda la superficie (Evans, 1976). La oxidación de cuprita en aire a tenorita es un proceso termodinámicamente favorecido cuya espontaneidad aumenta al hacerlo la temperatura. De hecho, la mayoría de los compuestos de cobre en presencia de aire, son capaces de oxidarse eventualmente a tenorita a temperaturas suficientemente elevadas (Scott, 1997).

b) Carbonatos de cobre básicos

En este grupo los productos más importantes son la malaquita y la azurita. La malaquita, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$, aparece en objetos de procedencia arqueológica, aunque tiene un menor desarrollo en objetos expuestos al medio ambiente. Puede ser un componente importante en las pátinas que se desarrollan durante los procesos de corrosión de las aleaciones de cobre que proceden de enterramientos. El sistema de cristalización es monoclinico (Scott, 2002).

La azurita, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, aparece asociada generalmente a la malaquita. Ambas se forman en contacto con suelos o aguas con altos niveles de CO_2 (Selwyn et al., 1996). Es menos estable que la malaquita y se puede transformar en ésta en presencia de humedad a través de la pérdida de CO_2 , aunque como producto de corrosión rara vez forma una pátina coherente. Al igual que la malaquita, se puede presentar como una capa delgada y compacta, aunque se observa con mayor frecuencia en agregados de cristales azules (Scott, 2002).

c) Cloruros e hidroxicloruros

Una parte muy importante de los procesos de corrosión localizada se debe a la presencia de los iones cloruro en el medio. Los cloruros son aniones muy móviles atraídos hacia las zonas anódicas, los cráteres, donde se produce la disolución del metal. La presencia de cloruro de cobre (I), CuCl , como producto de corrosión adyacente a la superficie del metal puede crear graves problemas para la estabilidad del objeto debido a su participación en los procesos de oxidación cíclica anteriormente comentados. Es un componente muy importante del deterioro de los bronce después de la excavación, consecuencia de una corrosión por picadura, conocida como la “corrosión activa” o “enfermedad del bronce” (MacLeod, 1987; Scott, 2002).

En la Naturaleza el CuCl se presenta como el mineral nantokita, usualmente en forma de gránulos de coloración gris o gris verdoso y consistencia cerosa. (Scott, 2002). La atacamita y la paratacamita son hidroxicloruros de cobre (II), de fórmula $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Los cristales de los diferentes polimorfos, atacamita, paratacamita, clinoatacamita y botallackita van desde el color verde esmeralda hasta verde oscuro,

eventualmente formando gránulos. Realmente debe hablarse de una familia de minerales con la misma o parecida composición química que comprende diferentes formas de trihidroxicloruro de cobre (II): atacamita, (ortorrómbico), clinoatacamita (monoclónico), paratacamita (romboédrico), botallakita (monoclínico), y trihidroxicloruro de cobre y zinc: $(\text{CuZn})_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, anarakita (romboédrico). Debe hacerse notar que los minerales naturales contienen pequeñas cantidades de zinc y/o níquel (Scott, 2000; Jambor et.al., 1996). Se han descrito también minerales poco frecuentes como calumita ($\text{Cu}(\text{OH}.\text{Cl})_2.2\text{H}_2\text{O}$), antonita ($\text{Cu}(\text{OH}.\text{Cl})_2.3\text{H}_2\text{O}$), conellita ($\text{Cu}_{19}(\text{SO}_4)\text{Cl}_{14}(\text{OH})_{32}.3\text{H}_2\text{O}$), y otros que han sido ocasionalmente documentados entre los productos de corrosión del cobre (Scott, 2000).

d) Otros:

Otros productos de corrosión, menos comunes, que podemos encontrar en las aleaciones de cobre son los sulfatos de cobre. Éstos son importantes como productos de corrosión primarios en objetos de aleaciones de cobre expuestos en atmósferas contaminadas en ambientes urbanos. En este grupo de compuestos podemos encontrar: brocantita [$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_4$], antlerita [$\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$] y bonatita [$\text{Cu}_4\text{SO}_4.3\text{H}_2\text{O}$], entre otros (Scott, 2002).

Los sulfuros de cobre se encuentran en pátinas formadas en ambientes pobres en oxígeno, incluyendo el empañado causado por elementos contaminantes en museos. Entre los sulfuros de cobre podemos encontrar los minerales calcocita (Cu_2S) y covelita (CuS) (Selwyn et al., 1996; Scott, 2002).

Los fosfatos de cobre se suelen encontrar como productos de corrosión en entornos característicos de enterramiento asociados a huesos o climas áridos. Los nitratos de cobre son raros como minerales, pigmentos o productos de corrosión ya que son solubles en agua. Sin embargo se pueden encontrar nitratos básicos como productos de corrosión. El mineral más común es la sal básica gerhardtita, $[\text{Cu}_2(\text{NO})_3 \cdot (\text{OH})_3]$, que se ha encontrado asociada con malaquita y atacamita en depósitos masivos de cuprita (Scott, 2002).

3.2.5. Pátina

Los broncees arqueológicos presentan una característica singular en los procesos corrosivos que les confiere una perspectiva estética respecto de materiales que – a excepción del oro, plata o platino- es muy apreciada en ámbitos artísticos: la denominada pátina. Su apariencia cromática supone, además de la significación estética y simbólica, una fuente de información sobre las propiedades materiales y sus incidencias a través del tiempo.

Según Plenderleith, *“Pátina es una forma de incrustación que en condiciones normales de temperatura y humedad, es dura y no es porosa y tiene, a menudo un atractivo estético en conformidad con su tonalidad y el juego de colores de minerales de los que se componen”* (Plenderleith, 1967).

La pátina en los objetos metálicos puede considerarse como la estructura resultante de los procesos de corrosión. A lo largo de la historia, las pátinas han sido muy valoradas artísticamente por los colores de su superficie y las propiedades protectoras que desarrollan. Ya los escritos

de Plinio en el siglo I, hacen referencia a las “pátinas” naturales formadas sobre los bronce, diferenciando las estabilizadoras, a las que denomina “*aerugo nobilis*”, de las destructivas, que las define como “*virus aerugo*” (Dent Weil, 2007). Thomas Graedel las definió como las capas verdes de carbonatos de cobre que aparecen en los objetos (Graedel et al., 1986) y John Pinkerton hace referencia a las propiedades protectoras de la pátina de bronce cuando dice: “*Nada contribuye tanto a la conservación de las monedas de latón o cobre como ese fino óxido que aparece como un barniz...*” (Pinkerton, 1808).

Hacia finales del siglo XIX los estudios sobre los metales antiguos suscitan un gran interés entre investigadores, historiadores y arqueólogos. Al mismo tiempo, desde el ámbito de la conservación, la necesidad de colaboración con el campo de las ciencias desarrolla un espíritu multidisciplinar que da lugar a estudios y publicaciones sobre caracterización de metales. Investigadores como W.H.J. Vernon contribuyen al estudio de la composición de las “pátinas”, demostrando que su formación se debe a principios electroquímicos y que no solo estaban constituidas por carbonatos sino que se formaban por sulfatos básicos y cloruros (Vernon, 1934).

Los estudios realizados en las últimas décadas han puesto de manifiesto que la corrosión de cobre y bronce da lugar por lo general a pátinas estratificadas (Robbiola et al., 1988), que pueden clasificarse en dos tipos extremos: las denominadas “pátinas nobles” y las “pátinas bastas”. En las primeras, la forma del objeto original y porciones macroscópicas del mismo permanecen intactas; en las segundas, la superficie metálica original ha desaparecido por completo.

Las pátinas nobles aparecen generalmente con lustre metálico y se caracterizan por poseer una estructura bicapa, con una capa interna formada esencialmente por cuprita, que constituiría la denominada pátina primaria, y una capa externa con una menor proporción de cobre, relativamente rica en elementos como O, Si, P, Al, Fe, Ca, Cl, procedentes del entorno corrosivo. En esta pátina secundaria, dependiendo del entorno, predominarían los minerales del grupo de la azurita/malaquita, de la familia de la atacamita o de la familia de la brochantita. Las pátinas bastas resultan de procesos de corrosión intensa y localizada, apareciendo áreas en que la superficie metálica original ha sido destruida acompañada de otras en que se han depositado diferentes productos de corrosión. En estos casos la pátina adquiere una estructura en tres capas, la externa con los productos de corrosión secundaria ya mencionados, cubriendo una capa intermedia de cuprita, frecuentemente fragmentada e interrumpida, que a su vez cubre la pátina primaria de cuprita más o menos profundamente alterada y acompañada de compuestos de estaño en el caso de los bronce.

3.3. LA CONSERVACION DE OBJETOS DE BRONCE ARQUEOLÓGICO

3.3.1. Generalidades

Se puede decir que el patrimonio metálico arqueológico es un patrimonio difícil de conservar. Su soporte material es frágil y vulnerable al entorno y solamente desde la comprensión de los procesos de corrosión se pueden establecer pautas y tratamientos para su preservación. Los problemas de estabilidad que causan estos fenómenos suponen un reto en materia conservativa, pues a pesar del largo recorrido en la aplicación de nuevos tratamientos, desafortunadamente, éstos no se pueden considerar definitivamente seguros. Aunque su evolución no ha ido a la par en materia de investigación, como han ido los estudios científicos sobre los metales, como rezan los artículos publicados sobre el tema, sí es cierto que la aportación de la ciencia en cuanto a definición, caracterización y diagnóstico de los procesos de corrosión ha contribuido a una mayor especialización en el ámbito de la conservación. En este punto, el trabajo conjunto con áreas de la ciencia, concretamente la ciencia de los materiales, ha supuesto a lo largo de la historia de la conservación, un soporte fundamental en la preservación de los objetos metálicos arqueológicos (Rovira, 2005), y sobre todo en el conocimiento de los procesos que generan las principales fuentes de deterioro y que suponen un acicate importante en el desarrollo de la prevención. Sobre este tema, y considerando la prevención como el conjunto de medidas aplicadas sobre los objetos y/o sobre el entorno, encaminada a evitar las causas potenciales de los daños (Vaillant et.al., 2003), el papel de las

instituciones museísticas³, es fundamental en el cuidado y la conservación de sus colecciones. A pesar de que el peso en materia preventiva recae sobre estas instituciones, las tendencias actuales en cuanto a los tratamientos conservativos, se basan cada vez más, en principios y criterios de mínima intervención, considerando el control medioambiental la base fundamental para la pervivencia de las colecciones del patrimonio metálico.

3.3.2. Deontología de la conservación/restauración

El interés por el cuidado de las antigüedades ya aparece en los textos de Plinio el Viejo donde Apeles describe la aplicación de “betún” a los bronce para conservar mejor su color original y recomienda limpiezas periódicas en las obras de los templos (Plinio, 2001). El espíritu conservador surge desde la antigüedad clásica de una manera empírica y artesanal, traducándose en la ejecución de tareas que a lo largo de la historia han estado en manos de los mismos artistas y artesanos (Oddy, 1992).

Es a finales del siglo XVIII cuando las corrientes racionalistas llegan al ámbito de la conservación con la aplicación de los primeros estudios de los materiales constitutivos de las obras de arte. Coincide con el incremento de las expediciones en Europa -las campañas de Pompeya y Herculano, Grecia y Egipto- financiadas por los Museos de grandes ciudades como Berlín, París, Londres, etc., y un interés por las

³ Según los estatutos del ICOM 1974: “... el Museo es una institución permanente, sin finalidad de lucro, al servicio de la sociedad y de su desarrollo, abierto al público, que adquiere, conserva, investiga, comunica y exhibe para fines de estudio, de educación y de deleite, testimonios materiales del hombre y su entorno”(ICOM,1981).

antigüedades y el coleccionismo a nivel popular, promovido e impulsado por el auge de la exhibición de las grandes colecciones.

A comienzos del siglo XIX, la escuela romana sentaba las bases sobre la “restauración arqueológica”, con intervenciones ejemplares en el Coliseo y el arco de Tito. Las corrientes sobre las teorías de la “estilística” de E-Viollet-le Duc frente a “métodos histórico-analíticos” proclamados por J. Ruskin dan lugar a teorías cuestionadas y encontradas sobre los criterios intervencionistas. A finales del siglo XIX se va consolidando la restauración como una disciplina “científica y autónoma” (González-Varas, 1999). Tras la I Guerra Mundial la preocupación por la conservación del patrimonio se deja sentir en foros y congresos a raíz de las Conferencias de Roma (1930) y el Oficio de 1932 del Organismo Internacional de los Museos (ICOM-CC, 2008). Coincidiendo con la abundancia de material artístico y arqueológico, el trabajo de Camilo Boito y Gustavo Giovannoni suscita un gran debate y reflexión sobre el patrimonio histórico. Boito asienta las bases de la doctrina italiana del “restauro científico” que se consolida a nivel internacional durante el siglo XX, después que G. Giovannoni recogiera sus postulados en la Carta de Atenas de 1931 y la Carta Italiana del Restauro en 1932 (González-Varas, 1999) en la que se reflejaban una serie de normas técnicas y jurídicas que pretendían especificar lo que se entendía por conservación respecto a una actuación de restauración, tanto a nivel de salvaguarda como a nivel de prevención⁴.

⁴ Posteriormente en la XV conferencia Trienal del ICOM-CC (2008), adoptará y definirá los siguientes términos sobre conservación especificando los términos sobre diferentes grados de intervención en los bienes culturales definiendo: restauración, como todas aquellas acciones aplicadas de manera directa a un bien individual y estable. Estas acciones

La “Teoría del Restauo”⁵ de Cesare Brandi y la Carta de Venecia del año 1963 han sido documentos clave y de gran influencia donde se plantean y recomiendan actuaciones sobre la restauración de bienes culturales, incluyendo los materiales arqueológicos. En 1987 se publica la “Carta de Conservación y Restauración de objetos de arte y Cultura” que pretende renovar aspectos del anterior documento. Aunque son pocas las menciones referidas a intervenciones sobre patrimonio metálico, la Carta del Restauo de 1987 (Anexo A dedicado a la salvaguarda y restauración de Antigüedades) hace mención a los metales en los términos “...*Se impone una delicadeza especial al recoger objetos o fragmentos de metal, sobre todo si están oxidados, recurriendo, además a sistemas de consolidación, también de soportes adecuados cuando sea necesario...*” (Brandi, 1989).

La UNESCO, fundada en 1945 por la Organización de Naciones Unidas, el Consejo Internacional de Museos ICOM, creado en 1946 y el Centro Internacional para el Estudio de Conservación-Restauración de Bienes Culturales (ICCRUM) fundado en 1956, se suman a las iniciativas destinadas a reunir en las instituciones conservadores y profesionales de disciplinas afines como el International Institute for Conservation IIC y el American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works

pueden, en algunos casos modificar el aspecto del bien; “conservación curativa” como todas aquellas acciones aplicadas de manera directa sobre un bien o grupo de bienes culturales que tengan como objetivo detener los procesos dañinos y “conservación preventiva” como todas aquellas medidas y acciones que tengan como objetivo evitar o minimizar futuros deterioros o pérdidas. Se realizarán sobre el contexto o el área circundante al bien o bienes. Estas acciones o medidas son indirectas – no modifican los materiales y estructuras del bien cultural-.

⁵ La primera edición en Roma data de 1963. La versión Española aparece en 1988 publicada por la Editorial Alianza, Madrid

(AIC) contribuyendo en los debates a la difusión de innovaciones en investigación científica relacionada con la conservación y restauración de bienes culturales. Con ello se constituyen foros que recogen los principios éticos sobre profesionales y conservadores.

En la Carta para la Protección y Gestión del Patrimonio Arqueológico (ICOMOS 1990) ya se hace referencia a los principios generales expresados en la Carta de Venecia y a través de nueve artículos, se enuncian principios fundamentales y recomendaciones para la protección del patrimonio arqueológico incluyendo “... a los vestigios abandonados de todas las clases, en superficie, en el subsuelo o bajo las aguas, tanto como el material que se les asocia” (González-Varas, 1999) y establece que “*La protección de este patrimonio no puede basarse únicamente en la aplicación de técnicas arqueológicas. ...debe fundamentarse en competencias y conocimientos entre profesionales y científicos...*”

Las metodologías en el campo de la conservación y restauración de patrimonio metálico se han ido perfilando y desarrollando en torno a los códigos éticos como se refleja en los principios que aborda la Carta de Venecia (1964) sobre el apoyo de las ciencias y las técnicas para colaborar con la conservación, y posteriormente en el apartado 10º del decálogo sobre los principios en conservación-restauración de la Carta de Cracovia (2000) que dice: “*Las técnicas de conservación o protección deben estar estrictamente vinculadas a la investigación pluridisciplinar científica sobre materiales y tecnologías usadas para la construcción, reparación y/o restauración del patrimonio .../... La intervención elegida debe respetar la función original y asegurar la*

compatibilidad de materiales... Cualquier material y tecnología nuevos deben ser probados rigurosamente, comprobados y adecuados a la necesidad real de la conservación. Cuando la aplicación “in situ” de nuevas tecnologías pueda ser relevante para el mantenimiento..., estas deberán ser continuamente controladas teniendo en cuenta los resultados obtenidos, su comportamiento posterior y la posibilidad de una eventual reversibilidad”.

En Europa la ECCO (Confederación Europea de Organizaciones de Conservadores-Restauradores) en colaboración con otras instituciones establece terminologías más actuales, definiendo “*restauración como la acción directa realizada sobre el patrimonio cultural deteriorado o dañado con el objetivo de facilitar su percepción, apreciación y comprensión, respetando en la medida de lo posible sus propiedades estéticas, históricas y físicas*”. En el año 2000 se prepara la Conferencia Internacional sobre Conservación “Cracovia 2000” para revisar y actualizar sus contenidos y adaptarlos a los nuevos requerimientos en material cultural y patrimonial. Estos criterios quedan reflejados en el Decálogo sobre los principios de restauración del Instituto de Patrimonio Español (IPC).

3.3.3. Aspectos históricos

El primer Instituto para la Restauración se crea en Italia en la década de los 30, El *Instituto Centrale per il Restauro* en Roma. Por esa misma época el estado francés creará también el *Laboratorio de Recherche des Musées de France* en el Museo del Louvre en París, a los que le seguirán el *Instituto Central de Conservación de obras de arte* en Madrid, el *Institut Royal de Belgique*, etc. A mediados de 1960 surgen instituciones

privadas y públicas, tanto en Europa como en EE.UU que colaboran en el desarrollo de la llamada “conservación científica”. Se crean laboratorios como Winterthur y el Instituto *Getty of Conservation*, *Canadian Conservation, Institute*, *York Archaeological Trust*, etc.

Los estudios sobre los metales antiguos aumentan considerablemente con la actividad arqueológica europea en Egipto. Los problemas para conservar objetos de bronce de procedencia arqueológica en un nuevo clima fue el detonante de las primeras investigaciones y el estudio de distintos sistemas sobre tratamientos de conservación–restauración de las colecciones, sobre todo en Alemania y Dinamarca, con los estudios pioneros realizados por Rathgen (1915), en el Museo de Berlín (Gilberg,1987), y Rosebenger (1917) en Copenhague, introduciendo las técnicas de reducción electrolítica para estabilizar los objetos de bronce y hierro que procedían de hallazgos arqueológicos.

Tras la I guerra mundial se hace patente la existencia de un patrimonio arqueometálico muy dañado debido a las malas condiciones de almacenamiento. Hay una necesidad de establecer y desarrollar mecanismos para hacer frente a los problemas de corrosión que presentan los bronce. El Dr. Alexander Scott abre el departamento de investigación y conservación del *British Museum* de Londres en el que Harold J. Plenderleith dirige como conservador-científico el departamento de conservación e investigación. En 1950 se funda en Londres el *International Institute for the Conservation of Historic and Artistic Works* (IIC) ocho años más tarde el IIC publicó *The Conservation of Antiquities and Works of Art*, tratado de H. J. Plenderleith que ha ejercido una enorme influencia. La importancia de

este libro radica en el contenido sobre el diagnóstico y mecanismos de deterioro, así como el desarrollo de métodos y sistemas para proteger las colecciones. Fue y sigue siendo publicación de referencia para los profesionales de la conservación (Ward, 1978). Los trabajos del profesor Colin G. Fink en la Universidad de Columbia y su colaborador H. Eldridge en la de Charles, basados en la aplicación de tratamientos electroquímicos para eliminar las gruesas capas que destruyen los broncees (Fink y Eldridge, 1925) y recuperar la capa original, resultarían controvertidos. La técnica que propone Fink se basa en la electrólisis catódica en hidróxido de sodio al 2% (Bertholon, 2000).

El físico Robert Organ se une al laboratorio de investigación en 1951 trabajando más de una década antes de partir hacia Washington. Rutherford Gettens, químico y metalúrgico, trabaja en *la Gallery of Art* en Washington en el estudio de la tecnología de broncees chinos. Los tratados de Seeley (1987), Johnson (1993) y los trabajos de Scott, entre otros, contribuyeron al desarrollo de los tratamientos conservativos actuales. Alfred Lucas (Lucas, 1932) químico del Museo del Cairo marcó precedentes en el desarrollo de la conservación. El estudio científico se incorpora de forma sistemática en este campo y el estudio para la caracterización de los materiales repercute de manera muy directa en la búsqueda de procedimientos que mejoren las condiciones de estabilidad de los broncees y otros metales arqueológicos.

En las décadas de los 50-70, Albert France-Lanord junto con E. Salin fundó y dirigió el *Laboratoire d'Arqueologie des Métaux* de Nancy, dedicado al estudio y desarrollo de la conservación. Recopiló su experiencia en una publicación (France-Lanord, 1962a) que constituye

uno de los manuales más completos sobre conservación-restauración, sistematizando el uso de las radiografías en el estudio tanto de la estructura del objeto como en el descubrimiento sus marcas y decoraciones.

A mediados del siglo XX el desarrollo de métodos de análisis para el estudio de metales arqueológicos ha dado lugar a la aparición de la Arqueometría como una especialidad del campo de las ciencias en el patrimonio (Rovira, 2005; Tagle, 2008). El avance que ha experimentado la investigación sobre los metales en las últimas décadas ha supuesto un nuevo enfoque de la conservación-restauración, dando lugar a una disciplina que se sustenta en la actuación interdisciplinar y se basa fundamentalmente como se ha mencionado con anterioridad, en el examen científico, la conservación-restauración y la conservación preventiva.

3.3.4. Examen científico

a) Técnicas de examen no destructivas

Con la incorporación de los estudios científico-técnicos en el campo de la Conservación, una de las técnicas que adquiere gran relevancia en la detección y diagnóstico de los deterioros es la radiografía de rayos X. Dentro de los estudios arqueométricos, es una técnica muy usual en el caso de las colecciones metálicas (Gilarioni, 1994; Lang y Middleton, 2005; Antelo et al., 2005). El carácter esencialmente no destructivo de esta técnica ha sido fundamental para su desarrollo en el ámbito de los bienes culturales, ya que no necesita toma de muestras y permite un análisis global del objeto que puede incluir el 100% de la pieza sin

destruir ninguna de sus características; como método de examen físico no destructivo, es el único que aporta, de manera global y no invasiva, una imagen de la estructura interna, de las técnicas de manufactura, motivos decorativos, deterioros, las heterogeneidades o discontinuidades, etc. (Barrio, et al., 1999; Madrid, 2006))

Actualmente, las técnicas digitales permiten realizar una variedad de procesamientos (control de ventanas, filtros, magnificaciones, cambios en brillo y contraste, etc.) en la imagen que mejoran sensiblemente sus propiedades. La incorporación de sistemas digitales frente a la técnica de radiografía analógica ha supuesto mejorar la calidad del registro final, sin olvidar la capacidad de almacenamiento masivo de este tipo de documento y su transmisión digital sin pérdida de calidad de imagen. En este caso, los sistemas portátiles de radiografía digital han supuesto un avance en el desarrollo de estrategias para conservar grandes colecciones “in situ”, sin necesidad de transportar las piezas (Giannoulaki et al., 2006).

Otra técnica que por su carácter no destructivo ha suscitado grandes expectativas en su aplicación a los estudios en el campo de la conservación es la Tomografía Axial Computarizada (TAC). Como ocurre con la radiografía, es una técnica que procede del campo de la medicina y su incorporación como técnica de análisis y diagnóstico no invasivo, aunque todavía no muy generalizado, genera muchas expectativas en el estudio histórico-artístico de los bienes culturales. Los primeros trabajos sobre bienes culturales, aplicados al estudio de momias egipcias (Strouhal et al., 1986), datan de finales de la década de los 80 del pasado siglo.

b) Técnicas de diagnóstico de la corrosión

La identificación de los productos que aparecen en las capas de corrosión de los objetos de bronce enterrados durante largos periodos de tiempo es un importante objetivo analítico tanto desde el punto de vista arqueométrico como desde el de la conservación-restauración. A Gilberg se deben los estudios más antiguos sobre la alteración de los objetos de cobre (Gilberg, 1988) mientras Berthelot, a finales del siglo XIX (Berthelot, 1901) reconoció el carácter cíclico del proceso conocido como “enfermedad del bronce” e identificó la atacamita como uno de los principales productos de alteración (Scott, 1997), resultado de la presencia de sales corrosivas (Rathgen, 1915).

La descripción detallada de los procesos químicos involucrados en la corrosión de cobre y bronce permanece, pese a todo, como un tema objeto de discusión (Lucey, 1972). Como se ha señalado anteriormente, Organ sugirió que el mayor responsable de la reacción de la “enfermedad del bronce” es la hidrólisis del CuCl para dar cuprita, Cu_2O (Organ, 1963), pero para otros autores (Pollard et al., 1989), la formación de hidroxiclорuros de cobre (II) es el principal proceso corrosivo en ambientes salinos. Los estudios de Lewin y otros (Lewin, 1967a; Sharkey y Lewin, 1967b) sugirieron que la proporción de iones hidróxido/cloruro en solución y/o la elevada presencia de complejos de cobre/cloruro determina un mayor grado de formación de atacamita o paratacamita como productos de corrosión; de hecho, se ha señalado que incluso bajo las condiciones de Laboratorio, el modo de producción de hidroxiclорuros es crítico (Tennent y Antonio, 1981).

Desde el punto de vista analítico, sin embargo, el análisis de los productos y procesos de corrosión es un problema extremadamente complicado. La formación de depósitos de corrosión es, en general, un proceso complejo que puede dar lugar a corrosión de diferentes tipos así como a la distribución de los productos de corrosión en capas estratificadas (Scott, 1997). La atacamita (en ambientes marinos), la bronchantita (en la atmósfera) y la malaquita (en suelos) son los principales constituyentes de las capas de corrosión cubriendo, como se ha indicado con anterioridad, una pátina primaria de cuprita que se encuentra en contacto con el núcleo de metal (Lucey, 1972). El estaño se disuelve por lo general en el medio externo (destannificación), pero en varios casos, se han encontrado altas cantidades de compuestos de estaño en pátinas (Organ, 1963; Pollard et al., 1992).

La información más directa concerniente a los productos de corrosión cobre/bronce se obtiene por microscopía óptica y electrónica y mediante difracción de rayos X y otras técnicas cristalográficas a las que se unen técnicas espectroscópicas, en particular las espectroscopía infrarroja y Raman.

En las últimas décadas, los métodos electroquímicos de análisis han sido utilizados de forma creciente para este propósito. En particular, varios estudios se han dedicado a la caracterización de la corrosión de objetos arqueológicos constituidos por aleaciones del cobre (Gilberg, 1988; Berthelot, 1901; Scott 1997) y su interrelación con su lugar de enterramiento -agua dulce, agua de mar o suelo- (Rathgen, 1898; Scott, 2000). Una serie de estudios electroquímicos se ha centrado en las pátinas naturales en monumentos y en artefactos de cobre/bronce (Lewin y

Alexander, 1967; Tennent y Antonio, 1981) y en los mecanismos de formación de CuCl (Jambor et al. 1996).

A los métodos electroquímicos tradicionales se ha unido, a lo largo de las dos últimas décadas, la voltamperometría de micropartículas (VMP), una metodología electroquímica desarrollada por Scholz et al. (1989a, b) para el análisis de sólidos, que se ha incorporado como otra de las técnicas disponibles para el análisis de muestras arqueológicas (Doménech-Carbó et al., 2009). Esta metodología, que amplía estudios clásicos sobre electrodos de pasta de carbón, puede ser utilizado para la identificación, especiación y cuantificación de componentes electroactivos en sólidos escasamente solubles, como se describe en revisiones bibliográficas recientes (Scholz y Meyer, 1998; Doménech-Carbó et al., 2013; Scholz et al., 2014)

c) Las técnicas de escaneado 3D en análisis y conservación

Desde finales del siglo XX se han ido incorporando nuevas tecnologías en el ámbito del Patrimonio Cultural que, como en su momento ocurrió con otras disciplinas científicas, suponen un valioso apoyo para su puesta en valor. En pocas décadas se ha confirmado su gran utilidad como soporte en la difusión e investigación del Patrimonio Cultural y como complemento de los proyectos integrales en restauración, musealización y difusión (Pujol, 2004). La representación digital y tridimensional (Scanner 3D) del Patrimonio ha generado nuevas perspectivas, tanto a nivel científico como a niveles cultural y conservativo. En este sentido hay que valorar tres aspectos importantes: el gran avance de la nuevas tecnologías aplicadas al área del Patrimonio Cultural, su desarrollo en el ámbito de la conservación-restauración -concretamente la conservación

preventiva- y la implantación de la realidad virtual en los Museos como una herramienta dinámica e interactiva de la cultura (Koester, 1993). Aunque la incidencia y desarrollo en el campo de la arqueología virtual a nivel de gestión y difusión del Patrimonio Cultural es uno de los aspectos en los que más ha venido desarrollándose esta tecnología, su aplicación en la investigación y conservación de objetos arqueológicos ha venido experimentando un crecimiento significativo desde comienzos de este siglo (Mijangos y Ortega, 2006).

En el campo de los metales arqueológicos los materiales se encuentran, en la mayoría de los casos, fragmentados o en estado de deterioro avanzado, lo que supone un problema en cuanto a su manipulación para cualquier actuación o intervención. La digitalización tridimensional, como alternativa a técnicas más tradicionales, tiene aplicaciones significativas y muy valiosas respecto a la toma de datos y registro arqueológico. Una de las aplicaciones de la técnica 3D ha sido sobre la creación de modelos para su posterior reproducción (Tejado, 2005) sin la necesidad de aplicar sistemas directos para la obtención de moldes que puedan causar efectos nocivos para los objetos. En el campo de la conservación-restauración el estudio de la geometría puede arrojar datos en distintas fases de la vida del objeto (Torres et al., 2010), generando imágenes de los procesos y evolución del estado físico y estructural, así como los cambios cromáticos, texturales, y otros tipos de degradación. En este sentido se puede decir que abarca aspectos muy vinculados con la conservación preventiva.

3.4. CONSERVACIÓN-RESTAURACIÓN

3.4.1. Generalidades

Los criterios y metodologías sobre las intervenciones conservadoras han ido consolidándose y definiéndose a través de los distintos manuales técnicos, entre otros (Plenderleith, 1967; Mourey, 1987; Volfovsky, 2001), principios éticos y documentos deontológicos (Martínez Justicia, 2000), ampliándose con la bibliografía especializada que se recoge en resúmenes (*Art and Archaeology Technical Abstracts*) y publicaciones (Barrio, 2006, 2007; Barrio et al., 2007).

Los tratamientos conservativos durante el pasado siglo, se han desarrollado bajo la subjetividad de principios empíricos priorizando los requerimientos estéticos, que casi siempre comprometían las labores de limpieza y de estabilidad de los objetos a medio y largo plazo. Por fortuna, y gracias a la influencia de los debates y foros en toda Europa, que comenzaron a establecer directrices emanadas de organismos como UNESCO (ICOM 1930), etc. y a la labor de los primeros investigadores, en su mayoría químicos y físicos, se comienza a tratar los materiales arqueológicos, concretamente los metales, desde unas bases más científicas, sustentándose en la comprensión de los procesos de corrosión y las causas de sus deterioros. Empiezan a establecerse metodologías cuyos criterios, asentados en los estudios de la corrosión como paso previo a los tratamientos de restauración y conservación, se aplican de forma generalizada en los laboratorios de los Institutos y Museos europeos. Esto repercute significativamente en las intervenciones de

limpieza que se llevan a cabo basándose en criterios más objetivos y tratamientos más específicos.

3.4.2. La intervención “*in situ*”

El soporte técnico que los especialistas en conservación-restauración prestan a los arqueólogos en las labores de extracción de piezas es una práctica que ha ido generalizándose progresivamente. Desde que esta disciplina se consolida como tal, una de las luchas del restaurador es la recuperación de los restos materiales minimizando, mediante una actuación programada y conjunta con los arqueólogos, los problemas que genera su descontextualización. Siguiendo a Cronyn (1990) podemos hablar de los factores ambientales en artefactos arqueológicos durante la excavación, después de la excavación y durante el periodo de almacenamiento. Las exhumaciones de restos materiales son siempre traumáticas para los objetos de forma que el impacto ambiental puede tener consecuencias perniciosas para el metal excavado, provocando e iniciando nuevos ciclos de corrosión, que provocarán cambios irreversibles (Plenderleith, 1967). De ahí la importancia de la sistematización en la recuperación de materiales tan frágiles y vulnerables a los cambios climáticos (Sease, 1984) y la conveniencia de regular y estabilizar los valores de la humedad relativa (HR) y temperatura aislando las piezas mediante embalajes adecuados y estipular una planificación de las posteriores tareas de intervención⁶

⁶ Cesare Brandi en la teoría crítica de la Carta del Restauro, anexo A y B respectivamente dice: *“Durante las excavaciones arqueológicas terrestres, mientras las normas de recuperación y documentación entran más específicamente en el esquema de las normas relativas a la metodología de las excavaciones, por lo que concierne a la restauración, deben observarse las*

(Brandi, 1989). Aun así, desgraciadamente, la extracción controlada o sistematizada de la excavación no garantiza su protección, de hecho, en muchos casos los objetos van a engrosar los fondos de los almacenes, sin espacio suficiente, sin el equilibrio ambiental adecuado y sin medida preventiva alguna.

3.4.3. La limpieza

La limpieza constituye el proceso posiblemente más controvertido de las intervenciones sobre los bronce arqueológicos por su carácter irreversible (Oddy, 1999). La mayoría de intervenciones suelen modificar las características estéticas y cromáticas de la pátina (Jedrzejewaska, 1976), lo que, considerando los principios éticos en los que se basa la conservación-restauración, compromete el resultado de la intervención, sobre todo tratándose de bienes con entidad histórica y cultural (France-Lanord, 1962a). Así, cuando se habla de reversibilidad se deben incluir temas como valores estéticos, compatibilidad de materiales, evaluaciones sobre los tratamientos de conservación, etc. En base a estos criterios, las limpiezas deben ser selectivas, respetando aquellos compuestos estables y homogéneos, con cualidades estéticas y protectoras de la superficie original⁷ consideradas como pátina y eliminar únicamente aquellos sustratos nocivos, como son los cloruros, que ponen en riesgo la integridad y estabilidad de los bronce. Estas

precauciones que durante las operaciones de excavación garanticen la conservación inmediata de los descubrimientos, en especial si son susceptibles de un deterioro más fácil y la ulterior posibilidad de salvaguardia y restauración definitivos” (Brandi, 1989).

⁷ Rosenberg es el primero en hablar de una superficie original, considerada como productos de corrosión y su posible limpieza por medios mecánicos (Rosenberg, 1917).

sales que aparecen diseminadas sobre la superficie, en forma de picaduras o *pitting* entre otros depósitos de compuestos minerales como carbonatos y óxidos, concreciones terrosas, etc., representan la forma más virulenta de corrosión, pudiendo llegar a perforar la lámina de bronce. Es la repetidamente mencionada “enfermedad del bronce” o “corrosión cíclica o activa” debido a la reactivación de los procesos corrosivos en presencia de humedad o un medio acuoso, como consecuencia de los principios electroquímicos de la corrosión (Macleod, 1981; Macleod y Penec, 1990). La mayoría aparecen cubiertos de estratos que alteran su morfología y necesitan los tratamientos de restauración o conservación curativa para detener los procesos dañinos como fase previa para facilitar los tratamientos de estabilización.

En los tratamientos de limpieza se han utilizado tradicionalmente varios procedimientos que se pueden dividir en limpieza mecánica, limpieza química y sistemas de reducción electroquímica o electrolítica (Plenderleith, 1967). Estos métodos siguen aplicándose actualmente, aunque la evolución sobre los criterios de restauración y un mayor conocimiento sobre la formación de los procesos corrosivos de los metales ha contribuido a una utilización más selectiva de los mismos, utilizando tratamientos más controlados y acordes a los problemas específicos como el estado de conservación, la morfología de la corrosión, etc., aplicándose en la mayoría de los casos de forma simultánea y complementaria según el estado del objeto, necesidades y metodología establecida (Mourey, 1987). En suma, se seleccionarán las distintas técnicas y productos de limpieza dependiendo de la naturaleza y características de los materiales que se deseen retirar y conservar.

Aunque hay que señalar que, entre estos procedimientos, la limpieza mecánica sigue estando muy presente en las intervenciones actuales, al ser una técnica que se basa en la habilidad, control y minuciosidad del operador su empleo es siempre arriesgado y debe aplicarse por personal especializado en el conjunto de las distintas etapas de la intervención, combinándose frecuentemente con métodos de limpieza química. La limpieza mecánica se basa en la eliminación de los productos de corrosión externos que cubren la superficie original (Bertholon, 2001). Incluye desde útiles como cepillos, escalpelos, bisturí, buril, etc. para eliminar depósitos terrosos, hasta sistemas abrasivos como tornos y vibroincisores para concreciones más duras y compactas (Mourey, 1987). A estos sistemas se añaden los métodos de limpieza por vibración ultrasónica, muy utilizados en pequeñas piezas, aunque su aplicación requiere que los metales tengan un buen núcleo metálico (Organ, 1959).

El principio de la limpieza química consiste en el uso de reactivos para disolver o modificar de forma selectiva el material que se desea eliminar (en este caso los productos de corrosión del metal). Así, la elección del reactivo se hará en base a la naturaleza química de los productos a intervenir (Bertholon et al., 1990). En las limpiezas químicas de las aleaciones de cobre se han venido y vienen utilizando, junto a los tratamientos mecánicos, diferentes reactivos químicos: agentes quelantes⁸ como derivados del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA)⁹,

⁸ Los quelantes, complejantes o agentes secuestrantes son moléculas polares capaces de formar complejos con cationes metálicos mediante uniones electrostáticas sin dejar de ser solubles en agua. Los quelatos son los compuestos que se forman como resultado de la unión de un agente complejante o ligando (moléculas neutras o iones que posean un par de

sal alcalina de Rochelle¹⁰, Calgon© (hexametáfosfato de sodio), entre otros, que se utilizan para la eliminación de los depósitos calcáreos en baños de agua desmineralizada y que al combinar con sales de calcio y magnesio se transforman en sales solubles (Plenderleith, 1967; Stambolov, 1985). Se emplean baños constituidos por disoluciones acuosas de amoníaco, hidróxido de sodio, ácido cítrico con inhibidor de tiourea (North 1987; MacLeod, 1987); pero también de ácido sulfúrico o ácido fórmico diluidos. Estos agentes químicos, que son eficaces en la remoción de depósitos calcáreos y productos de corrosión compactos, pueden afectar sin embargo a las pátinas formadas por los óxidos de cobre y a los carbonatos básicos de cobre.

El sistema de limpieza que se está aplicando de nuevo en el campo del patrimonio metálico es el basado en técnicas electroquímicas, sobre todo para piezas con graves problemas de sales y capas muy duras y adherentes de corrosión. Durante bastante tiempo ha sido un procedimiento muy poco utilizado por considerarse pernicioso para los metales, sobre todo aquellos que no tienen un buen núcleo metálico o que presentan problemas de fragilidad en sus estratos, pero su utilización bajo determinadas condiciones está viéndose incrementada. De hecho, se ha utilizado básicamente, en objetos de gran tamaño de procedencia subacuática (Selwyn et al., 1993; Hamilton, 1976). El tratamiento

electrones libres) con un ión metálico a través de un enlace de coordinación (Bertholon, et al., 1990).

⁹ Las sales del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) actúan como complejantes de los iones Cu^+ y Cu^{2+} de forma particularmente intensa en un medio básico en el que los grupos carboxilo se encuentran ionizados y pueden unirse a los iones metálicos. (Richey, 1982).

¹⁰ La sal de Rochelle (tartrato de sodio y potasio) es un sal del ácido tártrico ($\text{OO}-(\text{CHOH})_2\text{COO}^-$) para tratar las incrustaciones de cobre en reducción electrolítica. Estas sales eliminan CuO y Cu_2O (Plenderleith, 1967).

consiste en la formación de una pila galvánica entre dos metales en la que el objeto a tratar actuará como cátodo y una capa de cinc como ánodo o, mediante un generador exterior con corriente continua, en cuyo caso se dará una reacción electrolítica, en la que el cátodo es el objeto corroído, el ánodo el cinc, y el electrolito un sustancia química. Cuando pasa la corriente hay desprendimiento de hidrógeno en el cátodo y una reducción de los productos de corrosión y posibles sales incrustadas en el objeto. En este proceso es muy fácil que se desprendan partículas de corrosión, siendo peligroso en metales frágiles y mineralizados. El sistema se aplica para, además de eliminar gruesas capas de depósitos calcáreos y productos de corrosión, extraer los cloruros de los objetos de bronce (Jedrzejewska, 1976) y de hierro sobre todo (North, 1987).

Actualmente estas técnicas han mejorado, modificando los tiempos de tratamiento y las intensidades aplicadas, controlando mucho mejor los procesos de limpieza y estabilización (Costa et al., 2009; Degriigny, 2010), aspectos importantes para su aceptación como un método apropiado para la conservación del patrimonio metálico.

Los tratamientos convencionales para retirar y descubrir la superficie original por medio de lavados con agentes químicos, son tratamientos delicados que suelen alterar el aspecto de la pátina. A su vez, los tratamientos manuales pueden dejar huellas de la herramienta como rayados, incisiones, etc. sobre la superficie, sobre todo cuando se trata de concreciones que presentan gran resistencia por su dureza y adherencia (Veprek et al., 1984). Las técnicas de limpieza y estabilización con plasma proporcionan un método alternativo de gran efectividad para resolver problemas que los métodos convencionales no pueden

garantizar. Se trata de una técnica que consiste en introducir el gas en un recipiente o campana donde se produce el vacío con presión muy baja en el que, con ayuda de una fuente de corriente y unos electrodos, se produce un gas ionizado o plasma que tiene la propiedad de reducir los metales oxidados. Se pueden utilizar distintos tipos de gases, aunque los más utilizados son el oxígeno y el hidrógeno (Borrós et al., 2006). El plasma de oxígeno se utiliza para oxidar los compuestos orgánicos a agua y monóxido de carbono a temperatura ordinaria y el plasma de hidrógeno se utiliza para reducir ciertos productos de corrosión a estado metálico (Mourrey, 1987; Borrós et al., 2006). Su aplicación en la limpieza y eliminación de los sulfuros de plata ha sido muy efectivo (Daniels, 1981). La técnica resulta particularmente efectiva en la eliminación de los cloruros de los objetos con problemas de corrosión activa, sobre todo en aquellas piezas en las que es difícil acceder a la total eliminación de los mismos. Durante el tratamiento de reducción se genera ácido clorhídrico que se elimina mediante lavados prolongados (El Shaer et al., 1998).

Un método que también se ha ido incorporando recientemente a la conservación de metales arqueológicos es la técnica láser. Se trata de un tratamiento físico de limpieza por desincrustación fotónica, con resultados bastante inofensivos para los materiales tratados, que se viene utilizando desde los años 70, sobre todo en conservación-restauración del ámbito arquitectónico (mármol y caliza), extendiéndose al tratamiento de plomo y bronce y adaptándose, desde hace algunos años, a materiales óseos y cerámicos, entre otros. Su incorporación a materiales metálicos arqueológicos data de finales de los noventa (Copper, 1998; Pini y Salimbeni, 2001), siendo muy importante en este

tipo de materiales la posibilidad de –a diferencia de los métodos tradicionales- intervención sin contacto directo con las piezas para retirar las concreciones de carbonatos, óxidos, depósitos calcáreos, etc. Muchos de los objetos metálicos presentan problemas de fragilidad y descohesión laminar, lo que hace difícil los trabajos directos sobre la pieza utilizando tanto medios mecánicos como químicos y electroquímicos.

Esta técnica de limpieza ha generado grandes expectativas en el ámbito de la conservación del patrimonio cultural, habiéndose obtenido durante estos años experiencias positivas en el campo de la recuperación de objetos metálicos. No obstante, la aplicación de la misma debe ir acompañada del conocimiento de las características físico-químicas de los materiales para determinar qué parámetros deben establecerse para cada caso. El tipo de láser más apropiado en la limpieza de metales es el que actúa en la longitud de onda infrarroja (sistema Q-switch), emitiendo la luz en pulsos muy cortos y muy energéticos elevando la temperatura en el punto de contacto, produciendo por ablación la eliminación de los materiales que forman los estratos de corrosión. Las experiencias en distintos metales no ha obtenido la misma respuesta, siendo tema de debate e investigación de grupos internacionales y nacionales (LACONA). Los trabajos que a nivel nacional desarrolla el equipo de Joaquín Barrio en el Servicio de Conservación, Restauración y Estudios Científicos del Patrimonio Arqueológico (SECYR) sobre aplicación de la técnica láser (Barrio et al., 2006; Barrio, 2010) a la limpieza de metales arqueológicos son un referente en este campo y de gran interés para los profesionales del ámbito de la conservación-restauración de bienes culturales.

3.4.4. La estabilización del bronce

Este es un problema que, aunque viene tratándose desde hace décadas, tiene difícil solución. Con la eliminación de los productos de corrosión no se asegura la estabilidad en los broncees arqueológicos. Es necesaria la aplicación de tratamientos, focalizados en la decloruración, que estabilicen el bronce, bien sea por medios extractivos, aislantes o por la transformación en productos más estables, como proceso fundamental para su preservación. Para eliminar los compuestos de naturaleza inestable capaces de desencadenar nuevos procesos de corrosión es necesario conocer el proceso de formación de los mismos y su ubicación en las capas de corrosión así como distinguir si éstos se encuentran en procesos activos. Los principales responsables de estos procesos, los cloruros de cobre, son compuestos de un color verde claro grisáceo que, como ya se ha indicado, se encuentran en el fondo de los cráteres bajo las capas de cuprita (Robbiola, 1987). En la historia de la conservación-restauración se han venido aplicando distintos tratamientos basados en lavados, baños químicos, métodos de tratamiento mediante de plasma de hidrógeno y argón, y sobre todo métodos electrolíticos, muy cuestionados por su agresividad sobre las pátinas del bronce. Para seleccionar un determinado método de estabilización resulta esencial conocer el estado del metal, tanto mediante técnicas de análisis morfológicos como a través de la exploración radiográfica para conocer si mantiene núcleo metálico, o si a nivel estructural pueden o no resistir ciertos tratamientos que puede ocasionar daños a la integridad del material.

A principios del siglo pasado se utilizaron lavados intensivos con agua. El tratamiento se basa en la inmersión de los objetos en baños de agua desionizada o desmineralizada, renovada periódicamente para eliminar las sales (Organ, 1955; Plenderleith, 1967). Estos tratamientos eran muy frecuentes en los bronce y hierros de procedencia subacuática, y se apoyan también en métodos mecánicos para la eliminación de los materiales que forman concreciones gruesas (Bertholon, 2001). En los tratamientos descritos por Rosenberg, el aumento de la temperatura de los baños de lavado aceleran especialmente en el caso de objetos de hierro, los procesos de estabilización (Rosenberg, 1917). El nivel de cloruros en las aguas de lavado, indicativo de la eficacia de la decloración, se verificaba mediante el test de nitrato de plata una vez concluidos los lavados (Rathgen, 1915).

La acción perniciosa de los cloruros como causa y fuente de destrucción del bronce empieza a considerarse y tener prioridad en los tratamientos de conservación ya en el siglo XIX (Rathgen, 1915; Krefting, 1892; Petrie, 1972) y se reconoce como problema fundamental en el tratamiento del bronce, considerando objetivo prioritario su eliminación como requisito esencial para su estabilización. En los años 20 se empieza a contemplar la importancia de los estratos que componen la superficie original (Rathgen, 1915; Scott, 1926) frente al criterio de dejar el metal desnudo. Con la introducción del método Rosenberg, la idea de dejar el metal vivo en la corrosión activa no es una alternativa viable, sin embargo, la pérdida de tales superficies que se produce en algunos tratamientos podría aceptarse en último término a fin de estabilizar los bronce. Un procedimiento basado en baños de agua amoniacal es el

método Thouvenin, basado en las propiedades del amoníaco anhidro para evitar los procesos de corrosión (Thouvenin, 1958).

Los trabajos de Rosenberg supusieron un paso importante y una nueva concepción que puede considerarse precursora directa de los métodos de conservación actuales. El conocido como método Rosenberg (Plenderleith, 1967) aborda los tratamientos de estabilización en las aleaciones de cobre de forma localizada, mediante el uso de láminas de aluminio y agar-agar y glicerina. Éstas se colocan en los focos de cloruro y sobre ellas la lámina de aluminio. El agar-agar (polisacárido extraído, entre otras, de algas agarofitas que suelen presentarse en forma de polvo teniendo un notable poder de gelificación) funciona como electrolito y por un proceso electroquímico los iones cloro migran hacia el aluminio obteniendo, por una exposición a una HR del 100%, el cloruro de aluminio que solubiliza por medio de baños en agua desmineralizada (Rosenberg, 1917). Una de las opciones que apunta el autor sobre este sistema es la introducción en una “cámara húmeda” para optimizar el tratamiento (Rosenberg, 1917).

Otro sistema utilizado es el aislamiento de la corrosión, cuando está localizada en focos activos, empleando el método del sellado u obturación mediante óxido de plata (Ag_2O), aplicado tras la limpieza del foco de cloruro. El óxido de plata es depositado en el mismo cráter (Organ, 1977) transformándose en cloruro de plata, un compuesto más estable, comprobando mediante “cámara húmeda” si el tratamiento ha sido efectivo.

El método B70 se fundamenta en la capacidad del amoníaco para disolver compuestos de cobre insolubles en agua y no atacar la pátina

primaria del metal. Provoca la formación de CuCO_3 en la superficie de cloruros cuprosos en contacto con el medio ambiente. El procedimiento consta de un primer baño en una disolución de amoníaco en H_2O que disuelve el cobre y un segundo baño con una disolución de peróxido de oxígeno en metanol, oxidando los focos (Miccio et.al., 1974).

La extracción de los cloruros en baños de sesquicarbonato sódico (mezcla de carbonato y bicarbonato sódicos al 50%) es uno de los tratamientos más utilizados para la eliminación de los cloruros de cobre (principalmente CuCl) en los bronces o aleaciones de base cobre (Plenderleith, 1967; Organ, 1977; Bertholon, 1997). Se utiliza en baños de agua desmineralizada a un porcentaje 3-5%, con la finalidad de descomponer y liberar los iones cloruro (Stambolov, 1985). Las soluciones alcalinas tienen un efecto neutralizador del ácido clorhídrico que se libera en la reacción al ser atacados los cloruros (Oddy y Hughes, 1970). Se utilizan también combinados con otros agentes químicos como la sal de Rochelle (Scott, 1926). El procedimiento consiste en la revisión y medición periódica de los baños para comprobar el nivel de cloruros hasta conseguir estabilizar la pieza (Macleod, 1984). Este método puede formar cristalizaciones de carbonatos en la superficie (predominantemente malaquita), debido al bicarbonato que entra en su composición. Requiere una serie de lavados con agua desionizada para eliminar completamente los restos de estos agentes químicos. Son tratamientos lentos, prolongándose incluso más de un año (Plenderleith, 1967; Organ, 1977). Para agilizar el procedimiento se utilizan las técnicas electrolíticas (electrolisis) utilizando una fuente de corriente continua, en la que cátodo es el objeto, con particular empleo en el tratamiento del patrimonio metálico subacuático (Plenderleith, 1967;

North, 1987). Los tratamientos de reducción electroquímica se utilizaron prolíficamente entre las décadas de los 60 y los 80, formando parte del conjunto de técnicas conservativas para descartarse a partir de entonces ante la constatación de los estragos producidos sobre las pátinas de los bronce y sobre objetos de hierro y bronce que conservaban poco núcleo metálico.

Actualmente, gracias a grupos de trabajo en proyectos internacionales (Bromec), se han reconsiderando las técnicas electroquímicas en los tratamientos conservativos en materiales metálicos (Bertholon et al., 1997; Costa, 2002; Degrigny, 2010), tendencia iniciada por France-Lanord, que propone la reducción electrolítica con corrientes de baja intensidad para aumentar la eliminación de cloruros, sin eliminar los productos estables que forman la pátina, para aplicarlas a los bronce marinos (France-Lanord, 1962b).

Otro sistema de extracción de cloruros en bronce es mediante una disolución de 2-amino-5-mercapto-1, 3, 4-tiodiazol (AMT), una sustancia soluble en agua caliente y alcohol que tiene efecto estabilizador e inhibidor de la corrosión, al mismo tiempo que facilita la extracción de cloruros (Donald, 1987). El AMT se combina con los cloruros e hidroxiclорuros de cobre formando un precipitado amarillento (Faltermeir, 1998). La reacción se produce en los focos de la corrosión ¹¹

¹¹ Durante la corrosión por picaduras las zonas anódicas del centro de los pozos se corroe activamente, mientras que la zona circundante es catódica. Teniendo en cuenta el caso de corrosión activa, las partes metálicas actúan como ánodo y las capas de corrosión actúan principalmente como cátodo y en el interior de las picaduras de corrosión también pueden ser anódicas. Debido a la heterogeneidad de una aleación los productos de corrosión las zonas catódicas y anódicas no están del todo definidas, por lo que los

donde éstos se encuentran (Faltermeier, 1999), eliminándose el precipitado mediante lavados con etanol.

3.4.5. Inhibición y películas protectoras

Desde el punto de vista estrictamente conservativo, no hay ningún método que pueda considerarse óptimo al cien por cien, siendo necesario en la mayoría de los casos la combinación de distintos tratamientos y la aplicación de inhibidores que protejan mediante una barrera físico-química el metal separándolo del medio ambiente, humedad y contaminantes atmosféricos, para disminuir o evitar los procesos corrosivos. Aunque generalmente su eficacia es limitada en el tiempo – son tratamientos que se deben comprobar periódicamente si se quiere mantener a largo plazo la estabilidad del metal- la aplicación de inhibidores tras los procesos de limpieza y estabilización se consideran esenciales para la conservación de los objetos metálicos. Existe un abanico amplio de sistemas e inhibidores (Mouray, 1987), de tipo inorgánico (para metales que han estado en medios acuosos), como son nitrato de sodio, cromato de sodio, etc. y de tipo orgánico y pueden ser naturales o sintéticos.

El benzotriazol (BTA) es uno de los inhibidores más utilizados en bronceos históricos y arqueológicos. La molécula de BTA está formada por un anillo aromático y tres átomos de nitrógeno que, por su capacidad de complejación actúa como barrera contra la corrosión. En la actualidad se investiga activamente en el desarrollo de nuevos inhibidores de

mejores inhibidores reaccionan en áreas anódicas y catódicas (Faltermeier, 1999).

corrosión, siendo la capacidad de absorción sobre la pátina del metal formando una barrera hidrorrepelente su característica principal (MacLeod, 1987). El procedimiento para aplicar los inhibidores puede ser bien por inmersión o -en objetos de un cierto tamaño- por impregnación con brocha de disoluciones alcohólicas o hicroalcohólicas de los mismos (Sharma et al., 2003). Los inhibidores pueden originar un cambio cromático en la superficie del metal, produciendo, en el caso del benzotriazol, un ligero oscurecimiento.

Otros métodos para proteger el metal del medio ambiente son los sistemas de aislamiento de la superficie mediante la aplicación de capas o films selladores a fin de formar una barrera física contra los ambientes húmedos y contaminantes. La conservación de los metales arqueológicos depende de los tratamientos que se aplican y de las condiciones externas, por lo que, ante la vulnerabilidad del material, la calidad y eficacia de estos materiales ha sido tema de investigación. En este sentido las aportaciones y resultados sobre condiciones técnicas y comportamiento de los distintos materiales protectores aplicados a diferentes metales publicados por W. Mourey han sido un manual indispensable en la conservación de metales (Mourey, 1987, 1997). Desde antiguo se han utilizado sustancias como barnices, aceites, o grasas para proteger los metales, derivados vegetales, parafinas, cera de abeja, etc. Tras la segunda guerra mundial aparecen materiales protectores comerciales de tipo polimérico, bien celulósico como Frigilene[®] y Ercalene[®], o las nitrocelulósicas Betacryl[®] (metacrilato de butilo). Todos estos polímeros se han ido reemplazando/complementando por resinas sintéticas tales como Paraloid[®], así como la combinación de ésta con inhibidores, como benzotriazol (Incralac[®]), muy utilizados en bronce expuestos en

ambientes al aire libre, que utilizados junto a las ceras microcristalinas (Mourey, 1987b), siguen aplicándose actualmente. Aunque los resultados de los productos utilizados en restauración se obtienen a medio o largo plazo, la investigación sobre protectores y consolidantes (Cano et al. 2008), está abriendo un amplio panorama en este campo, sobre todo con los nuevos materiales que se están incorporando en el ámbito de la Conservación. En el caso de los metales, el ORMOCERs[®], es un copolímero que está siendo muy eficaz en la protección de superficies metálicas deterioradas (Barrio, 2006), aunque los resultados experimentales que se conocen hacen referencia a su aplicación en metales modernos en el campo de la industria y bronce al exterior.

3.5. CONSERVACIÓN PREVENTIVA

3.5.1. Generalidades

La evolución en materia de prevención descansa en gran medida en el cumplimiento de las normativas jurídicas y deontológicas que son de aplicación en la protección del patrimonio cultural. La conservación preventiva contempla un conjunto de actuaciones directas o indirectas cuya finalidad es procurar la estabilidad de las obras, tanto a nivel físico-químico como estructural, y prologar el buen estado de las mismas durante el mayor tiempo posible, es decir, procurar la integridad física, cultural y funcional de los bienes culturales (González-Varas, 1999). El término “conservación indirecta” se suele identificar con el de conservación preventiva entendida como el conjunto de acciones que actúan indirectamente sobre el bien cultural para controlar su deterioro antes de que se produzca. En este sentido, la conservación no depende de

las acciones directas del especialista, sino que intervienen todas las áreas que pueden afectar a la integridad del objeto o de la colección (Guichen, 1999).

Aunque la idea de preservación a largo plazo ha sido consustancial a la restauración, no ha sido hasta hace algunas décadas cuando el término de conservación preventiva ha ido consolidándose de una manera paulatina en todos los estamentos relacionados con el patrimonio cultural hasta constituir, posiblemente, uno de los elementos más importantes de la conservación. El desarrollo y evolución de la conservación preventiva como disciplina individualizada viene dada por varias razones: en primer lugar los nuevos planteamientos en materia de restauración, centrados en los criterios no excesivamente intervencionistas que la conservación-restauración actual requiere para las intervenciones sobre Patrimonio Cultural. Otro factor importante es la incorporación de la investigación científica y su aportación en el diagnóstico y conocimiento de los procesos de alteración, (Herráez, 1999), sin olvidar la labor de conservación y prevención de las instituciones museísticas, basada en establecer medidas para minimizar los daños y alteraciones de las colecciones aplicando protocolos de actuación global.

La creación de la Oficina Internacional de Museos hacia final de la década de los 20 del siglo pasado, supuso un avance importante en la conservación preventiva en materia de prevención dentro en el conjunto de actividades del Museo. En 1927 se crea la publicación *Museion* sobre condiciones ambientales, sistemas expositivos, almacenamiento, etc. Posteriormente, en el año 1948, es la Organización de Naciones Unidas y el Consejo Internacional de Museos (ICOM) asociado a la UNESCO, el

que publica Museum Internacional, también con temas de museología y restauración y que ha tenido gran repercusión en el ámbito de la conservación y restauración. En la década de los 30 del pasado siglo se encuentran alusiones a la prevención de los objetos de arte en publicaciones de Rathgen, Rosenberg y Coremans que desarrollaron trabajos sobre control del clima. Precisamente Rosenberg en su artículo “Antiquities and Humidity” de 1930, recomienda los valores de humedad relativa entre 45 y 65% para las antigüedades formadas por materiales inorgánicos y en la década de los 50 del siglo pasado, conservadores como Plenderleith en el British Museum de Londres y otros colaboradores del campo de la conservación y de la ciencia, hablan de agentes de deterioro y de la influencia del medio ambiente en la buena conservación de las colecciones, sin utilizar todavía la acepción de conservación preventiva. En esta década se crea el Centro Internacional para el estudio de la Preservación y Restauración de Bienes Culturales en Roma (ICCROM) que coordina proyectos internacionales y formación especializada. En España un hito importante es la creación del Instituto Central de Conservación y Restauración de obras y Objetos de Arte, Arqueología y Etnología (ICCROA). En 1965 se funda en Varsovia el ICOMOS-Consejo Internacional de Monumentos Histórico-Artísticos. En 1978 se publica *The Museum Environment* de Garry Thomson, asesor de la Galería Nacional de Londres entre 1960 y 1985. Las teorías de Garry Thomson marcan las últimas décadas en materia de conservación preventiva con la publicación del libro *El Museo y su Entorno*. Dirigida a conservadores de museos y profesionales que desarrollan su trabajo en el campo de la investigación en conservación, es la primera publicación que plantea la problemática que genera las instalaciones de sistemas de

aire acondicionado en los museos y la importancia del control medioambiental en los lugares donde se exhiben las colecciones. Organismos como IIC, ICOM, ICOMOS e ICCROM, junto con los centros nacionales y territoriales y laboratorios de restauración son los que marcarán las pautas en cuanto a la conservación preventiva en un futuro inmediato (García Hernández, 2013).

3.5.2. La prevención en los metales arqueológicos

La preservación de los objetos metálicos en los Museos depende fundamentalmente de establecer metodologías y protocolos de actuación sobre los factores de riesgo, fundamentalmente iluminación, factores climáticos y contaminantes para controlar o, al menos minimizar, su deterioro. En este sentido, además de la importancia de las dotaciones y de las instalaciones que posean los Museos, el seguimiento es esencial para el control y evolución del estado de las colecciones (Herráez, et al., 1999). Los márgenes en cuanto a los valores de temperatura, humedad, iluminación, etc. que puedan garantizar la estabilidad de los objetos es un tema sujeto a controversia. En general, los estudios sobre el tema inciden sobre un tipo de material o colección determinada, estableciendo los márgenes de tolerancia y rangos adecuados a colecciones concretas pero es difícil establecer pautas de validez general (Michalsky, 1993).

Los estudios sobre la corrosión han influido notablemente sobre la incidencia que los contaminantes tienen en el deterioro de los objetos metálicos en los ambientes museísticos. Un grupo de contaminantes que afecta a los objetos de cobre y aleaciones de base cobre son el dióxido de azufre y el ion cloruro (Cano y Bastidas, 2006). Desde el punto de vista conservativo los compuestos orgánicos que desprenden materiales como

las maderas utilizadas en la fabricación de las vitrinas (roble, tableros aglomerados, haya, pino de Oregón, etc.) en los que se encuentra el ácido acético y fórmico y ciertas pinturas alquídicas (Cano, 2006) constituyen una fuente de contaminación importante.

Evitar los problemas causados por la conservación es complejo, siendo necesaria una planificación de preservación. La asamblea del ICOM celebrada en Seúl en 2004, acepta por primera vez dentro de su código ético el término de conservación preventiva y lo define como “*un elemento importante de la política de los museos y de la protección de las colecciones*”..... y considera que... “*Los miembros de la profesión museológica deben crear y mantener un ambiente protector para las colecciones de las cuales se encargan, tanto las que sean almacenadas, como las expuestas o las que estén en tránsito*”. En este sentido el ICOM subraya la corresponsabilidad tanto de conservador-restaurador, director, personal científico, etc. Esto implica integrar disciplinas para el estudio global de materiales, estudios sobre contaminantes y factores medioambientales.

4 PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

4. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

De acuerdo con los objetivos planteados en la sección 2, en la Figura 4.1 se muestran las fases del desarrollo de la investigación:

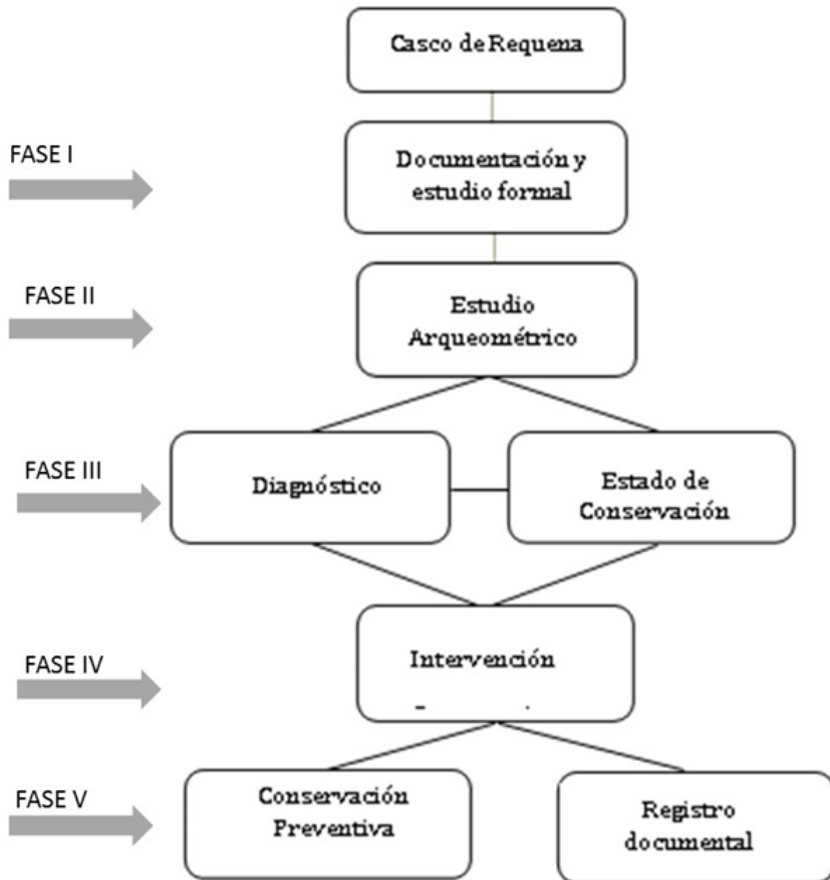


Figura 4.1 Diagrama de las fases de la investigación.

El objeto de la investigación es el estudio del casco de bronce partiendo de su análisis esencial de los datos tecnológicos, estéticos, funcionales,

tipológicos y conservativos. Las operaciones a desarrollar en las sucesivas fases del estudio se resumen en:

Fase I

- Consistente en el estudio previo documental y fotográfico, análisis formal y el estudio tipológico.

Fase II Estudios analíticos: Estudio arqueométrico

La metodología propuesta descansa en primer lugar sobre los estudios analíticos dirigidos a determinar el estado de conservación de las piezas:

- Determinación del estado de conservación, diagnósticos de los problemas y procesos de alteración.
- Estudio de los mecanismos de alteración, físicos, químicos, biológicos, etc. y de los factores que inciden en los mismos: composición química, estructura, procedencia...

Los métodos de análisis propuestos incluyen:

- Análisis morfológico y estructural de las piezas, con estudio de fisuras, manufactura y estado estructural. Estudios mediante microscopía óptica, electrónica y metalográfica; empleo de técnicas radiológicas (RX, TAC); ensayos de dureza Vickers
- Análisis químico y electroquímico dirigido al estudio y composición del material original de las piezas y de los estratos de alteración. Como técnicas a utilizar la microscopía electrónica de barrido con análisis mediante dispersión de rayos X y espectrometría de fluorescencia de rayos X.

Fase III Diagnóstico-Estado de conservación

- Valoración de los resultados analíticos

Fase IV Intervención conservadora:

- Limpieza y eliminación de las capas de alteración.
- Estabilización: aplicación de las técnicas de inhibición de la corrosión y estabilización.

Fase V Conservación preventiva

- Estudio mecánico y dimensional de las piezas, específicamente dirigido a determinación de las repercusiones mecánicas en el estado de deterioro de la pieza.
- Registro documental mediante sistema de digitalización 3D

**5 ESTUDIO DE LOS CONTENIDOS FORMALES
Y TIPO-CRONOLÓGICOS**

5. ESTUDIO DE CONTENIDOS FORMALES Y TIPO-CRONOLÓGICOS

5.1. CIRCUNSTANCIAS DEL HALLAZGO

El casco ingresó en los fondos del Museo Municipal de Requena en el año 1994 (Registro: MM-D94/001). Las circunstancias del hallazgo se desconocen, aunque todo parece indicar que su procedencia fue consecuencia de un expolio de



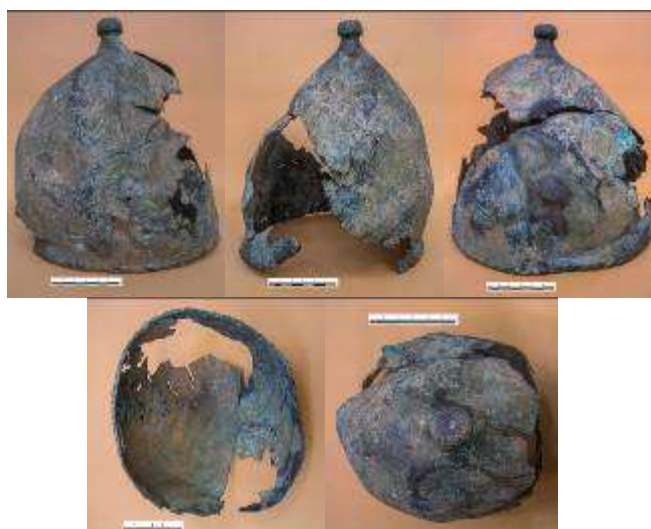
Figura 5.1. El río Cabriel en la zona de Puente Vado

alguna necrópolis del entorno del río Cabriel. El aficionado que lo encontró procedía de Minglanilla (Cuenca) y en un principio intentó buscar un comprador para la pieza. En aquellos años se desmanteló una red clandestina que se dedicaba al expolio de yacimientos para la venta de piezas arqueológicas, deteniendo a personas relacionadas con el propietario, situación que al parecer fue decisoria para su donación al Museo, poniéndose en contacto con el mismo a través de un vecino de Camporrobles, profesor de enseñanza media, aficionado a la arqueología y que ya había montado una colección de piezas procedentes de yacimientos del entorno, sobre todo con piezas expoliadas del Molón. Cuando se depositó en el Museo de Requena, el propietario fue remiso a dar datos sobre el lugar exacto por temor a posibles excavaciones en sus propiedades, por lo que se intuye que podría proceder de la provincia de

Cuenca, al otro lado del río Cabriel. Pasado un tiempo, algunos arqueólogos vinculados al Museo de Cuenca, supieron que su procedencia, casi con certeza, podría ser una necrópolis de la Granja de Iniesta, motivo por el que el propietario lo depositó en Requena.

5.2. MORFOLOGÍA, CONSTITUCIÓN Y DIMENSIONES

a) Morfología



Figuras 5.2. Distintas vistas del Casco. Estado inicial

Se trata de un casco de tipo montefortino, realizado en lámina de bronce por la técnica de fundición y finalizado mediante martillado, que se presenta roto, con algunas lagunas significativas, y fuertemente deformado en diversos puntos. Pese a la deformación, se conserva parte de la calota, del borde, del paranuca y el botón remate superior. Entre las faltas destaca una amplia porción de la parte frontal, la parte derecha del

paranuca y de la parte posterior de la calota. Por otro lado, se reconocen sobre los lados de la calota numerosas marcas de golpes, especialmente en la zona mediana, que provocaron un aplastamiento parcial como puede apreciarse en las diferentes vistas en la Figura 5.2.

A pesar del estado de conservación, puede asegurarse que la forma original de la calota sería hemisférica, muy probablemente de tipo hemisférico alargado con corto paranuca oblicuo. En la parte superior del Casco, el remate de la calota corresponde a un botón hueco de forma troncocónica aplastada (Figura 5.3).



Figura 5.3. Izquierda: Detalle de la decoración de botón apical del Casco donde se observa los motivos de la decoración. Derecha: Vista cenital de los pétalos.

A los lados de la calota, en su parte interna, se encuentran los restos de las bisagras que en origen habrían facilitado la articulación de dos paragnátides móviles (que presentan orificio en el borde, para las correas del barboquejo. Se conserva una bisagra rota y dos remaches para las carrilleras que, como es habitual en los hallazgos de ejemplares peninsulares semejantes, no aparecen en los hallazgos), como se observa

en la Figura 5.4. En la parte inferior de la calota, se sitúa un borde ligeramente más grueso que ésta, de sección plano-convexa y decorado por una serie de incisiones.



Figura 5.4. *Detalle de la bisagra donde se articularia la carrillera*

b) Decoración

La decoración del casco es incisa y se sitúa en dos puntos: el botón y el borde inferior.

El botón apical está decorado con dos órdenes perfectamente sobrepuestos de óvulos incisos en relieve, cerrado en la parte inferior por un cordoncillo en relieve. Sobre la parte superior del botón se documenta un motivo floral estilizado, compuesto de 19 pétalos organizados alrededor de una leve depresión circular y central (Figura 5.3).

El borde inferior está decorado con un motivo plástico sogueado realizado por una secuencia de incisiones profundas (Figura 5.4)

Las incisiones oblicuas y paralelas invierten su propia inclinación a partir del centro de la parte frontal para encontrarse de nuevo en el centro del paranuca (sobre algunos ejemplares pertenecientes a la misma clase tipológica del casco en examen se documenta un motivo floral destacado sobre el borde, en posición central respecto a la parte frontal, que sirve para organizar la orientación de líneas paralelas y oblicuas del cordón). Encima del borde, la decoración se organiza en base a cuatro líneas paralelas entre sí y respecto al borde inferior del casco, que definen tres registros alternativamente decorado y liso. Se trata, partiendo del borde, de un registro inferior decorado con una secuencia de trazos verticales paralelos incisos, seguido de una moldura lisa de perfil acanalado y, por último, de una cenefa continua incisa con el motivo de espina de pez, la cual sigue la misma orientación que los motivos incisos en el borde (Figura 5.5).



Figura 5.5. *Detalle de la decoración sogueado y líneas incisas del borde inferior del Casco.*

Dado el estado de la pieza, las dimensiones medidas poseen un valor solamente aproximado en relación al dimensionado original. Como medidas principales: Altura máxima del casco: 220 mm; Diámetro mayor interno (frente nunca): 200 mm; Diámetro menor interno: 170 mm; Espesor medio de la chapa: 1,1 mm.

Medidas del borde inferior: Espesores máximo y mínimo del sogueado: [3,82, 4,6] mm; Altura y anchura media del módulo ornamental del sogueado: 14,96 mm y 7,42 mm

Medidas del botón superior: Diámetro máximo de la pared lateral: 27,1 mm; Diámetro mínimo de la pared lateral: 21,4 mm; Altura de la pared lateral: 13,56 mm; Diámetro del ornamento superior: 20,4 mm; Anchura y altura medias del módulo ornamental de la pared: 4,73 mm y 8,78 mm; Anchura y longitud media del módulo ornamental superior repetido: (perímetro) / (16 repeticiones) = $(2\pi 20,4)/16 = 0,6$ mm.

Masa: $1.106,36 \pm 0,01$ gr.

d) Funcionalidad:

Entre los elementos de la panoplia defensiva del guerrero, el casco constituye un elemento de defensa corporal pasiva. La cabeza era una parte vulnerable del cuerpo, que necesariamente se debía proteger para poder seguir en combate. Cualquier herida incapacitaba al guerrero o le producía la muerte. Además del carácter bélico, el casco se significó como un elemento de ostentación, llegando a llevar elementos añadidos como plumas y decoraciones repujadas. Su fabricación era relativamente compleja, generalmente batidos en una sola lámina de bronce (Quesada, 1997b).

5.3 Caracterización tipo- cronológica¹

El Casco del Museo Municipal de Requena, como ya ha sido observado, entra en la tipología de los cascos comúnmente definidos como de tipo Montefortino o “gorra de jockey”², producidos y difundidos en la Península itálica a partir de la mitad del s. IV a.C. y sucesivamente atestiguados en todo el arco Mediterráneo y en la parte septentrional del Mar Negro.

Desde un punto de vista morfológico y decorativo el Casco encuentra un paralelo prácticamente idéntico en un ejemplar en el mercado anticuario (evidentemente descontextualizado) (Figura 5.6) La única diferencia³ entre los dos cascos corresponde al estado de conservación en que se encuentran: uno intencionadamente destruido (Museo de Requena) y el segundo íntegro⁴ (Figura 5.7)

¹ Estudio tipológico aportado por la D^a Marta Mazzoli (Mazzoli, 2012) y Dr. Alberto J. Lorrio, Departamento de Prehistoria de la Universidad de Alicante

² Se citan aquí las dos nomenclaturas principales con las que en la literatura hispana aparecen normalmente citados los cascos pertenecientes a esta clase tipológica. Para las principales propuestas tipológicas *vid.* Robinson (1975), Coarelli (1976), Schaaff (1988), Junckelmann (2000). Para la tipología de los cascos de tipo Montefortino en la Península Ibérica *vid.* García-Mauriño (1993), Quesada (1997a), Quesada (1997b). Para una síntesis general y catálogo actualizado *vid.* Mazzoli (2012) y Mazzoli (en prensa).

³ Otra diferencia entre ambos cascos es la presencia del aplique sobre la frente del casco del mercado anticuario. Aunque muy probablemente corresponde un *pastiche* más que un elemento original del casco. De este modo, este elemento no se considera en esta comparativa con el casco de Requena. Para una discusión sobre el tema *vid.* Mazzoli (2012).

⁴ Sobre la inutilización ritual de los cascos en la Península Ibérica *vid.* Quesada y Valero (2011-2012), Graells y Lorrio (2013), Graells et al., (2014).



Figura 5.6. Casco Montefortino
*Christie's: The Art of Warfare. The
Axel Guttman collection Part I. 6
Nov. 2002, Sale 9482, Lote 72, 89.
Fotografía cedida por Dra. Mazzoli.*



Figura 5.7. Casco Montefortino de
Requena

A causa de las lagunas y de las deformaciones, el único parámetro para comprobar las dimensiones de los dos ejemplares es la altura, que en el ejemplar del Museo de Requena es de 22 cm y el del mercado anticuario de 22,2 cm, es decir, que cuanto a dimensiones parece observarse una correspondencia entre ambos. La proximidad también se observa en detalles decorativos como ocurre en el borde con decoración de profundas líneas incisas que las presenta de manera individual, detalle que contrasta con la norma habitual de agrupar las incisiones por parejas. En Italia se reconoce este motivo sobre el borde de algunos cascos a partir del último tercio del siglo IV a.C. para, posteriormente (a partir del siglo III a.C.), convertirse en el modelo exclusivo. En la necrópolis de Montefortino, el casco de la tumba 25 (Brizio, 1899) presenta un borde similar al del Museo de Requena. Otros ejemplares con bordes similares

proceden principalmente de hallazgos marinos sicilianos⁵ y de la Península Ibérica⁶. De todos modos, las diferencias entre el acabado plástico de los bordes o por la forma de las calotas mucho más estiradas en estos últimos ejemplares, hace que no puedan considerarse como paralelos exactos del ejemplar del Museo de Requena.

Otro detalle decorativo importante es el motivo inciso sobre el botón de remate de la calota, la superposición de dos cenefas de óvulos, puesto que es un detalle característico de los cascos del siglo III a.C. Lo que hace particular el Casco de Requena es la disposición de los óvulos de ambas cenefas, alineados casi perfectamente unos sobre otros: en la mayoría de los otros ejemplares con esta decoración, los óvulos se presentan alternos, superponiendo a un óvulo el espacio de los dos superiores⁷. Estos dos detalles decorativos, aparentemente menores, se asocian únicamente en un grupo de cascos muy restringido, del que forman parte un mínimo de tres tipos y que presentan una distribución principal entre Sicilia y la Península Ibérica.

La buena factura del Casco de Requena y los paralelos con otros ejemplares permite proponer su producción en un taller de la Península Itálica, seguramente activo durante el siglo III a.C., en el que se producirían tanto tipos con la calota hemisférica ligeramente estirada

⁵ Eraclea Minoa (Castellana, 2006), Camarina (Di Stefano, 2008), Egadi (como mínimo 2 ejemplares: Tusa y Royal (2012), Playa Grande (Scerra, 2010).

⁶ Benicarló (Oliver 1987-1988), Galicia (Graells et al., 2014). Otros casos de incisiones paralelas individuales sobre los bordes se documentan sobre otros ejemplares de cascos de tipo Montefortino de la Península Ibérica, pero de cronologías más recientes (para una discusión *vid.* Mazzoli, 2012).

⁷ Esta observación se basa únicamente en lo visto a partir de las fotografías, de modo que debería verificarse.

como los tipos con la calota cónica. La cronología sugerida por la morfología y motivos decorativos permite encuadrar el Casco del Museo de Requena en torno a la mitad del siglo III a.C., momento en el que los cascos de tipo Montefortino empezaron a distribuirse de manera frecuente fuera de la Península Itálica. La cronología y los paralelismos con ejemplares identificados en Sicilia permiten, además, conectar la pieza con los eventos de la primera guerra púnica.

5.4 Mapeado del estado inicial del Casco

La Figura 5.8 muestra la distribución espacial de las zonas del casco en su estado inicial con diferentes coloraciones que informan de la presencia de diferentes tipos de corrosión en la pieza. Aunque en ese primer estadio de deterioro no se pudieran identificar con exactitud se realizó un mapa de la distribución de los diferentes estratos y depósitos de compuestos minerales que presentaba el Casco.

En los recuadros superiores y de izquierda a derecha se reflejan:

Zonas con acumulación de depósitos terrosos

Zonas rojo oscuro que podrían corresponder los óxidos de cobre

Zonas verdes que podría representar distintos tipos de corrosión: carbonatos básicos, cloruros e hidroxiclорuros, etc.

Zonas blancas que corresponderían a carbonatos de calcio

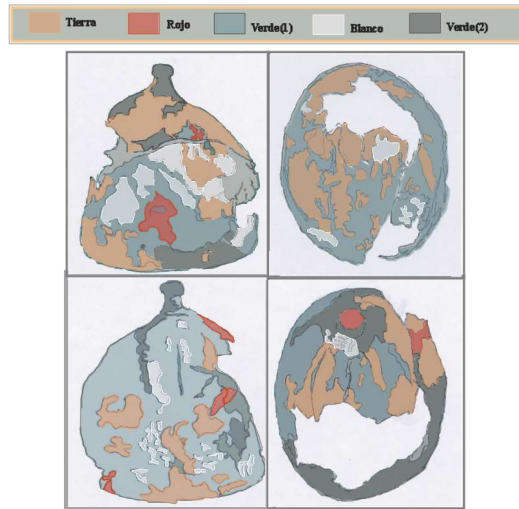


Figura 5.8. Mapa del estado de conservación inicial del Casco.

6 ESTUDIO ARQUEOMÉTRICO

6. ESTUDIO ARQUEOMÉTRICO

6.1. ANÁLISIS RADIOGRÁFICO

6.1.1. Generalidades

Una de las técnicas de análisis utilizadas, y que forma parte de los estudios arqueométricos aplicados al Casco, es el estudio radiográfico. Se plantea como un paso previo al proceso de intervención, necesario para esta investigación. Los registros radiográficos contribuyen a la interpretación del estado de conservación y son susceptibles de aportar información sobre la estructura interna, el núcleo metálico y la técnica de fabricación (Antelo y Gabaldón, 2005). En este trabajo se aplicaron tres técnicas radiográficas: radiografía directa sobre placa de emulsión tradicional, radiografía digitalizada y tomografía axial computerizada (TAC). Dichas técnicas proporcionan información complementaria, esencialmente no destructiva, sobre el objeto arqueológico (Madrid et al. 2004).

Con objeto de llevar a cabo un estudio comparativo de las potencialidades de dichas técnicas, se han establecido una serie de parámetros comunes. En ambos casos no se ha empleado para su obtención ningún sistema de refuerzo de imagen o pantallas intensificadoras, así como se desestimó el uso de rejillas antidifusoras o filtros especiales. De esta forma se considera que el registro final obtenido se podía comparar, con las mismas garantías, en todos los casos.

En la radiografía directa se utiliza una película fotográfica cuya composición y características son muy parecidas a las de la película fotográfica analógica convencional. Sobre una base, formada por una estructura semirrígida, flexible y muy resistente, se deposita una emulsión sensible a base de gelatina y halogenuro de plata sobre la que se produce el registro por efecto de los rayos X, procediéndose a su posterior revelado siguiendo procedimientos químicos tradicionales. Existen distintos tipos de películas radiográficas dependiendo del tipo y dimensión del grano presente en la emulsión. Nos llevan desde películas con grano fino, donde se necesita más cantidad de radiación y los contrastes son bajos, hasta películas de grano más grueso donde la radiación necesaria es menor y los contrastes son muy elevados.

En la radiografía digitalizada se sustituye la emulsión fotográfica por un detector digital que convierte la imagen analógica en digital permitiendo su procesado. En la tomografía axial computerizada se obtiene un conjunto de imágenes radiográficas “capa por capa” que permiten un procesamiento en imágenes de secciones y/o una recreación volumétrica de la pieza.

6.1.2. Aplicación de la técnica de Radiografía directa sobre una placa de emulsión convencional

La Figura 6.1 muestra una imagen del equipo utilizado y un cuadro con las características técnicas más relevantes. El estudio se realizó con una unidad Transportix TX-50 como fuente de rayos X, colocando el objeto a 86 cm del foco emisor y empleando como parámetros de 90 kV de voltaje y 20 mA de intensidad. Después de la realización de una serie de

pruebas se ha radiografiado el interior perimetral del objeto obteniendo dos vistas, más una radiografía que se obtiene de la vista superior de la pieza.



Unidad de Radiología: Transportix TX-50
Monitor de Radiación RAM-ion, para detección de RX

Material:
Película de rayos X Structurix D7 de la marca
AGFA©

Figura 6.1. Imagen del equipo utilizado en el análisis radiográfico directo mediante emulsión fotográfica del Casco estudiado y características técnicas del mismo.

El tiempo medio para la realización de cada una de estas radiografías ha sido de 50s. La Figura 6.2 compara la imagen óptica y radiográfica de diferentes zonas del Casco.



Figura 6.2. Imágenes fotográficas (izquierda) y radiográficas (derecha) obtenidas mediante radiografía directa de rayos X de diferentes partes del Casco.

6.1.3. Aplicación de la técnica de Radiografía Digitalizada

El estudio se realizó con un equipo Piker Rad View (Figura 6.3). La distancia foco-película era de 1,10 m (restringiendo la magnificación de aquellas superficies que no guardan contacto directo con la película). Los parámetros aplicados tras la realización de varias pruebas fueron de 70 kV de voltaje, 10 mA de intensidad, foco fino para una mayor definición y realce de la imagen. El tiempo de aplicado para la obtención de estas radiografías ha sido de 1200 ms (12 mAs). Una vez expuesto, el IP fue procesado en un lector de imagen Fuji FCR 5000R, para convertir la información analógica (imagen latente) en un formato digital.



Unidad de radiología:

-Piker Rad View. Generador de alta potencia 65 Kw.

Material:

-IP (Imaging Plate) 24x30 Fuji. Tamaño de imagen 1670x 2010 píxeles, con resolución de contraste de 10 Bits.

Figura 6.3. Imagen del equipo utilizado en el análisis radiográfico digitalizado.



Figura 6.4. Imágenes fotográficas (izquierda) y radiográficas digitales (derecha) obtenidas mediante radiografía digitalizada de diferentes partes del Casco.

El protocolo de procesado de imagen elegido fue el del estudio de cráneo, debido a la similitud anatómica que ofrece el casco con la estructura craneal. La imagen final pasó a una estación de trabajo Fuji ADR 1000 (1KB x 1KB) donde fue tratada y archivada. La Figura 6.4 permite comparar las imágenes fotográficas y radiográficas digitalizadas de dos regiones del Casco.

6.1.4. Aplicación de la técnica de Tomografía Computerizada

La Figura 6.5 recoge una imagen del equipo utilizado junto a las principales características técnicas del mismo. El estudio se realizó con un TC Toshiba Aquiliom multicorte de 4 coronas. La técnica empleada para la adquisición de cada uno de los cortes fue de 120 kV de voltaje 150 mA de intensidad. El tiempo aplicado para la obtención de la imagen (rotación completa del tubo alrededor de la mesa) fue de 500 ms (75 mAs) adquiriendo un total de 8 imágenes por segundo. El grosor de corte e intervalo de corte fue de 1 mm, el factor de paso fue 1.375 (equipos Toshiba 5.5) y el intervalo de reconstrucción de 0.5 mm. Los datos aportados por el TC fueron remitidos a una estación de trabajo Vitrea 2.

Se efectuaron reconstrucciones multiplanares y volumétricas aplicando la técnica *Volume Rendering*. Esta técnica permite reconstruir imágenes utilizando el 100% de la adquisición primaria, generando imágenes con la misma resolución que la adquisición original (con una resolución de 512 píxeles en el caso que nos ocupa). Un ejemplo de los resultados obtenidos se presenta en la Figura 6.6.



Unidad de radiología:

-Tomógrafo Toshiba Aquilion multislice

Material:

-TC Toshiba Aquilion multislice

-Estación de trabajo Vital Imágenes

Figura 6.5. Imagen del equipo utilizado en el análisis mediante TAC del casco estudiado y resumen de las características técnicas del mismo.



Figura 6.6. Imagen fotográfica cenital del Casco de Requena y su equivalente tomográfico acompañadas de una de las fichas TAC obtenidas.

6.1.5. Resultados preliminares

En el estudio del Casco de Requena el análisis radiométrico se encamina a la obtención de información acerca de la porosidad, el espesor del molde, la textura, decoración, posibles inscripciones, etc. que

proporcionan información sobre el proceso de manufactura, y el estado de conservación de la pieza. El análisis de las imágenes obtenidas con las tres técnicas radiográficas utilizadas mostró que la técnica de TAC proporcionaba una resolución a nivel de detalle inferior que las otras dos técnicas. Por su parte, el proceso de obtención de una radiografía con exposición directa no se presenta *a priori* como el registro de mayor calidad y versatilidad. El contraste que se obtiene en este tipo de registro depende de forma muy directa del equipo empleado, el propio registro radiográfico y sobre todo la experiencia del operador. También presenta desventajas en su manipulación, siempre dentro de cámara oscura, más la lentitud en su obtención, pues necesita tiempos mucho más largos de preparación, montaje y exposición a la radiación.

Por el contrario, la radiografía digital por luminiscencia demuestra como ventajas fundamentales la elevada eficiencia de detección cuántica, la elevada función de transferencia de modulación y un bajo ruido electrónico. Además otra de las características del material de los cristales de fluorobromuro de bario es su capacidad de ‘memoria’, que permite conservar la imagen latente durante cierto tiempo. Todo ello permite un registro con un buen contraste y una adquisición muy rápida de la imagen final, además de un control posterior a través del retoque del soporte digital. Otra ventaja es que son más sensibles que los sistemas convencionales de registro, pues pueden llegar a captar la radiación del fondo natural y a su vez, sólo son sensibles a ciertas longitudes de onda, por lo que no hay riesgo de velado si se manipulan fuera de la cámara oscura. Además al sistema de obtención de radiografías a través de un IP se debe sumar que el material se puede volver a usar y permite obtener imágenes útiles, aun cuando los

parámetros de exposición, como son la intensidad y el voltaje, no hayan sido los óptimos para un determinado estudio. El hecho de tener la imagen en forma digital permite realizar una gran variedad de procesos (control de ventanas, filtros, magnificaciones, cambios en brillo y contraste, etc...) para la mejora de la calidad del registro final, sin contar con la reducción notable en su coste. Como valor añadido a este tipo de técnica se abre una gran cantidad de perspectivas, dada la posibilidad no sólo de un almacenamiento masivo de este tipo de documentos, sino de su transmisión digital sin pérdidas en la calidad.

6.2. ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO

6.2.1. Generalidades

La conservación y restauración de piezas arqueológicas debe basarse necesariamente en estudios analíticos previos que proporcionen información sobre la estructura, composición, estado de conservación, etc., de la misma (Lahanier, 1991). Se trata, sin embargo, de sistemas que pueden alcanzar una extremada complejidad desde el punto de vista analítico, dada la frecuente coexistencia de una gran variedad de materiales y componentes químicos y su distribución en diferentes regiones o en capas estratificadas del objeto (Nadolny, 2003). Aunque idealmente se desean utilizar métodos no destructivos, en general será necesario utilizar métodos mínimamente invasivos y/o que requieran el empleo de cantidades de muestra tan pequeñas como sea posible (Gómez, 1998). El planteamiento operativo más general implica la combinación de diferentes técnicas analíticas que proporcionan información complementaria sobre el objeto en estudio (Doménech-Carbó et al., 2009).

En el estudio del Casco Montefortino de Requena se han utilizado las técnicas siguientes:

Microscopía óptica convencional y estereoscópica (MO).

Microscopía electrónica de barrido con microanálisis por dispersión de energías (SEM-EDX).

Espectrometría por fluorescencia de rayos X (ED-XRF)

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Difracción de rayos X (XRD).

Técnicas electroquímicas, voltamperometría de micropartículas.

Las características, equipamiento y procedimientos experimentales de las técnicas empleadas se detallan como Anexo I. Dedicaremos sin embargo un apartado especial (*vide infra*) a las técnicas electroquímicas por su carácter novedoso, al aplicarse por vez primera la voltamperometría de micropartículas al estudio de productos de corrosión en objetos metálicos arqueológicos.

6.2.2. Examen preliminar y toma de muestras

La Figura 6.7 muestra dos imágenes fotográficas del Casco en su estado original tras eliminar las primeras tierras. Puede observarse el estado fragmentado de la pieza, con notables abolladuras y la presencia de diferentes coloraciones superficiales. La Figura 6.8 muestra, ampliadas, dos regiones de la superficie exterior del casco. En ellas puede apreciarse la presencia de concreciones terrosas y de regiones de textura y

coloración rojiza y verdosa diferenciadas, lo que sugiere la presencia de distintos productos de corrosión. Para el estudio inicial de la pieza se tomaron cinco micromuestras del casco, como puede observarse en la figura 6.9, dos de la estructura metálica, aprovechando una laminilla desprendida durante la intervención y tres procedentes de las concreciones terrosas superficiales (Tabla 6.1).



Figura 6.7. Imágenes fotográficas del Casco en su estado original.



Figura 6.8. Detalle de dos regiones de la superficie exterior del Casco. Puede apreciarse la presencia de concreciones terrosas y distintos productos de corrosión.

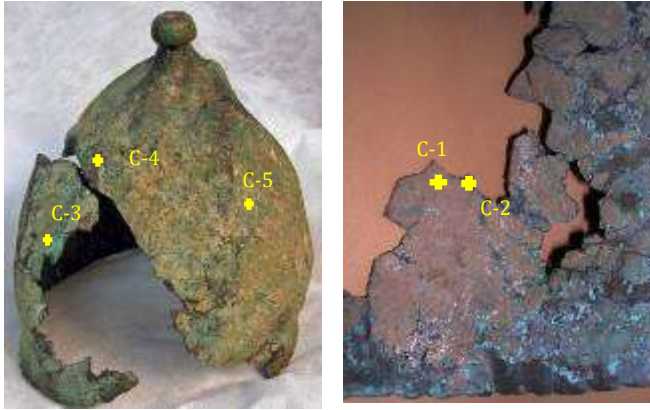


Figura 6.9. *Proceso de estudio del Casco. Localización de la muestras obtenida para el estudio arqueométrico.*

Tabla 6.1. Descripción de las muestras utilizadas en los estudios analíticos preliminares del casco de Requena.

Muestra	Tipología	Localización
CI-01	Estructura metálica	Fractura lámina metálica
CI-02	Estructura metálica	Fractura lámina metálica
CI-03	Concreción heterogénea	Nivel superficial
CI-04	Concreción terrosa	Nivel superficial
CI-05	Concreción terrosa	Nivel superficial

Las muestras previamente preparadas en sección transversal, han sido observadas con el microscopio óptico NIKON modelo ECLIPSE 80i con cámara NIKON DS-Fi1. Las muestras han sido observadas en luz reflejada con ampliaciones de 5x a 50x.

Las muestras metálicas han sido observadas y analizadas al microscopio electrónico de barrido a presión variable de la Hitachi (VP-SEM),

modelo S-3400N, equipado con espectrómetro de energías de rayos X dispersadas (EDX) de la BRUKER modelo XFlash® con detector de *Silicon drift droplet* (SD3), ventana de *supra light element window / 8 μm Dura-Beryllium window*, y una resolución energética de 125 eV. Las condiciones de trabajo han sido: voltaje de aceleración 20 kV, tiempo de medida entre 30 y 100 s y distancia de trabajo 10 mm.

La identificación mineralógica de los productos de corrosión, ha sido realizada mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIT). Las medidas se han realizados con un espectrómetro BRUKER modelo Vertex 70, en el intervalo 4000-400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . Las muestras han sido preparadas en forma de pastillas (diámetro 13 mm), prensadas con bromuro de potasio seco (1 mg/100mg de KBr), a una presión de 10 toneladas por 4 minutos en vacío.

6.2.3. Composición elemental de la fase metálica

6.2.3.1. Análisis mediante SEM/EDX

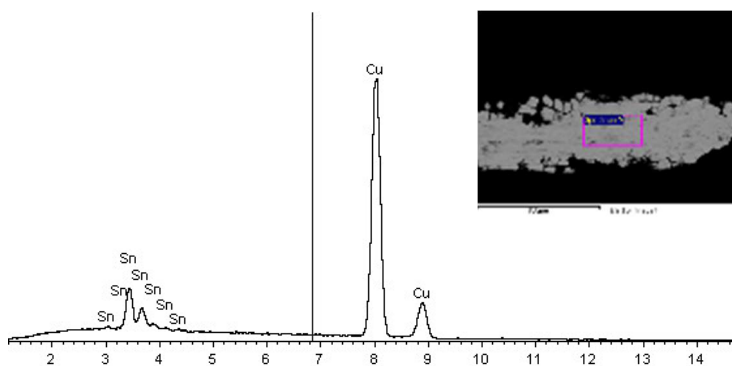


Figura 6.10. Imagen SEM de la muestra CI-01 y espectro EDX de la zona enmarcada por el rectángulo

La composición de la fase metálica se estudió mediante SEM-EDX aplicado a diferentes puntos de las dos micromuestras metálicas en áreas de las mismas aparentemente no afectadas por fenómenos de corrosión. Las Figuras 6.10 y 6.11 muestran imágenes SEM de las muestras estudiadas y el correspondiente espectro de dispersión de energías que proporciona la composición promedio de las zonas marcadas. Los datos del análisis semicuantitativo se recogen en la Tabla 6.2.

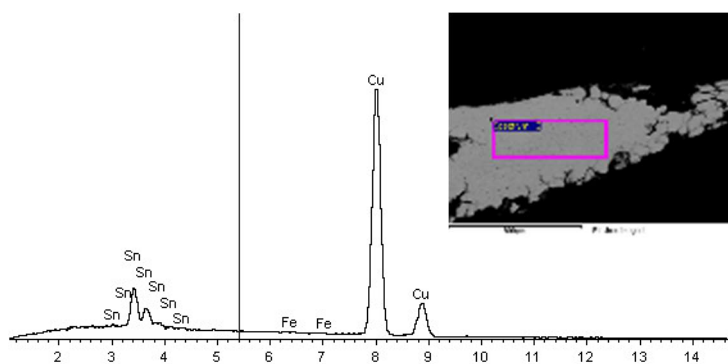


Figura 6.11. Imagen SEM de la muestra CI-02 y espectro EDX de la zona enmarcada por el rectángulo.

Tabla 6.2. Análisis semicuantitativo mediante SEM/EDX de diferentes regiones de las muestras CI-01 y CI-02 analizadas con SEM-EDX. n.d. elemento no detectado.

MUESTRA	Cu%	Sn%	Fe%	S%
CI.01	90,94	9,06	n.d.	n.d.
CI.01	91,28	8,72	n.d.	n.d.
CI.01	91,48	8,52	n.d.	n.d.
CI.01	91,98	8,02	n.d.	n.d.
CI.02	91,94	7,86	n.d.	0,19
CI.02	91,56	8,44	n.d.	n.d.
CI.02	91,17	8,64	0,19	n.d.

El análisis de la muestra CI-01 permitió identificar un bronce con una composición media de un $(91,4 \pm 0,4)$ % de cobre y un $(8,6 \pm 0,4)$ % de estaño, coincidente con el obtenido para la muestra CI-02, para la que el estudio SEM-EDX proporcionó una composición media de un $(91,6 \pm 0,4)$ % de cobre y un $(8,3 \pm 0,4)$ % de estaño. La presencia de hierro y azufre, que aparecen en forma residual, son imputables a elementos de impurezas presente en la aleación metálica.

6.2.3.2 Análisis mediante espectrometría por fluorescencia de rayos X

Tabla 6.3. Resultados del análisis elemental de la composición de la fase metálica mediante la técnica de espectrometría por fluorescencia de rayos X (ED-XRF) obtenida de la zona de la calota CI-01. Nota: nd es un elemento no detectado.

Identificación	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi	Au
Casco (calota) CI-01	nd	0,04	89,2	nd	0,32	0,012	10,2	0,009	0,17	nd	nd

Se llevó a cabo el análisis elemental mediante espectrometría por fluorescencia de rayos X en una muestra de la zona de la calota CI-01 obteniendo los resultados que se recogen en la Tabla 6.3. Puede observarse que los resultados son esencialmente coincidentes con los de SEM/EDX, apareciendo como elementos traza más significativos As y Pb y en mucho menor proporción Ag, Sb y Ni.

6.2.4 Composición elemental de las capas de corrosión

6.2.4.1 Análisis mediante MO y SEM/EDX

El examen mediante microscopía óptica de secciones transversales de las capas de corrosión de las muestras CI-01 y CI-02 reveló la existencia de una profunda corrosión intergranular. Las Figuras 6.12 y 6.13 muestran diferentes imágenes de la muestra CI-01 en las que, tras análisis EDX (*vide infra*) es posible identificar la presencia de cuprita (de coloración naranja al MO), cobre metálico (cristales de coloración roja) y oxicloruros o hidroxicloruros de cobre y pequeñas cantidades de sulfuros de cobre (de coloración verde). Asignaciones semejantes pueden realizarse en la muestra CI-02, cuyas imágenes mediante MO se recogen en las Figuras 6.14 y 6.15.



Figura 6. 12. Microfotografía (5x) de la muestra CI-01.

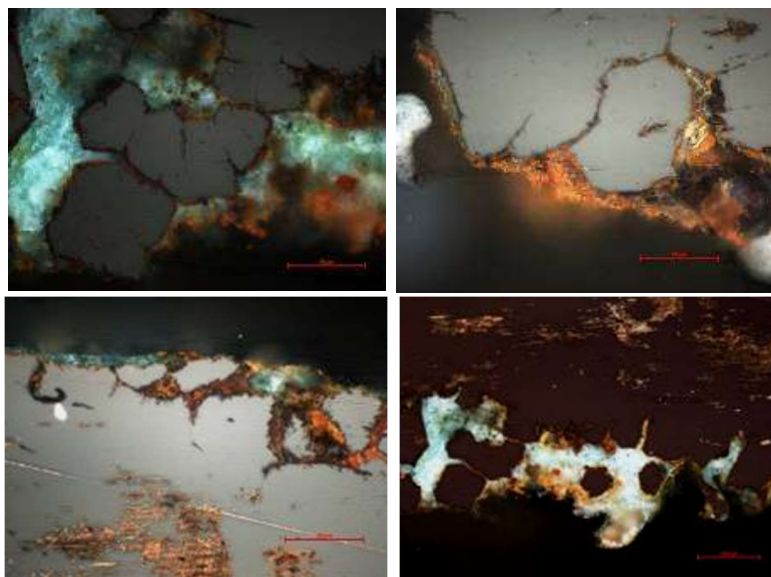


Figura 6.13. Imágenes MO 20x-50x de diferentes secciones de la muestra CI-01.



Figura 6.14. Imagen de MO (5x) de la muestra CI-02.

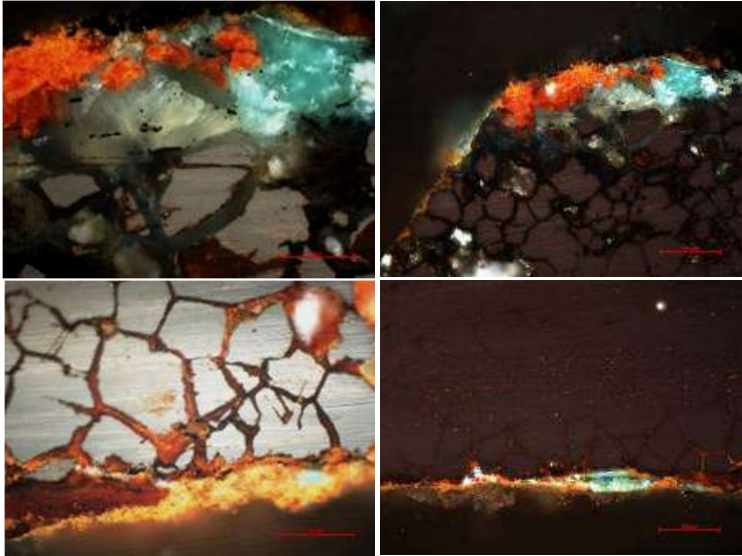


Figura 6.15. Imágenes de MO (20x-50x) de la muestra CI-02.

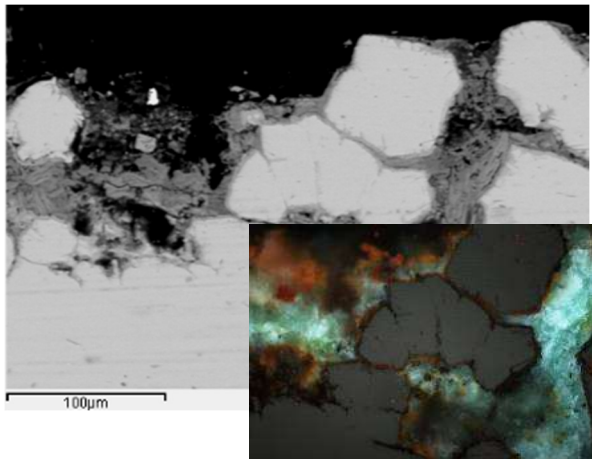


Figura 6.16. Imagen en electrones retrodispersados (blanco y negro) y de MO 50x (color) de la muestra CI-01. Se aprecia la presencia de la corrosión intergranular con los productos de corrosión del cobre a nivel superficial y en el interior de la estructura metálica.

El estudio SEM-EDX de la muestra CI-01 aparece resumido en las Figuras 6.16, 6.17, 6.18 y 6.19. En la primera se superponen las imágenes de MO y SEM de una porción de la muestra. En ella puede apreciarse la corrosión intergranular con los productos de corrosión del cobre a nivel superficial pero también intercalándose en el interior de la estructura metálica.

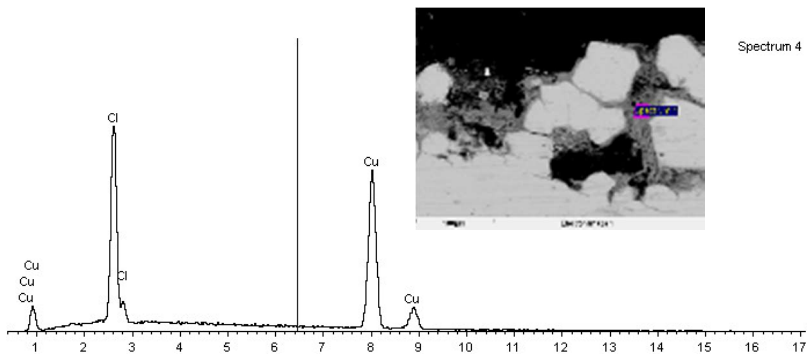


Figura 6.17. Espectro EDX de los productos de corrosión observados en el área de la muestra CI-01 enmarcada por el rectángulo y que debe corresponder a la presencia de cloruros de cobre.

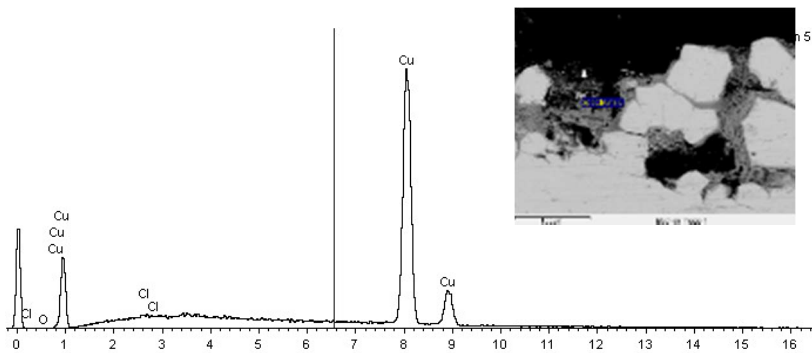


Figura 6.18. Espectro EDX de los productos de corrosión observados en el área de la muestra CI-01 enmarcada por el rectángulo y que debe corresponder a cobre metálico.

El análisis de diferentes regiones mediante SEM/EDX permitió identificar la presencia de cloruros de cobre (Figura 6.17). En la región superficial de la muestra, los espectros EDX sugieren (Figura 6.19) la presencia de cloruros y sulfuros de cobre acompañados de calcita y aluminosilicatos.

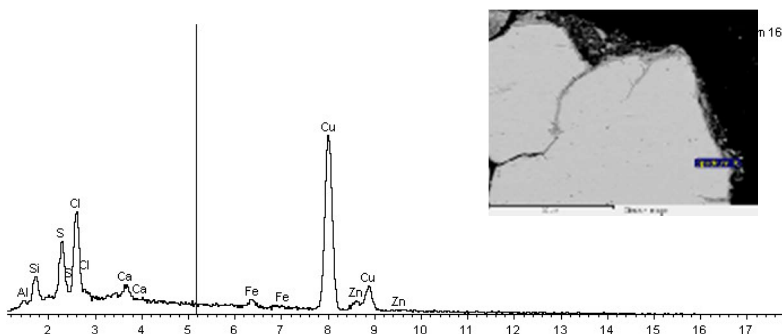


Figura 6.19. Espectro EDX de la capa marcada en la imagen y que corresponde a un área superficial de la muestra CI-01. En esta región parecen coexistir cloruros y sulfuros de cobre acompañados de calcita y aluminosilicatos.

El examen mediante MO y SEM/EDX de la muestra CI-02 proporcionó resultados similares. La Figura 6.20 muestra una imagen SEM en la que puede apreciarse la presencia de un profundo ataque intergranular, encontrándose los productos de corrosión del cobre tanto a nivel superficial como en el interior de la estructura metálica. Las Figuras 6.21, 6.22 y 6.23 proporcionan los espectros de dispersión de energías de diferentes áreas en los que cabe señalar la presencia de cloruros y sulfuros de cobre (Figura 6.21) distinguiéndose claramente de la región metálica. En la región de la superficie externa (Figura 6.22) el espectro EDX sugiere la presencia de minerales del entorno (calcita,

aluminosilicatos). La presencia en esta área de hierro en proporción elevada sugiere la presencia local de algún mineral de hierro (hematites, magnetita, limonita, pirita, etc.).

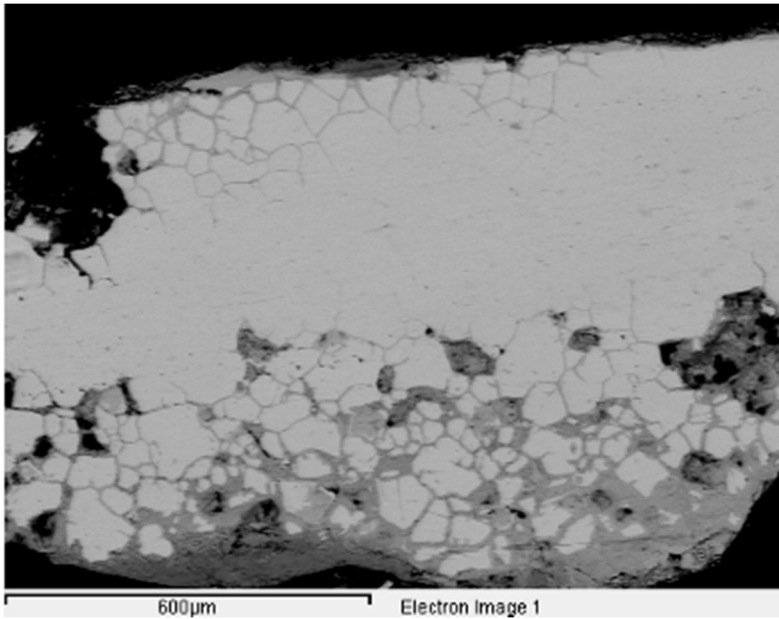


Figura 6.20. Imagen SEM de electrones retrodispersados de la muestra CI-02.

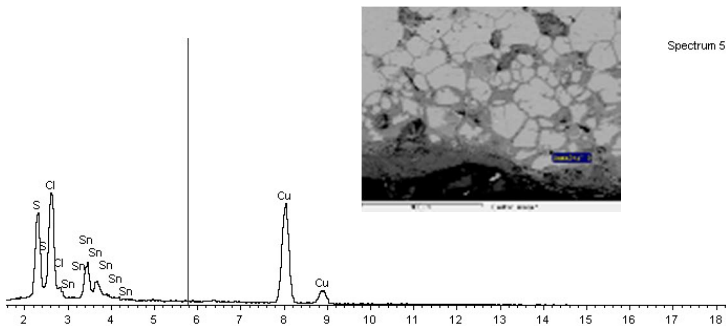


Figura 6.21. Espectro EDX de los productos de corrosión observados en el área marcada de la muestra CI-02.

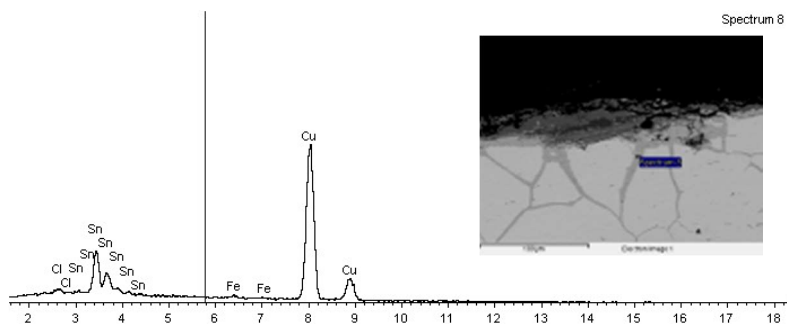


Figura 6.22. Espectro EDX del área marcada de la muestra CI-02.

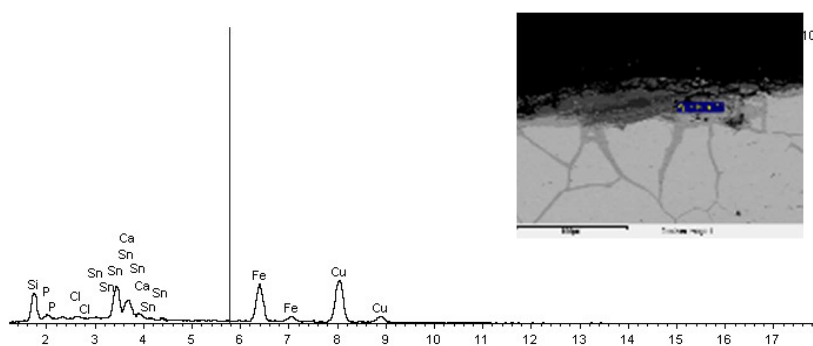


Figura 6.23. Espectro EDX a nivel superficial de la muestra CI-02. Se aprecia la presencia de cloruros de cobre, calcita, hierro, sílice y fósforo, cuya presencia cabe atribuir a minerales exógenos.

6.2.5. Análisis metalográfico

Dentro de los distintos métodos de análisis aplicados al estudio del Casco, el análisis metalográfico es una herramienta muy valiosa para obtener, a través de la visualización de la microestructura de la aleación, información sobre la tecnología aplicada, para deducir los procesos metalúrgicos que ha sufrido la pieza durante su fabricación. (Rovira y Sanz, 1985; Scott, 1991). Las muestras utilizadas para los estudios

metalográficos se obtuvieron de pequeños restos que se desprendieron accidentalmente de zonas muy dañadas y que estaban localizadas en bordes de las lagunas. Correspondían a superficies muy afectadas por la corrosión y su desprendimiento no afectó a la integridad estética del casco. Aunque en objetos de carácter histórico, la toma de muestra está desaconsejada, en este caso concreto no se obtuvieron de manera intencionada, lo que no garantizaba, en principio encontrar núcleo metálico en las muestras para poder realizar el estudio metalográfico.

Las muestras se prepararon para su análisis metalográfico del modo habitual mediante inclusión en una resina (polimetacrilato de metilo) que se desbastó con papeles de esmeril de 240 y 600, finalizando con pulidos sobre paños con pasta de diamante de 1 y 0,25 μm en sucesivas pasadas hasta dejar una superficie especular. La observación metalográfica se llevó a cabo con un microscopio metalográfico Nikon Microphot FX.

La observación se efectuó en la sección de las finas láminas de bronce anteriormente indicadas, ambas con un espesor medio de 760 μm aproximadamente, convenientemente atacadas utilizando como reactivo disolución de dicromato potásico. En la muestra C-1, puede apreciarse una estructura constituida por granos metálicos de soluciones α Cu-Sn recristalizados, con granos gemelos o maclados y afectados por dislocaciones, que se distinguen en la sección metalográfica por sus bordes formados por líneas perfectamente paralelas. Al aparecer granos con numerosas líneas de deslizamiento en frío se puede considerar que el último tratamiento de recocido, o bien no dio tiempo a recristalizar completamente el metal, o más probablemente la lámina recibió un

último tratamiento leve de martillado en frío. El tamaño de grano no es homogéneo pero predominan los granos de unos 200 μm . (Figura 6.24)

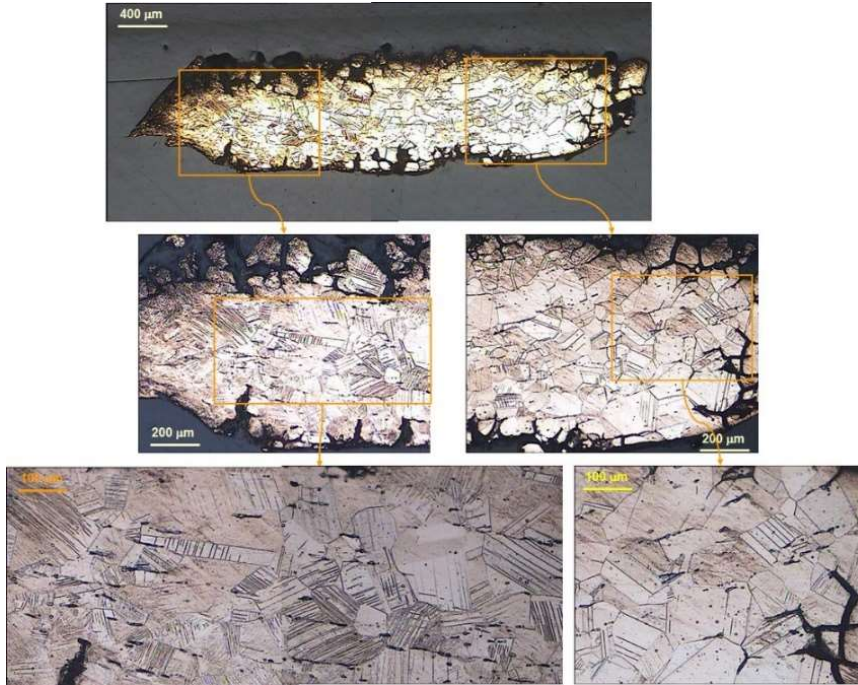


Figura 6.24. Metalografías de la muestra C-1 atacadas de la zona de la calota observada por microscopía óptica en la que se observa la microestructura granular formada por maclas producidas por la técnica de martilleo.

La muestra C-2 pertenece prácticamente a la misma zona del casco, aunque en este caso es más evidente la corrosión intergranular (Figura 6.25)

Observadas sin atacar, ambas muestras presentan numerosas inclusiones grises de forma alargada que pueden atribuirse a la presencia de sulfuros de cobre.

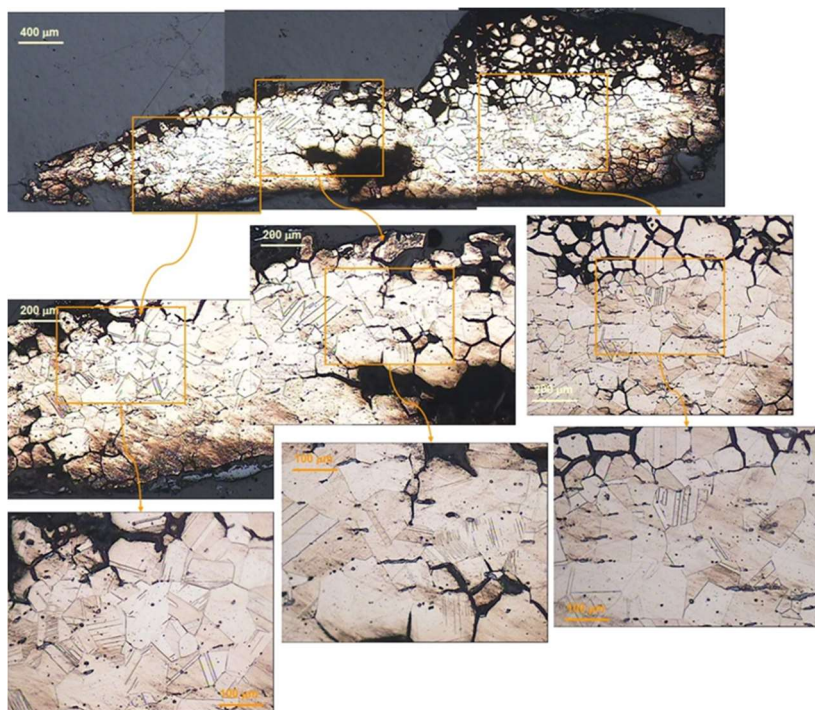


Figura 6.25. Metalografías de la muestra C-2 atacadas de la zona de la calota observada por microscopía óptica en la que se observa una microestructura similar a la C-1, en la que se aprecia una mayor corrosión intergranular.

Estas inclusiones aparecen extraordinariamente deformadas, lo que indica una importante reducción de espesor del metal que puede estimarse en un 75% a 80% aproximadamente (Figuras 6.26 y 6.27). Todo ello introduce grandes tensiones que son compensadas por el tratamiento de recocido y cristalización del metal. La naturaleza de estas inclusiones se ha podido determinar a partir de los análisis con la microsonda del microscopio electrónico de barrido (SEM/EDX). Las relaciones Cu/S determinadas sugieren que el sulfuro de cobre (I) es el componente principal de estas inclusiones (Figura 6.27).

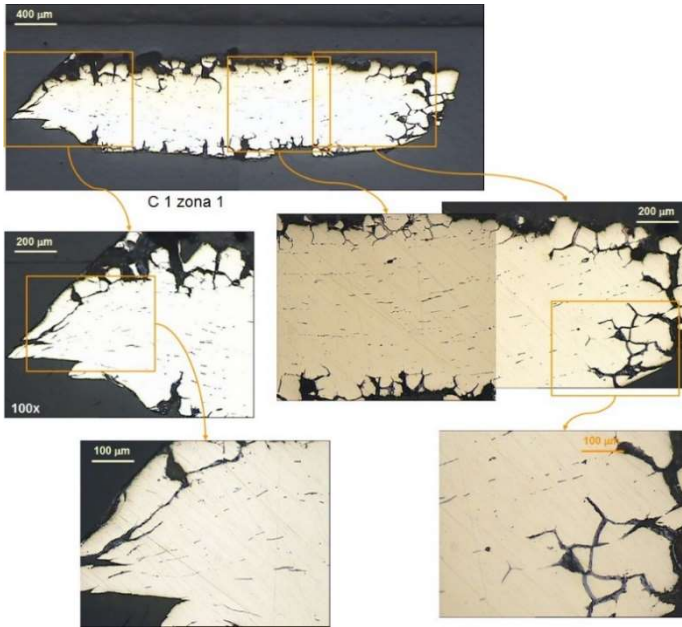


Figura 6.26. Metalografías sin ataque de la muestra C-1 donde se observa la deformación y alargamiento de las numerosas inclusiones de sulfuros de Cu.

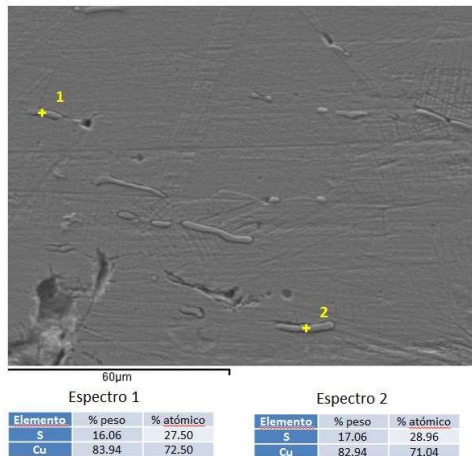


Figura 6.27. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) en que pueden apreciarse las inclusiones de sulfuros de Cu.

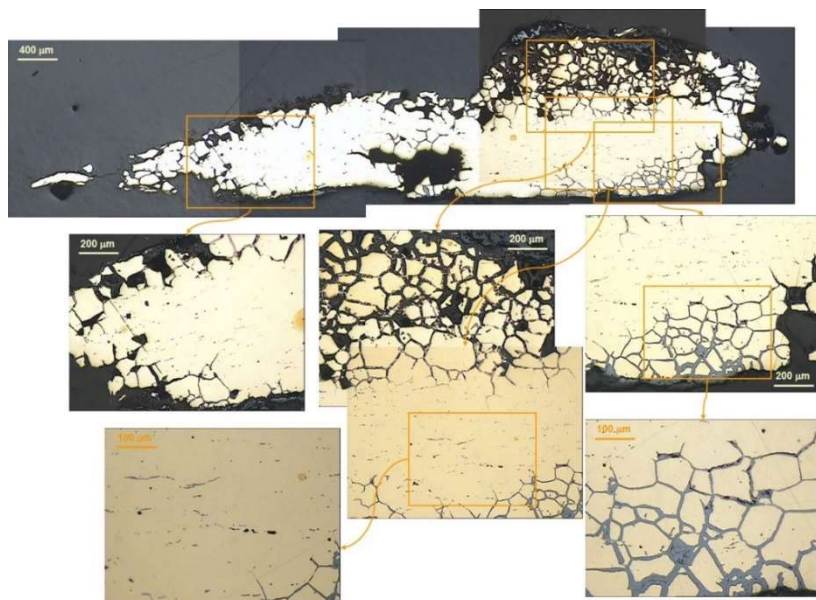


Figura 6.28 Metalografías sin ataque de la muestra C-2 donde se observan las inclusiones de sulfuros de Cu y la profunda disgregación de los granos favoreciendo la penetración de la corrosión.

En conclusión, el estudio metalográfico permite identificar como proceso de fabricación aplicado a la lámina del casco una cadena operativa larga: fundición + forja en frío + recocido + forja en frío F+FF+R+FF) leve. Los pasos FF+R debieron aplicarse varias veces antes de un último proceso de martilleo leve.

Se ha medido la dureza del bronce en ambas muestras utilizando un microdurómetro Shimadzu modelo HMV-2, empleando un penetrador Vickers de punta de diamante y una carga de 980,7 mN (100 gf) durante 10 segundos. El pequeño tamaño de la muestra sólo ha permitido tres mediciones en cada una de ellas, siendo el resultado promediado $127,4 \pm 14,9$ HV para la muestra C-1, y $89,3 \pm 5,2$ en la C-2. Esta diferencia de

valores, en principio llamativa en dos muestras topográficamente muy cercanas, se explica por las diferencias microestructurales entre ellas (Figura 6.29). Efectivamente, si observamos las secciones metalográficas comprobaremos que en la muestra C-2 la corrosión intergranular es mayor y eso se traduce en una textura más esponjosa del metal (Figura 6.29 derecha).

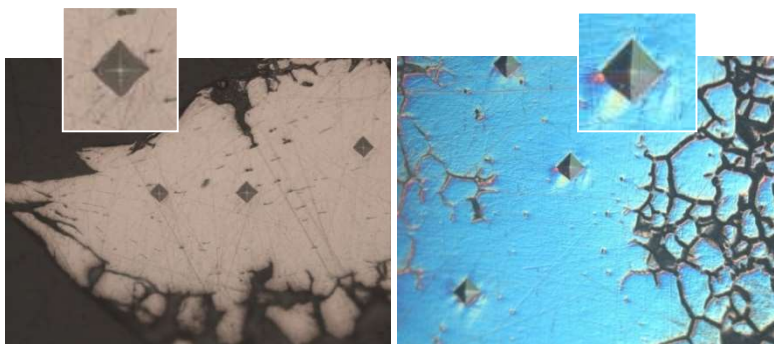


Figura 6.29 Izquierda. Muestra C1. Derecha. Muestra C2

A partir de los resultados que se desprenden del estudio arqueometalúrgico del Casco en cuanto a composición y tecnología se pueden establecer algunas comparaciones respecto a otros cascos estudiados, como es el caso de casco corintio (Gabaldón et al., 2005) y otros cascos mediterráneos (Craddock, 1974) realizados en bronce y con porcentajes entre un 7 y 12% de Sn.; el casco de Muriel de la Fuente (Graells et.al, 2013) que corresponde a un bronce binario de un 12,7% de Sn en la calota. El pivote de dicho casco corresponde a una pieza maciza realizada a molde y que corresponde a un bronce terciario con un 11,3% de Pb. Otro estudio de resultados similares es el del casco corintio del Museo de Manchester UK, datado en el siglo VII, realizado a partir de una lámina de bronce binario, dando una composición entre un 11 -12 %

de Sn. (Pantos, et al.; 2005). Otros cascos hallados en Necrópolis celtibéricas analizados por el Dr. Salvador Rovira, se encuentran en el Museo Arqueológico de Madrid. Se trata de un conjunto de cinco cascos analizados mediante fluorescencia de rayos X (XRF-ED). Los análisis corresponden a fragmentos de cinco cascos entre ellos el casco de Aguilar de Anguita dando unos resultados entre 10,1-14,2% de Sn; estando el porcentaje de los cinco cascos analizados entre un 8 – 14 % de Sn (Barril, 2003). Otro casco analizado por el Dr. Salvador Rovira ha sido un casco de bronce de procedencia subacuática, donde se obtienen valores más altos de estaño en la superficie, posiblemente como resultado de proceso de corrosión electroquímica (Aguer, et al, 2008). Así pues, de estos resultados se deduce que el Casco de Requena se encuentra dentro de las aleaciones de base cobre que se utilizaban para la fabricación de cascos con contenidos de estaño adecuados en materiales para trabajos de martilleo en frío en la fase constructiva de conformado.

6.2.6. Voltamperometría de estado sólido

a) Planteamiento



Figura 6.30. Imagen del equipo de voltamperometría utilizado.

Como parte de la tesis se incluyó el desarrollo y aplicación de nuevas técnicas analíticas aplicadas específicamente a la conservación y restauración. A lo largo de las dos últimas décadas, la voltamperometría de micropartículas (VMP), una metodología

electroquímica desarrollada por Scholz et al. (1989a,b) para el análisis de sólidos se ha incorporado como otra de las técnicas disponibles para el análisis de muestras arqueológicas (Doménech-Carbó et al., 2009; Doménech-Carbó 2010, 2011). Este enfoque, que amplía estudios clásicos sobre electrodos de pasta de carbón (Scholz et al., 1998), puede ser utilizado para la identificación, especiación y cuantificación de componentes electroactivos en sólidos escasamente solubles, como se describe en revisiones bibliográficas recientes (Doménech-Carbó et al., 2013; Scholz et al., 2014). La VMP ofrece una alta sensibilidad con mínimas cantidades de muestra (desde nanogramos hasta microgramos) para identificar compuestos (trazas) escasamente solubles, una característica de especial interés en el campo de la restauración-conservación.

Esta técnica permite la identificación de especies en sistemas multi-componente, así como la especiación y cuantificación absoluta y relativa de componentes electroactivos cuando las especies electroactivas muestran señales voltamperométricas bien separadas (Doménech-Carbó et al., 2009; Doménech-Carbó, 2010, 2011). Cuando las especies electroactivas muestran picos voltamperométricos solapados, es posible utilizar técnicas quimiométricas de análisis multiparamétrico (Doménech-Carbó et al., 2007). En estos casos, la identificación y cuantificación de los componentes individuales puede obtenerse usando el análisis Tafel del tramo inicial de la curva voltamperométrica común (Doménech-Carbó et al., 2001, 2008, 2011, 2012). La VMP se ha venido aplicando para el análisis capa por capa de productos de corrosión estratificados (Doménech-Carbó et al., 2010) y para la datación de metales arqueológicos (Doménech-Carbó et al., 2012, 2014).

En este estudio la VMP se ha utilizado para la identificación de los productos de corrosión de los cascos, empleando las voltamperometrías cíclica y de onda cuadrada (CV y SQWV) respectivamente, como técnicas de detección, siguiendo los procedimientos previamente descritos (Doménech-Carbó et al., 2009).

b) Instrumentación y Métodos

Las experiencias electroquímicas se llevaron a cabo a 298 K en una celda electroquímica de 25 mL, bajo atmósfera de argón. La voltamperometría de onda cuadrada (SQWV) y la voltamperometría cíclica (CV) se han obtenido utilizando un equipo CH 660I (Figura 6.30) “de sobremesa” y un equipo portátil Ivium, en ambos casos basados en la típica configuración de tres electrodos esquematizada en la Figura 6.31.

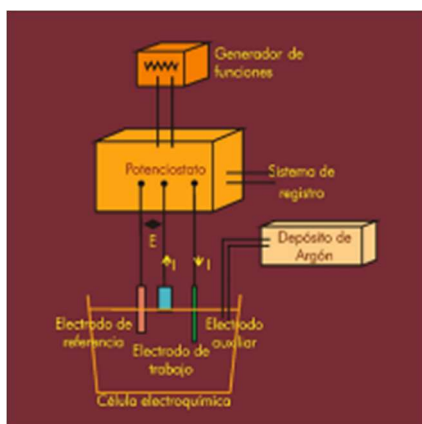


Figura 6.31. Esquema de los componentes del analizador voltamperométrico



Figura 6.32. Imagen fotográfica del acondicionamiento de la muestra sólida sobre un electrodo de carbón vitrificado

Como electrodo de trabajo se utilizaron barras de grafito comercial Alpino HB (Figura 6.32) o de carbón vitrificado transfiriendo aprox. 1 μg de

muestra mediante abrasión siguiendo el procedimiento descrito por Scholz et al. (2014). El dispositivo electroquímico se completó con un electrodo auxiliar de platino y un electrodo de referencia de AgCl (3M NaCl)/Ag. Como electrolitos se utilizaron disoluciones tampón de ácido acético/acetato de sodio a pH 4,75 y fosfato potásico a pH 7,00 ambas en concentración 0.50 M.

c) Materiales de referencia

Como materiales de referencia se tomaron diferentes reactivos comerciales: CuCO_3 (Merck), CuCl (Riedel-de-Haën), Cu_2O (Carlo Erba) azurita (Kremer) y malaquita (Zecchi-Colore-Belle Arti). Las diferentes formas de trihidroxicloruro de cobre (II) se prepararon mediante los procedimientos recomendados (Scott, 2000). La paracamita se preparó por inmersión en de una lámina de cobre (1x5 cm) en una disolución de CuCl en agua (0,1 g/L). Después de 24 horas, se desarrolló un precipitado cristalino verde en contacto con la lámina de cobre. Los cristales fueron separados y aclarados con agua y etanol. La atacamita se preparó después, con un procedimiento similar, pero utilizando CaCO_3 en suspensión (0,1 g/L) en una solución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y agitando la solución magnéticamente durante 24 horas en contacto con la lámina de cobre.

d) Técnicas auxiliares

Los datos obtenidos de las técnicas voltamperométricas se validaron con las técnicas tradicionalmente usadas en el análisis de materiales arqueológicos: los ya comentados MO y SEM/EDX así como la espectroscopia infrarroja de reflectancia total atenuada por transformada

de Fourier (*attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy*, ATR-FTIR) y difracción de rayos X. Los espectros de ATR-FTIR se obtuvieron con un espectrómetro Perkin Elmer BX Spectrum acumulando 24 barridos sucesivos entre 400 y 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . Los difractogramas de rayos X se obtuvieron con un equipo Bruker D-5005 operando a 40 kV y 30 mA utilizando un monocromador de grafito y un contador de escintilación, con un paso de $1.2^\circ/2\theta$, un incremento angular de $0.05^\circ/2\theta$ y un tiempo de conteo de 6 s empleando la señal Cu K_α como fuente de radiación. Los materiales de referencia se caracterizaron mediante difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja (ATR-FTIR). El d -espaciado (Å) característico de las señales de difracción coincidió con los reportados en la bibliografía (Scott, 2000) y que se transcriben aquí en orden decreciente de intensidad: atacamita: 5.48, 5.03, 2.28; botallackita: 5.86, 2.40, 2.57; clinoatacamita: 5.47, 2.74, 2.27; cuprita: 2.47, 2.14, 1.51, 1.29; malaquita: 2.86, 3.69, 5.06, 2.52, 2.78.

Las bandas infrarrojas más representativas, igualmente en excelente acuerdo con las que proporciona la bibliografía fueron: atacamita: 984, 945, 913, 890, 869, 844 y 820 cm^{-1} ; brochantita: 990, 947, 815 y 730 cm^{-1} y una banda adicional a 1050 cm^{-1} , debida a la tensión (*stretching*) del grupo sulfato; clinoatacamita: 969, 927, 866 y 799 cm^{-1} ; malaquita: bandas de tensión del grupo carbonato a 1508 and 1396 cm^{-1} acompañadas de bandas menos intensas a 1052, 883 and 820 cm^{-1} . La cuprita solamente ofrece bandas muy débiles a 620 y 694 cm^{-1} (Frost, 2003; Silva et al., 2006; Mazzeo y Joseph, 2007).

e) Resultados y discusión

Se estudió la respuesta electroquímica de siete muestras del casco de Requena seleccionadas para cubrir los diferentes sectores descritos al efectuar el mapeado del casco (sección 5.4), comparándose su respuesta voltamperométrica tras transferencia sobre electrodos de grafito en contacto con tampones fosfato a pH 7,00 y acetato a pH 4,75. La respuesta de la muestras se comparó con la de los diferentes productos patrón: CuCO_3 , azurita ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), CuCl , trihidroxiclорuros de cobre y cinc, Cu_2O y $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). En este estudio, por su mayor rapidez de ejecución, se incluyó un conjunto de muestras más amplio que el analizado mediante SEM/EDX. Tras su examen óptico, las muestras se dividieron en tres grupos. Las etiquetadas como CI-4, CI-6, CI-13 y CI-14, consistían en agregados de productos de corrosión verdosos, mientras que la muestra CI-9 aparecía formada por agregados de productos de corrosión de aspecto terroso y las muestras CI-11 y CI-12 se presentaban como agregados de coloración rojiza y naranja, respectivamente (véase la sección 5.4).

La Figura 6.33 muestra la respuesta voltamperométrica de onda cuadrada registrada para: a) atacamita, b) nantokita, c) muestra CI-14, transferidas sobre electrodos de grafito en contacto con tampón fosfato 0,50 M. Para la atacamita se obtiene un pico de reducción principal a -0,15 V, que, de acuerdo con un estudio previo relativo a la electroquímica de pigmentos de cobre (Doménech et al., 2001), puede atribuirse al proceso:

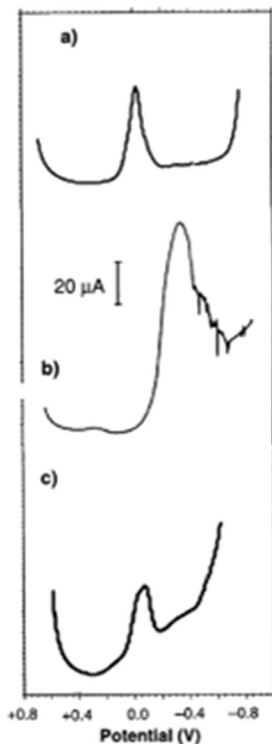
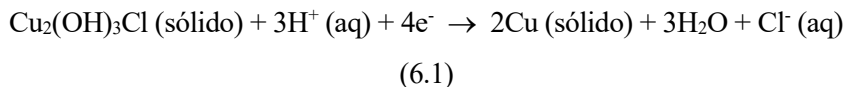


Figura 6.33. Voltamperogramas de onda cuadrada de electrodos de grafito modificados con: a) atacamita, b) nantokita y c) muestra CI-14, en contacto con tampón fosfato 0.50 M, pH 7.0. Altura del escalón de potencial 4 mV; amplitud de la onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz (Doménech et al. 2008(a)).

La voltamperometría de cuprita, azurita, malaquita, clinoatacamita y botallakita fue semejante a la de la atacamita, con una pico de reducción bien definido en torno a -0,15 V. Únicamente se separaban de este comportamiento la nantokita (CuCl), que proporciona un pico de reducción a -0,35 V, y la tenorita (CuO) que da lugar a un pico de reducción entre -0,40 y -0,45 V (Doménech et al. 2008). Por su parte, las muestras procedentes del Casco de Requena mostraron respuestas voltamperométricas similares a la descrita para la C-14, consistentes en un

pico principal a -0,10 V acompañado en algunas de ellas por una segunda señal más débil a -0,35 V.

A la vista de la estrecha similitud entre las respuestas voltamperométricas de la mayoría de los posibles productos de corrosión, los parámetros electroquímicos habituales (potenciales de pico y semipico, etc.) resultaban insuficientes para distinguir unas especies de otras. Por esta razón se utilizó el análisis de Tafel de las curvas voltamperométricas. De acuerdo con la metodología descrita previamente (Doménech et al., 2001, 2008a, 2008b, 2011), las curvas corriente-potencial en el arranque del pico voltamperométrico a -0,10 V se caracterizan, bajo ciertas condiciones, por una dependencia lineal entre el logaritmo de la intensidad, $\ln i$, y el potencial aplicado, E (relación de Tafel). En el caso de productos sólidos, la pendiente y la ordenada en el origen de esta representación resultan características de la composición química y mineralógica de la muestra. En este trabajo, y con el fin de evitar el efecto debido a la transferencia de diferentes cantidades de muestra sobre el electrodo de grafito, se han utilizado representaciones de Tafel generalizadas, tomando las variaciones del cociente entre la intensidad a un determinado potencial, i , y la intensidad de pico medida en el mismo voltamperograma, i_p . Las representaciones de $\ln(i/i_p)$ frente a E proporcionan idealmente líneas rectas cuya pendiente y ordenada en el origen son representativas de la composición mineralógica de la muestra pero independientes de la cantidad de material transferido sobre la superficie del electrodo (Doménech et al., 2009). En todos los casos se obtuvieron representaciones de $\ln(i/i_p)$ vs. E de elevada linealidad en términos del coeficiente de correlación lineal. La pendiente, SL , y la ordenada en el origen, OO , de las representaciones anteriores permitieron una clara distinción entre los diferentes grupos de

minerales: cuprita, nantokita, familia de la atacamita, y familia de los carbonatos básicos de cobre (familia de la malaquita), como puede apreciarse en el diagrama bidimensional de la Figura 6.34. El análisis de Tafel permite estudiar cualitativa y cuantitativamente mezclas binarias de materiales electroactivos que muestran señales estrechamente solapadas, pudiendo demostrarse que los parámetros de Tafel (SL y OO) resultan intermedios entre los correspondientes a los productos puros (Doménech et al., 2008, 2009).

Tabla 6.5 Caracterización electroquímica de materiales patrón equivalentes a los productos de corrosión del cobre obtenidos a partir de los voltamperogramas de onda cuadrada obtenidos en un tampón fosfato 0,50 M a pH 7,0. Altura del escalón de potencial 4 mV; amplitud de la onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz. Se indican los valores medios a partir de tres réplicas independientes.

Material	E_{onset} (mV)	E_p (mV)	E_p (mV)	Tafel SL (mV ⁻¹)	Tafel OO
Azurita	+50	-150		0,024±0,002	0,75±0,05
Malaquita	+50	-150		0,025±0,003	0,85±0,05
Atacamita	+50	-150		0,019±0,002	1,45±0,05
Paratacamita	+50	-150		0,020±0,002	1,65±0,05
Cuprita	+75	-110		0,028±0,004	2,30±0,05
Nantokita			-350	0,021±0,004	4,50±0,05

La Tabla 6.5 muestra los parámetros electroquímicos registrados (valores medios de tres réplicas independientes) en los materiales patrón en contacto con disoluciones de tampón fosfato a pH 7,0. La representación de la pendiente frente a la ordenada en el origen en las correspondientes

representaciones de Tafel generalizadas muestra la distribución de los puntos representativos de los diferentes productos de corrosión agrupados en diferentes regiones (Figura 6.34).

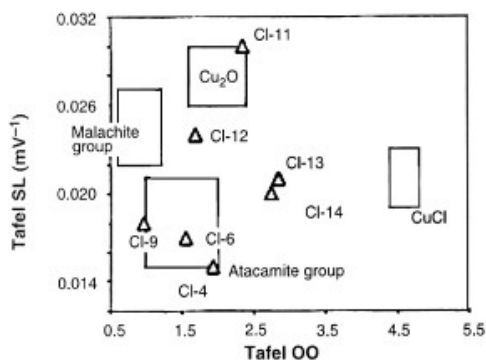


Figura 6.34. Representación de SL frente a OO para cuprita, nantokita y minerales de los grupos de la atacamita y la malaquita (cuadrados). Los triángulos corresponden a las muestras procedentes del Casco de Requena. Datos obtenidos a partir del análisis de Tafel de las curvas voltamperométricas. Condiciones como las de la Figura 6.33 (Doménech et al. 2008(a)).

La Tabla 6.6 recoge los parámetros voltamperométricos obtenidos para las muestras estudiadas del Casco de Requena. La posición de los puntos representativos de dichas muestras en el diagrama de Tafel bidimensional se recoge igualmente en la Figura 6.34. Los resultados obtenidos utilizando tampón acético/acetato fueron muy similares aunque, lógicamente, con diferentes valores de los parámetros de Tafel generalizados. A la vista de las anteriores consideraciones, la posición de los puntos-muestra en el diagrama sugiere claramente que las muestras CI-4, CI-6 y CI-9 pueden atribuirse a minerales del grupo de la atacamita mientras que el componente básico de la muestra CI-11 puede ser

identificado como cuprita. La muestra CI-12 puede describirse como una mezcla de cuprita y minerales de tipo atacamita mientras que las muestras CI-13 y CI-14 estarían formadas por mezclas de nantokita con minerales del grupo de la atacamita.

Tabla 6.6. Color, promedio de la composición química (en % en masa), y caracterización electroquímica de los productos de corrosión del cobre en muestras del casco montefortino de Requena a partir de los voltamperogramas de onda cuadrada obtenidos en un tampón fosfato 0,50 M a pH 7,0. Altura del escalón de potencial 4 mV; amplitud de la onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

Electrodo Modificado	Color	O (% en masa)	Cu (% en masa)	Cl (% en masa)	E_{onset} (mV)	E_p (mV)	E_p (mV)	Tafel SL (mV^{-1})	Tafel θ
CI-4	verdoso	32,67	43,08	24,25	+50	—195	—360	0,015	1,93
CI-6	verdoso	35,54	46,68	17,78	+70	—155	—360	0,017	1,55
CI-9	verdoso	27,98	67,39	4,63	+40	—155	—360	0,018	0,97
CI-11	rojizo	10,35	89,65	—	+25	—105/—175	—360	0,030	2,35
CI-12	naranja	17,18	70,2	12,62	+50	—145/—185		0,024	1,68
CI-13	verdoso	21,17	50,36	28,47	0	—175		0,020	2,75
CI-14	verdoso	24,26	51,6	24,14	—5	—175	—320	0,021	2,74

Con objeto de validar los resultados obtenidos mediante voltamperometría de micropartículas, se compararon estos resultados con los obtenidos mediante examen SEM/EDX de las capas de corrosión. La Figura 6.35 muestra las imágenes de microscopía óptica de las muestras CI-11, CI-9 y CI-4 (conjunto y detalle).

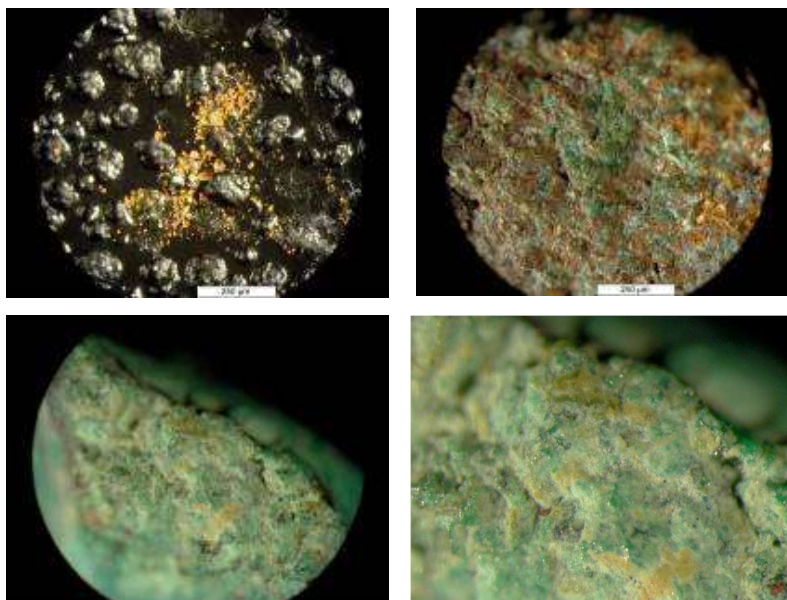


Figura 6.35. Imágenes de MO de las muestras CI-11, CI-9, CI-4 (conjunto) y CI-4 (detalle).

La Figura 6.36 muestra una imagen de electrones retrodispersados de la muestra CI-9 junto a los espectros de dispersión de energía registrados en tres puntos diferentes de la misma. Puede observarse como en la región B aparece una proporción significativa de Sn mientras que en la región C aparece una señal de Cl bien representada, indicando la presencia de productos de corrosión del grupo de la atacamita. Finalmente, el espectro de la región D aparece limitado a Cu y O, lo que correspondería a la pátina primaria de cuprita.

La Tabla 6.7 recoge la composición química media, expresada como % en masa de los diferentes elementos encontrada en las muestras de las capas de corrosión extraídas del Casco de Requena obtenida por medio de SEM/EDX. Puede observarse que, salvo la muestra CI-11 que

presenta una relación O/Cu próxima a la de la cuprita ($O/Cu = 0,126$) y sin presencia de Cl, las restantes muestras ofrecen porcentajes de O elevados que, unidos a la presencia de porcentajes de Cl que alcanzan casi el 25%, indican la presencia de cantidades significativas de minerales del grupo de la atacamita en los productos de corrosión.

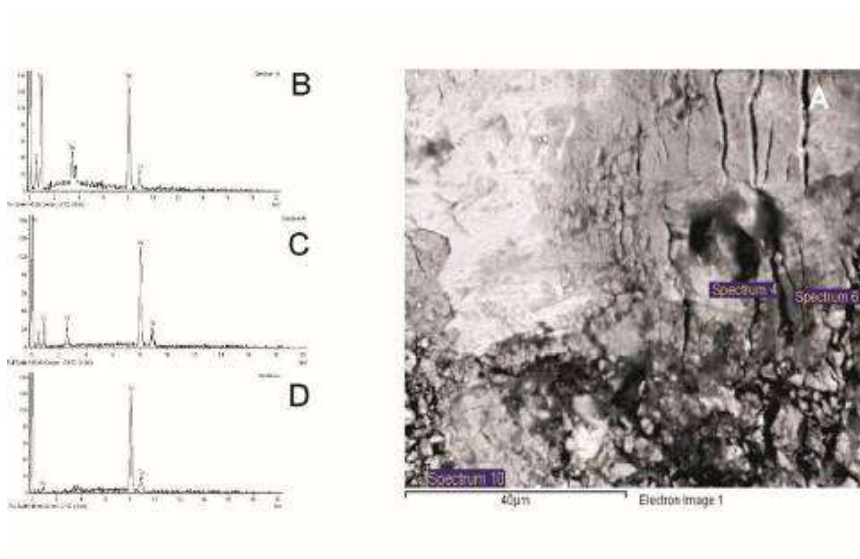


Figura 6.36. Imagen SEM de la muestra CI-9 acompañada de los espectros de dispersión de energía registrados en tres diferentes áreas de la misma.

Tabla 6.7. *Composición química media (% en masa) de las muestras de las capas de corrosión extraídas del casco Montefortino de Requena obtenida a partir del análisis mediante SEM/EDX.*

<i>Elemental composition (mass %)</i>			
	<i>O</i>	<i>Cu</i>	<i>Cl</i>
<i>CI-4</i>	32,67	43,08	24,25
<i>CI-6</i>	35,54	46,68	17,78
<i>CI-9</i>	27,98	67,39	4,63
<i>CI-11</i>	10,35	89,65	-
<i>CI-12</i>	17,18	70,20	12,62
<i>CI-13</i>	21,17	50,36	28,47
<i>CI-14</i>	24,26	51,60	24,14

7 ESTUDIO DE RESISTENCIA MECÁNICA Y SOPORTE EXPOSITIVO

7. ESTUDIO DE RESISTENCIA MECÁNICA Y SOPORTE EXPOSITIVO

7.1. GENERALIDADES

Gracias a la colaboración entre departamentos universitarios y especialidades del entorno científico es posible hoy en día avanzar en la preservación del Patrimonio Histórico utilizando herramientas tecnológicas como el análisis mecánico por elementos finitos o las técnicas de diseño de productos industriales. Dentro de este tipo de actuaciones multidisciplinares se enmarca el estudio dimensional del Casco de Requena y la posterior representación computerizada de su estructura tridimensional con el fin de determinar las repercusiones del deterioro sufrido a lo largo de los siglos y aplicar las conclusiones al diseño de un soporte que garantice su conservación además de permitir su exposición pública de la manera más adecuada

El estudio comprende un análisis teórico de resistencia mecánica del Casco para el diseño de un soporte expositivo, teniendo en cuenta las conclusiones del análisis, para su ubicación final en el Museo Municipal de Requena, propietario del mismo.

Para estudiar las características mecánicas de cualquier objeto por medio de un programa de ordenador es preciso digitalizar el objeto, es decir, introducir el modelo tridimensional del mismo en el ordenador. Actualmente existen multitud de herramientas desarrolladas a tal efecto, con distintos niveles de sofisticación y precisión. El nivel de precisión a implementar a la hora de digitalizar se ve condicionado por el propósito

del proyecto, ya que tanto un defecto como un exceso de precisión resultan inconvenientes a la hora de generar y procesar los datos.

En el caso que nos ocupa, los resultados del análisis aportarán datos acerca del estado del Casco que servirán para tomar decisiones sobre los medios de conservación y preservación del mismo y especialmente el diseño de un expositor. Teniendo en cuenta que un aumento en la precisión de los resultados del análisis no implicaría beneficios significativos para el uso al que serán destinados, se prima la sencillez y economía de medios a la hora de digitalizar el Casco.

El carácter de pieza arqueológica y el precario estado en que se encuentra el Casco, cuya geometría está altamente deformada contando con importantes faltantes de complejo perímetro, suponen dificultades añadidas. Por lo tanto, el problema se puede dividir, por una parte, en la obtención de datos acerca de la superficie existente y por otra parte, en el estudio y peritaje de datos acerca de las superficies faltantes (huecos).



Figura 7.1. Obtención de medidas longitudinales mediante Pie de Rey

7.2. METROLOGÍA ¹

Los datos de la superficie existente se obtuvieron con instrumental metrológico estándar (Figura 7.1) y una plantilla de perfiles² del interior (Figura 7.2) y se comparan con los

¹ Las dimensiones del casco se detallan en el apartado 5.2c dedicado al estudio morfológico y tipológico.

estudios realizados por H. Robinson (Robinson, 1975) acerca del armamento romano.

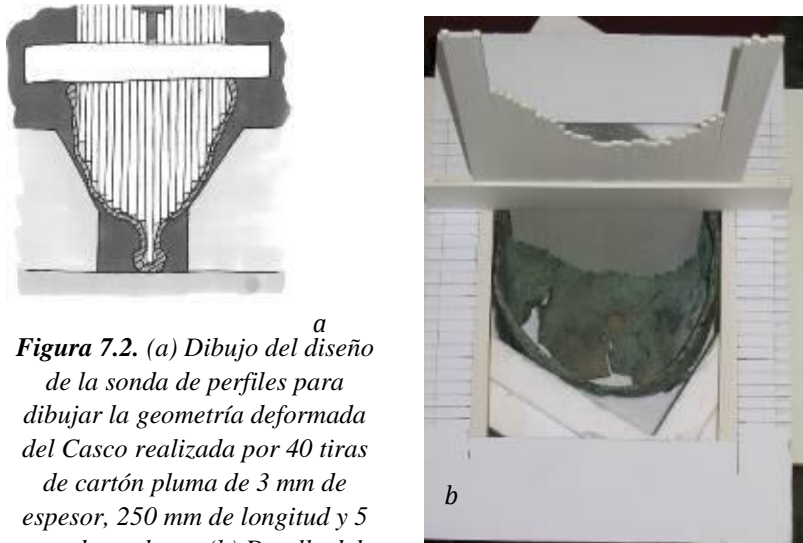


Figura 7.2. (a) Dibujo del diseño^a de la sonda de perfiles para dibujar la geometría deformada del Casco realizada por 40 tiras de cartón pluma de 3 mm de espesor, 250 mm de longitud y 5 mm de anchura. (b) Detalle del perfil obtenido.

De la toma de datos se obtienen 23 perfiles, sectorizadas y alineadas mediante el programa Freehend. Las faltantes se registraron por medio de plantillas de la superficie del Casco (Figura 7.3). La regeneración de la estructura es posible por medio de la creación de la superficie original

² Para poder reconstruir los perfiles transversal y longitudinal del casco se recurre a la referencia de los estudios de Robinson (1975), acerca del armamento romano, publicados en su libro "The Armour of Imperial Rome". En este estudio se pueden encontrar dibujos de perfiles típicos de cascos de la misma tipología que el presente, de manera que se procede a vectorizar dichos perfiles, adaptándolos a las medidas tomadas para poder reconstruir la geometría original que se supone tenía el casco en estado intacto. Dado que el perímetro elíptico del borde inferior del casco ha sufrido diversas deformaciones de considerable importancia, se opta por redondear los valores de los radio de dicho perímetro para encajarlos dentro de los aconsejados por la bibliografía.

del Casco, a la que se sustraen las áreas correspondientes a las faltantes, siendo este tipo de operaciones habituales en la mayoría de los programas de modelado y análisis tridimensional³ (Figura 7.4).

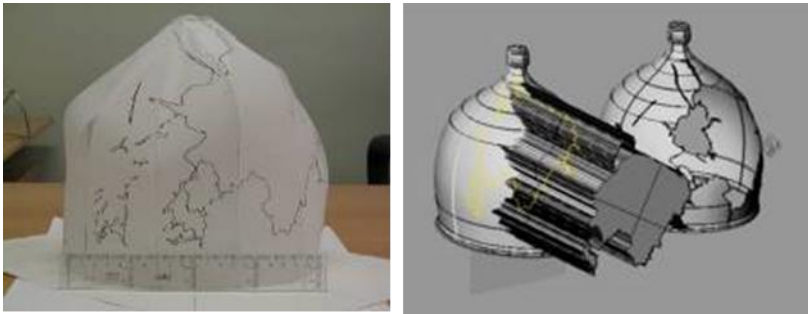


Figura 7.3. (a) Dibujo de las siluetas registradas para ser vectorizadas y simplificadas por medio del programa Freehand. (b) Los datos obtenidos se exportan directamente a programas 3D y para su posterior utilización a la hora de sustraer los faltantes de la geometría general.

7.3 Análisis por elementos finitos (modelado con Rhino)⁴

Una vez obtenida la geometría completa del Casco se procedió al análisis

³ 3D Studio Max es una aplicación basada en el entorno Windows (9x/NT) diseñada para modelados y animaciones en 3D, a partir de una serie de vistas (plantas y alzados), obteniéndose renders de muy alta calidad. La utilización de 3D Studio Max hace fácil la visualización y representación de los modelos, así como su exportación y conservación en formatos distintos de los del propio programa; su formato por defecto es MAX. Es adecuado para el tratamiento de texturas sobre piezas y permite modificar las obtenidas en el PET.

⁴ Rhinoceros es un software para modelados de precisión, especialmente adaptado al modelado con superficies NURBS (Non-Uniform Rational B-Splines), aunque admite cualquier otro tipo de entidad. Posee ilimitadas herramientas de modelado de forma libre 3D que lo han hecho un instrumento de gran utilidad para la reconstrucción de objetos arqueológicos.

por elementos finitos (FEA, *Finite Element Analysis*). Con este fin se optó por el uso del programa Catia, establecido en el centro de cálculo de la Universidad Politécnica de Valencia, una potente herramienta informática desarrollada para la realización de diseños y cálculos en ingeniería.

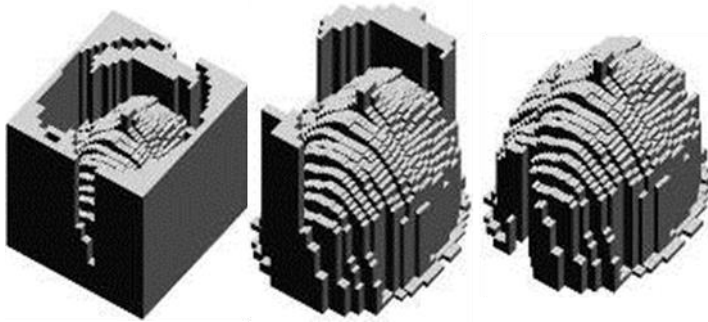


Figura 7.4. Representación tridimensional. El resultado del tratamiento vectorizado de los datos se traslada a un programa 3D, en este caso 3D Studio Max, para observar el resultado.

Así, en la primera fase, una vez generado el modelo en el módulo de diseño del programa Catia, por medio de operaciones de generación y sustracción de volúmenes⁵, se pasa al módulo de análisis estático lineal del programa. El proceso de trabajo de este módulo de FEA consiste básicamente en las siguientes fases:

- Selección de la geometría a la que se le aplica el análisis

⁵ Este tipo de geometría deriva de curvas y superficies creadas por los vértices de control (CVs). Te permiten comenzar con curvas que después podrán ser usadas para generar superficies. Este proceso de trabajo ofrece resultados muy precisos que pueden ser fácilmente controlados. Todas las superficies NURBS son superficies de parches de cuatro lados, aunque esta superficie puede ser alterada usando diversas herramientas de edición.

- Selección del material para la simulación
- Establecimiento de las condiciones de contorno (apoyos)
- Definición de las cargas o acciones externas
- Configuración de las opciones de mallado
- Ejecución del cálculo y estudio de resultados (Tensiones y deformaciones)

Para la obtención de sus propiedades físicas reales y teniendo en cuenta que el material del Casco ha sufrido transformaciones a lo largo de los siglos debido al proceso de mineralización, a la hora de asignar a la estructura un material y sus correspondientes características físicas, se optó por un bronce similar al original pero de menor rigidez que el mineralizado, lo que proporciona un margen adicional de seguridad frente a posibles deformaciones. Por ello se utilizó como material base para la modelización un bronce con alto contenido en plomo, del tipo utilizado en las aleaciones de la época, *High-Leaded Tin Bronze, UNS C93200, Copper Casting Alloy, Bearing Bronze 660* (ASM comité, 1992, 1996, 2006) En las opciones de mallado del programa se establece, para todos los casos planteados, una resolución de análisis suficiente, obteniendo un resultado satisfactorio con un tamaño de malla de 5 mm y una división proporcional de malla de 0,2. Estos datos se refieren al tamaño mínimo de los elementos finitos en los que el ordenador dividirá la malla tridimensional del Casco para realizar los cálculos. Cuanto menor sea cada elemento, tanto mayor será la precisión, a costa de la

carga de computación y con el consiguiente aumento del tiempo de cálculo.

Con el modelo introducido en el ordenador y calibrados los parámetros del análisis, se plantean tres hipótesis de equilibrio estático en las que pudiera hallarse el Casco, cada una de las cuales cuenta con las acciones y reacciones que se equilibran para mantener el Casco en una situación estática⁶

CASO 1: Acción del peso propio cuando el Casco se encuentra anclado en su cúspide interior.

Esta fijación deja que la mitad izquierda del Casco quede pendiente de la otra mitad, ya que una grieta la separa de la zona superior. En este caso la acción es el peso propio del Casco repartido por toda su estructura en forma de fuerza volumétrica en la dirección Z (vertical) con valor - 88,600 N·m⁻³, que equivale aproximadamente a la densidad media de este tipo de bronce (8,860 Kg·m⁻³). Esta densidad teórica resulta mayor que la densidad calculada a partir de dividir el peso real del Casco por el volumen tridimensional generado (8.385,14 Kg·m⁻³), por lo que favorece el margen de seguridad de los cálculos. La reacción que contrarresta el peso del Casco es el apoyo: un empotramiento en la cúspide de su superficie interior, simulando el emplazamiento de un soporte o expositor que fijase el Casco por dicha zona.

Resultados del caso 1:

⁶Sanz Kirbis, D. 2007: “Análisis mecánico, diseño de soporte expositivo y realización de un audiovisual sobre un casco Montefortino s. III a.C. Departamento de Ingeniería Técnica Industrial. 10ª Ed. Premio Bancaja-UPV

El análisis muestra que la zona bajo mayor esfuerzo sufre unas tensiones en torno a 10 MPa, valor muy por debajo del límite elástico del material usado para la simulación (125 MPa), por lo que no se observan deformaciones plásticas. Sí se pueden ver, sin embargo, deformaciones elásticas, que tienen como pivote los puntos bajo mayor tensión.

Conclusión del caso 1:

Se concluye que dejando el Casco reposar únicamente en su cúspide, estará sufriendo una pequeña torsión bajo su propio peso, que puede resultar perjudicial para su estructura con el paso del tiempo y bajo posibles cambios de temperatura o pequeñas vibraciones.

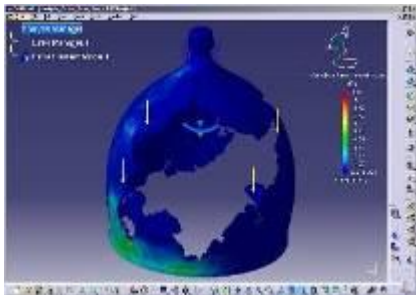


Figura 7.5. Simulación del stress sufrido por el Casco en la hipótesis 1

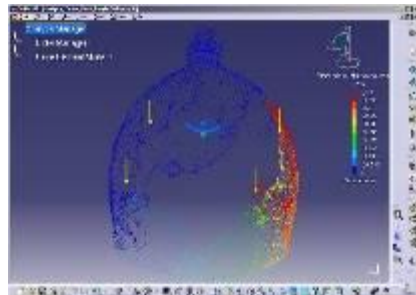


Figura 7.6. Simulación de la deformación elástica del Casco en la hipótesis 1

CASO 2. Acción del peso propio cuando el Casco se encuentra apoyado en su cúspide interior y en dos extremos del borde inferior.

En esta hipótesis la acción sigue siendo la misma, el peso propio del Casco, pero se añaden otras dos reacciones en forma de sendos apoyos que permiten que la estructura del Casco repose además en puntos a los

lados de la base elíptica simétricos con respecto al eje mayor de la misma, simulando el emplazamiento de un soporte que fijase el Casco por dicha zona.

Resultados del caso 2:

El Casco se encuentra en posición estática y en toda su estructura no se registran tensiones superiores a 0,6 MPa.

Conclusiones del caso 2:

Se obtiene que un soporte que permita el apoyo del Casco por lo menos en estos tres puntos mantendría el Casco en reposo con toda seguridad para su estructura.

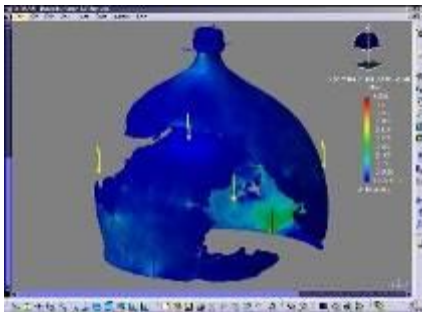


Figura 7.7. Simulación del stress sufrido por el Casco en la hipótesis 2

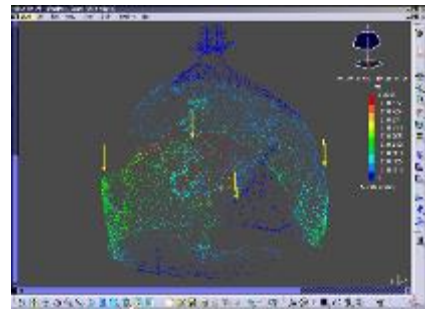


Figura 7.8. Simulación de la deformación elástica del Casco en la hipótesis 2

CASO 3. Acción de una fuerza de 50 N aplicada en el punto más desfavorable, cuando el Casco se encuentra anclado en su cúspide interior.

Simula el caso de un golpe moderado recibido por el Casco en dicho punto. Esta vez la acción es una fuerza puntual dirección X (horizontal) con valor 50 N, que equivale aproximadamente a apoyar en el Casco una masa de 5 Kg. Como reacción se establece un empotramiento en la cúspide de la superficie interior, simulando el emplazamiento de un soporte que fijase el Casco por dicha zona.

Resultados del caso 3:

La estructura del Casco sufre una tensión máxima de 200 MPa en la zona de menor sección del borde inferior, por lo que se supera el límite elástico del material (125 MPa) y sufre una deformación plástica. El desplazamiento máximo teórico alcanzado es de 22 mm.

Conclusiones de caso 3:

Para esta situación, la estructura del Casco se vería considerablemente deformada, previéndose un posible agravamiento de las fisuras existentes o incluso una rotura. Por lo tanto se debe evitar cualquier impacto o presión especialmente en la zona más desfavorable para la estructura.

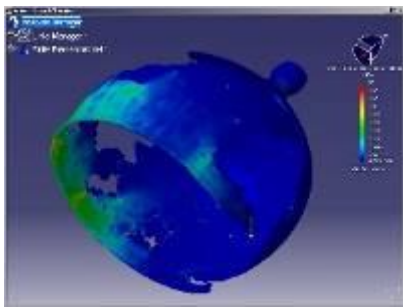


Figura 7.9. Simulación del estrés sufrido por el Casco en la hipótesis 3

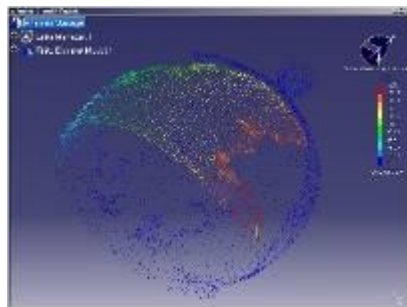


Figura 7.10. Simulación de la deformación elástica del Casco en la hipótesis 3

7.4 DISEÑO DEL SOPORTE EXPOSITIVO

7.4.1 Características generales

A la hora de realizar un diseño cada uno de los aspectos implicados, estabilidad mecánica, lectura arqueológica del objeto, realce expositivo, tiene su propio planteamiento y es labor del diseñador una correcta selección de criterios y prioridades que optimicen el diseño. Aquí desempeñan un papel importante, lógicamente, los criterios de los rectores del Museo como depositario de la pieza.

Las conclusiones de las reuniones mantenidas con los representantes del museo fueron las siguientes:

- El soporte debía de asegurar en todo momento y por un periodo de al menos 10 años la integridad y preservación del Casco, dentro de una vitrina ya existente.
- El diseño había de basarse en la idea general de ligereza y discreción visual.
- El casco debía quedar expuesto en el centro del espacio interior de la vitrina.

Existen, además una serie de factores a tener en cuenta, como son:

- Ubicación de la vitrina, entorno y características del museo.
- Dimensiones y características de la vitrina.

- Temperatura. El diseño habría de soportar cambios de temperatura sin sufrir deformaciones que fueran perceptibles o afecten a la integridad del Casco.
- Estado del Casco. El estudio mecánico realizado previamente indicaba la necesidad de mantener apoyada la zona del Casco que sufre una deformación elástica al ser suspendido por el botón superior.
- Uso de materiales inertes e hidrófugos.
- Economía
- Sencillez
- Antecedentes. Antes de proceder al diseño, se recopiló información acerca de las formas más habituales en las que son expuestos los cascos arqueológicos, predominando los soportes en forma de columna cilíndrica o prismática transparente u opaca, y las superficies planas.
- Estudio de alternativas. Tras estudiar una serie de alternativas, se escogió un diseño basado en la generación de una estructura que se ajuste al máximo al perfil interior del Casco siendo lo más reducida y discreta que se pueda sin afectar su función.

7.4.2 Selección del material

Entre los materiales convencionales que cumplieran con los requerimientos de pasividad, resistencia y transparencia se realiza una evaluación de características y una ponderación por criterios de selección para valorar los candidatos. Entre estos se encuentran el Polimetacrilato de metilo (PMMA), el Policarbonato (PC), el Poliestireno (PS) o el Polietilentereftalato (PET) Finalmente se eligió el metacrilato, dadas sus características de transparencia, disponibilidad y su fácil procesado.

Dentro de las principales marcas comerciales para planchas y gránulos de PMMA accesibles en el mercado, cualquier fórmula cuyo módulo elástico supere los 2,9 GPa podía considerarse apta para el soporte. En este caso se escogió una marca comercial que ofrece planchas de PMMA⁷ con un módulo de elasticidad de hasta 3,3 GPa (Plexiglas GS 209).

⁷ **Polimetacrilato de metilo (PMMA):** El Polimetacrilato de metilo se obtiene por polimerización radicalaria del metacrilato de metilo. Éste puede disponerse en masa, en moldes de 1 a 20mm de grueso, o en suspensión (en forma de pequeñas bolas con un diámetro de unos 0.1mm). El Polimetacrilato de metilo, de masa volúmica 1.18 g/cm³, presenta una transparencia considerable; su índice de refracción es de 1,49; su transparencia, muy superior a la del vidrio, es del 90 al 99% en el espectro visible, del 100% para los rayos infrarrojos y de un máximo del 75% para los ultravioletas. Posee una buena inercia química, salvo frente al ácido acético y sus ésteres y en la acetona. Su resistencia al rayado es mediocre. Se le da forma mediante inyección o por extrusión. Las placas son muy apreciadas por sus buenas propiedades ópticas. También se procede a la polimerización después de la colada (mecánica dental e inclusiones diversas) Es un producto reciclable. www.iupac.org/publications/pac/1992/pdf/6412x1945.pdf

En base a los resultados de un estudio del *Government Industrial Research Institute* de Japón (Kondo et al. 1992) sobre las variaciones en las propiedades del PMMA a lo largo del tiempo, se desestimaron los efectos del envejecimiento del material un periodo de al menos 16 años.

7.4.3 Diseño del soporte expositivo

En primer lugar se procedió a la obtención de la silueta interior de la sección central transversal interna del Casco. Las plantillas obtenidas con la sonda de perfiles se digitalizaron obteniendo una primera aproximación a la superficie real del Casco en forma de curvas de Bezier. Esta aproximación se trasladó a una plancha de cartón pluma cotejándose con el interior del Casco. En la misma superficie de cartón pluma se marcan con rotulador las zonas donde sea necesario corregir la silueta, ya sea por exceso o por defecto.

En previsión de posibles presiones por dilataciones térmicas tanto del metal del Casco como del metacrilato del soporte, se reservó un espacio de aproximadamente 1 mm entre las paredes interiores del botón



superior y el contorno exterior del soporte, como muestra la Figura 7.11.

Figura 7. 11. *Detalle de tres fases del desarrollo de la sonda de perfiles*

La determinación de la altura del soporte se realizó teniendo en cuenta el dimensionado del mismo y de la vitrina expositiva. Dado que el Casco mide aproximadamente 220 mm de altura y el espacio interior de la vitrina es de 900 mm, para que el casco se situara aproximadamente en el centro de la misma, el soporte debía tener $(900 + 220)/2 = 560$ mm de altura desde el punto de empotramiento hasta el punto de apoyo en el interior del botón del Casco. Esta medida se redondeó a 600 mm para compensar los 20 mm de empotramiento y puesto que la composición visual resulta más agradable si el centro del Casco está ligeramente por encima del centro de la vitrina (Figura 7.12).



Figura 7.12. Dibujo de la vitrina donde expositiva.

Dibuio D.Sanz Kirbis

Para el dimensionado de las secciones hay que tener en cuenta que, a la hora de determinar las dimensiones de las secciones de cualquier estructura portante, es preciso evaluar las cargas que deberá soportar y cómo se distribuirán los esfuerzos por la estructura. En este caso el soporte debía sufrir esfuerzos de compresión, flexión y pandeo, dado que la carga del Casco no es uniforme ni estará centrada

Para el análisis de los esfuerzos de compresión y flexión se parte de una hipotética sección cuadrada de 10 mm y se realiza un análisis mecánico

de la estructura por elementos finitos con la ayuda del correspondiente programa informático. La acción ejercida por el peso del Casco se reparte en tres puntos del soporte: la superficie en contacto con el interior del botón del Casco, y las que permiten el apoyo de dos lados del borde inferior del mismo. La reacción es un empotramiento en la base de la columna del soporte.

Los resultados revelan que el modelo sufre tensiones muy por debajo del límite elástico del PMMA y por lo tanto es válido, de manera que cualquier sección cuadrada de lado igual o mayor que 10 mm soportará los esfuerzos de flexión y compresión, representados en las Figuras 7.13 y 7.14.



Figura 7.13. Diagrama de esfuerzos de flexión del Casco sobre el soporte.

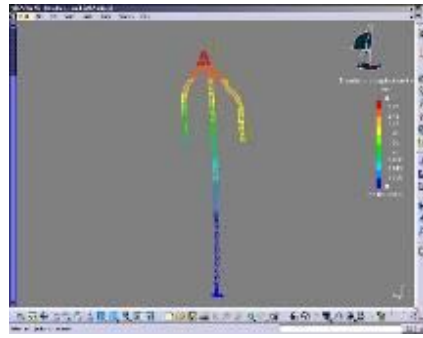


Figura 7.14. Diagrama de esfuerzos de compresión del Casco sobre el soporte.

Para el estudio del pandeo, que se refiere al efecto de arqueamiento de una estructura longitudinal bajo una carga en sentido axial, se procede a calcular las dimensiones mínimas de la sección de la columna del soporte usando la fórmula de Euler (Timoshenko y Gere, 1961) para

pandeo de una columna de extremos empotrada-libre. La fórmula de Euler para la fuerza crítica de pandeo puede expresarse como:

$$F_c = E \cdot I \cdot \Pi^2 \cdot L_e^{-2}$$

Siendo E el módulo de elasticidad del material (3,3 GPa), I el momento de inercia de la sección (para una sección cuadrada de lado a , se verifica $I = (1/12)a^4$ y L_e la longitud efectiva de pandeo. Para el caso considerado, $L_e = 2xL = 2 \times 600$ mm

De esta manera, las cargas críticas de pandeo para columnas con secciones cuadradas de 10, 12 y 15 mm (espesores estándar de planchas de metacrilato) son:

$$\#10 \text{ mm} \quad F_c = 3300 \cdot 833 \cdot \Pi^2 \cdot 1200^{-2} = 17,13 \text{ N}$$

$$\#12 \text{ mm} \quad F_c = 3300 \cdot 1728 \cdot \Pi^2 \cdot 1200^{-2} = 35,53 \text{ N}$$

$$\#15 \text{ mm} \quad F_c = 3300 \cdot 4218 \cdot \Pi^2 \cdot 1200^{-2} = 86,72 \text{ N}$$

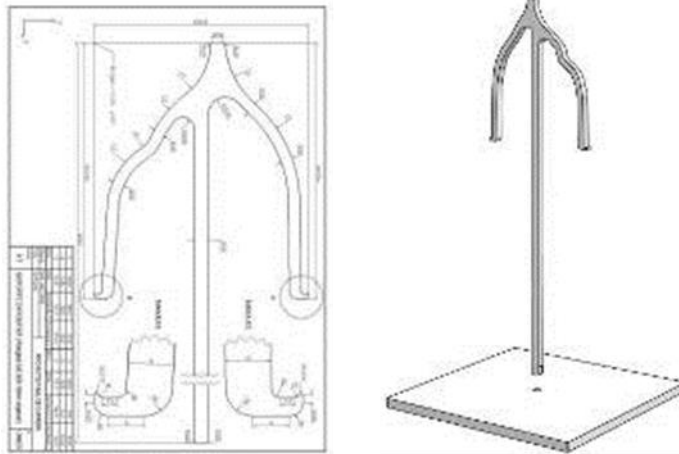
Como la carga real será el peso del Casco, o sea 1,106 Kg (aproximadamente 10,85 N), se opta por una sección cuadrada de 12 mm que ofrece un margen de seguridad superior a 3, dando más garantías que la sección cuadrada de 10 mm.

$$\text{Factor de seguridad} = \text{carga crítica} / \text{carga efectiva} = 35,53 \text{ N} / 10,85 \text{ N} > 3$$

Finalmente, se establece para la columna principal del soporte una sección cuadrada de 12 mm que ofrece un margen de seguridad superior a 3.

7.4.4 Diseño de la base y anclaje del soporte

Para garantizar la estabilidad del soporte, se diseñó una base y un empotramiento que a su vez ofrezcan discreción visual. Para ello se ha de realizar un orificio rectangular en una base cuadrada de metacrilato de 15 mm de espesor y 350 mm de lado, de esta forma se contará con un empotramiento de 15 mm de profundidad. La unión se fijará con adhesivo según las recomendaciones del fabricante del material empleado. La Figura 7.15 (a, b) muestra el soporte con su base y anclaje.



Figuras 7.15. Diseño del soporte. Dibujo D. Sanz Kirbis

7.4.5. Consideraciones finales

Las características mecánicas que presenta el casco desaconsejan cualquier manipulación que someta a la zona de menor sección a golpes o a tensiones que puedan empeorar su actual deterioro. Se evitará, por lo tanto, mantener el casco posado sobre su base o anclado únicamente en su cúspide interior, siendo lo más seguro mantenerlo en una posición

estática y sin tensiones, con apoyos en los tres puntos en contacto con el soporte diseñado. Asimismo se evitará cualquier golpe o presión sobre la estructura del mismo, especialmente aquellos que repercutan sobre la zona menos favorable.

8 DIAGNÓSTICO-ESTADO DE CONSERVACIÓN

8 DIAGNÓSTICO-ESTADO DE CONSERVACIÓN

Aunque con en el estudio organoléptico ya se obtuvo una primera valoración del estado del Casco en el que se observa que ha sufrido un proceso de mineralización generalizado, las técnicas analíticas utilizadas para la investigación de su deterioro permitieron establecer un diagnóstico más preciso sobre sus características y estado de conservación.

En primer lugar, los estudios morfológicos mediante técnicas radiográficas proporcionaron información sobre:

a) Tecnología, elaboración y manufactura del casco

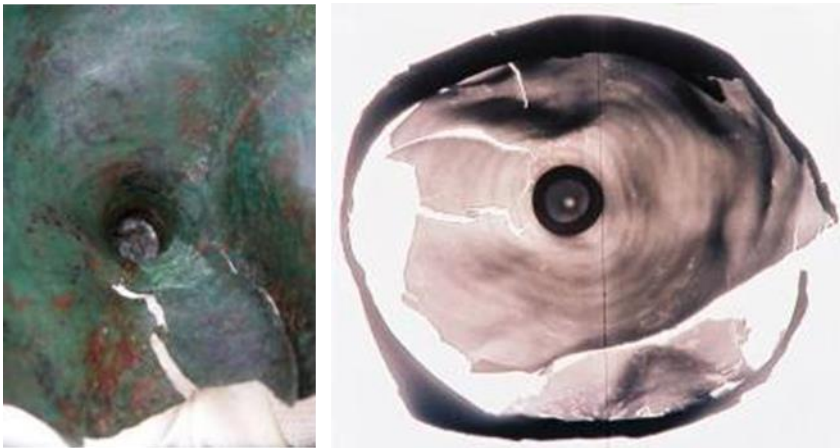


Figura 8.1. Imágenes óptica y radiográfica del casco en visión cenital.

La Figura 8.1 muestra una imagen cenital del Casco. En ella se observan bandas concéntricas longitudinales con variaciones de contraste que evidencian las marcas de conformado mediante la técnica de martillado,

a partir de la lámina de bronce. Esta imagen descubre la técnica empleada en su fabricación.

b) Elementos de anclaje

La Figura 8.2 muestra radiografías de la zona de ubicación de las carrilleras, en las que se observa diferente densidad radiográfica en la bisagra y respectivos remaches en el borde inferior del casco donde se da mayor espesor de la lámina de bronce. Se aprecian gran cantidad de grietas, fisuras y microfisuras. En la imagen de la derecha se puede apreciar el estado de fragilidad que presenta el Casco.

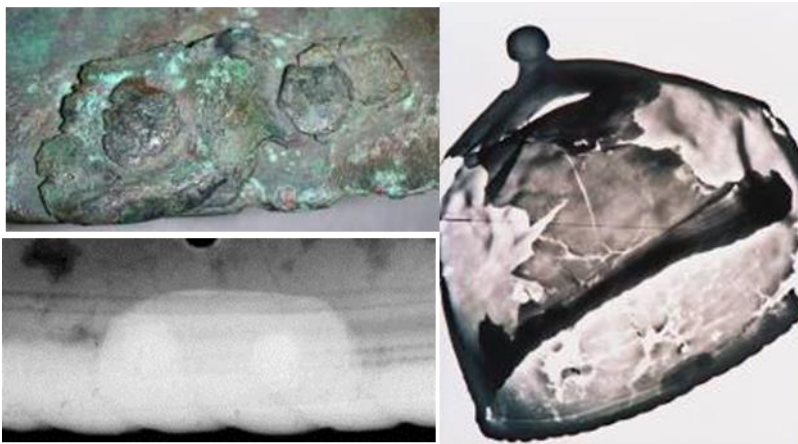


Figura 8.2. Radiografías que muestra la zona de ubicación de las carrilleras y estado general del Casco.

c) Estado de la lámina de bronce

En las Figura 8.3 se puede observar la degradación que ha producido la corrosión cíclica donde las zonas oscuras reflejan los faltantes y las zonas grises corresponden a los productos de corrosión de la lámina de

bronce. En las fotografías inferiores se aprecia una de las zonas más vulnerables a nivel estructural del casco de Requena, así como la decoración de la parte inferior del Casco. Estas imágenes son representativas del estado de deterioro de buena parte del Casco, donde aparecen gran cantidad de fisuras, la deformación, picaduras y degradación de la lámina de bronce.

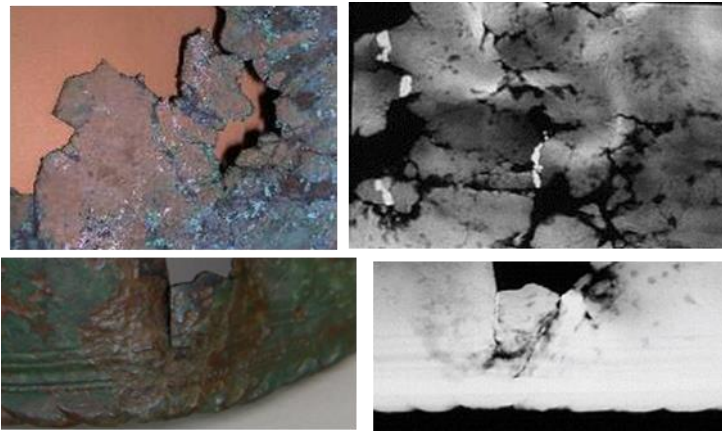


Figura 8.3. *Imágenes ópticas (izquierda) y radiográficas (derecha) de diferentes regiones del Casco*

Los estudios mediante técnicas de microscopia óptica (MO) y microscopia electrónica de barrido acoplada con un sistema de microanálisis mediante espectrometría de dispersión de energías de rayos X (SEM/EDX) y espectrometría por fluorescencia de rayos X (ED-XRF) permitieron determinar la composición de la aleación metálica e identificar los diferentes productos de corrosión, estudiados asimismo mediante espectroscopía infrarroja y voltaperométría de micropartículas. La Figura 8.4 muestra un ejemplo de imágenes SEM donde se aprecia la profunda corrosión intergranular sufrida por la pieza.

Los análisis MEB/EDX permitieron constatar la presencia de capas de tierra superficiales, carbonatos de calcio, silicatos, óxidos de hierro así como la observación de núcleo metálico. Cabe destacar la presencia de sulfuros, cloruros y oxiclорuros de cobre como productos de corrosión intergranular.

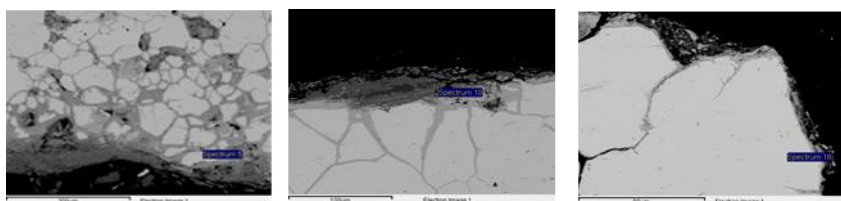


Figura 8.4. *Imágenes de electrones retrodispersados de muestras del Casco donde se aprecia la profunda corrosión intergranular. De izquierda a derecha: productos de corrosión de cloruros y sulfuro de cobre; centro: cloruros de cobre y derecha compuestos de aluminosilicatos, con presencia también de cloruros de cobre.*

Los resultado del análisis elemental del bronce mediante espectrometría por fluorescencia de rayos X (ED-XRF) corroboraron la composición del metal base como aleación binaria de Cu-Sn mientras que los estudios metalográficos (Figura 8.5) permitieron establecer la técnica de manufactura y la

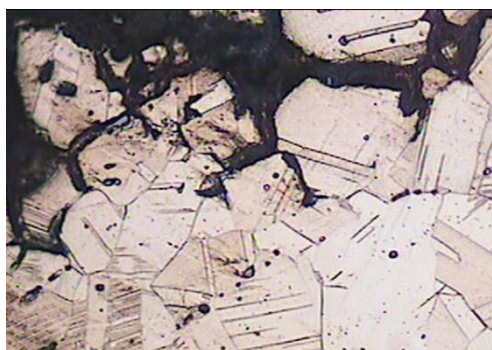


Figura 8.5. *Imagen óptica de una sección metalográfica donde se aprecia la tecnología aplicada y la corrosión intergranular.*

presencia de un importante ataque intergranular.

d) Diagnóstico general

A la vista de los resultados del estudio arqueométrico realizado al Casco se puede considerar que uno de los problemas más importantes y de mayor repercusión en su estado de conservación se debe al proceso de corrosión tan avanzado que presenta, en parte como consecuencia del trabajo de batido que muestran los resultados metalográficos (Figura 8.5) y que ha favorecido una progresiva corrosión intergranular (principalmente de cloruros cuprosos) a través del límite de grano provocando en cierta medida problemas de exfoliación.

También se aprecia la formación de un conglomerado de productos de corrosión tanto a nivel superficial como en las capas internas, creando una superficie compuesta de estratos terrosos (silicatos) y carbonato cálcico (calcita), formando costras de distintos grosores y texturas con mayor nivel de adherencia.

También hay que destacar la gran fragilidad que presenta la lámina de bronce como muestra el estudio radiográfico (Figuras 8.1. 8.2 y 8.3) consecuencia de los procesos de corrosión y el largo periodo de enterramiento, constituyendo el otro gran problema a nivel conservativo.

En suma, cabe describir el Casco objeto de investigación como un objeto de bronce con elevado fragilidad mecánica y avanzado estado de corrosión, por lo que el planteamiento de los tratamientos restaurativo-conservativos debe realizarse teniendo en cuenta estos dos aspectos.

9 INTERVENCIÓN

9. INTERVENCIÓN

La intervención conservativa que se especifica en este trabajo obedece a la situación de deterioro que presenta el Casco de Requena, determinado por el estado de conservación según el diagnóstico obtenido a través del estudio arqueométrico. Los datos que se han extraído en esta investigación han sido esenciales para poder establecer una metodología conservativa que responda a los requerimientos de la pieza, tanto en términos materiales como estéticos.

9.1. CRITERIOS APLICADOS EN LA INTERVENCIÓN

En la recuperación integral del Casco, y antes de acometer el tratamiento conservativo se han tenido en cuenta todos los requerimientos específicos que contempla la conservación-restauración de materiales metálicos. Estas actuaciones se acogen al marco jurídico y normas técnicas internacionales, documentos deontológicos vigentes y criterios que deben regir cualquier actuación sobre bienes patrimoniales y que se especifican en la Carta de Venecia (1964) referida a la Conservación y Restauración de Monumentos y conjuntos histórico-artístico, la Carta Internacional para la Gestión del Patrimonio Arqueológico (1990) aprobadas por ICOMOS, y la posterior carta de Cracovia (2000) recogidos en el Decálogo de Restauración. Criterios de Intervención en Bienes Muebles del Instituto de Patrimonio Cultural Español (IPCE).

Atendiendo a los principios de la conservación-restauración como disciplina dirigida a la recuperación, mantenimiento y transmisión de todos aquellos valores y cualidades históricas y artísticas, en este trabajo

se ha considerado como prioridad el respeto a la autenticidad (Carta de Venecia), uno de los puntos esenciales en el tratamiento de patrimonio arqueológico si se considera el soporte material como documento histórico y portador de valores intangibles (definido en la Carta de Cracovia 2000). En este caso concreto, se trata de un “*documento*” muy vulnerable, dadas las características y estado de su soporte material, por lo que cualquier actuación sobre este bien requerirá de tratamientos que no alteren o agredan la integridad material e inmaterial de esta pieza. Por lo tanto y como se especifica en el punto 5 de la Carta de Cracovia y que se recoge en el Decálogo del IPCE, los trabajos se han basado en el criterio de mínima intervención, priorizando los tratamientos conservativos y preventivos, evitando en lo posible actuaciones invasivas y restitutivas.

Otro de los principios que se han tenido en cuenta en este trabajo y que se especifica, tanto en la Carta de Cracovia (2000), como en el Decálogo del IPCE, ya establecido en la Carta del Restauro (1972), en su artículo 6 punto 5, corresponde a criterios estéticos sobre la conservación de la pátina y sobre el uso de productos y métodos de limpieza que no alteren o modifiquen sus propiedades fisico-químicas y estéticas. La Carta del Restauro de 1972 repropone y actualiza el rigor de los principios de Camilo Boito, “*con la prohibición expresa de la eliminación de las trazas del paso de la obra de arte a través del tiempo*” (González Varas, 1999). Atendiendo a estos requerimientos, (instancia histórica y estética) en los tratamientos aplicados sobre el Casco ha primado el respeto a la pátina, manteniendo y respetando los compuestos homogéneos y estables que configuran la superficie original del bronce como signo de antigüedad y autenticidad.

Otro de los puntos que se establecen en la Carta de 1987 de la Conservación y Restauración de los Objetos de Arte y Cultura, en su artículo 8, y en los que se sigue sustentado esta intervención es la de reversibilidad, concepto inevitable y controvertido en el campo de la restauración. Así pues, respecto a las materias y técnicas utilizadas en las distintas etapas del tratamiento se han basado en la compatibilidad con los materiales originales de la pieza y siempre con el sentido de posibilitar nuevas intervenciones, si fuese necesario, en el futuro.

Uno de los principios a los que hace referencia la Carta de Venecia es sobre la *documentación que deberá acompañar a todo trabajo de conservación, de restauración y excavación y estará constituida por informes analíticos y críticos ilustrados con dibujos y fotografías*, y que en el caso de este estudio se cumplimenta como requisito indispensable en la intervención.

Hay dos aspectos que han tenido importancia en este proyecto y que constituyen la base de la conservación-restauración actual. Una es la implicación de las ciencias experimentales en la actuación interdisciplinar que viene acompañando desde hace décadas a toda actuación conservativa, recogida en la Carta de Venecia de 1964 y la Carta de Cracovia (2000), en la que hacen referencia a la vinculación de la conservación y la investigación multidisciplinar, tanto en relación a materiales como a técnicas. En este sentido, el trabajo que recoge esta tesis ha tenido un amplio apoyo de la investigación científica como refleja el estudio arqueométrico que acompaña la intervención conservativa sobre el Casco de Requena, y otro aspecto que se ha considerado importante, se refiere a los trabajos de reintegración y

consolidación, tanto para la recuperación formal de la pieza, como para aportar estabilidad reflejado en el Decálogo del IPCE punto 7 donde considera que “... se recurrirá a la reintegración cuando sea necesaria para la estabilidad de la obra, .../... y en aquellos casos en los que concurran circunstancias especiales y .../... siempre se respetarán la estructura, fisonomía y estética del objeto con las naturales adiciones del tiempo.

Hay que considerar que el Casco, presentaba graves problemas estructurales que dificultan su estabilidad, con peligro de fractura si no se aplicaban medidas para su estabilización estructural. La solución, sin realizar una intervención directa sobre la pieza a nivel de consolidación o reintegración, pasaba por actuaciones indirectas que facilitarían su exhibición sin poner en riesgo su integridad física. Desde el principio, en este proyecto se incluyó el estudio de un sistema que procurase la estabilización sin incurrir a añadidos que distorsionasen la unidad estética del Casco. Estas consideraciones, forman parte de una política actual en cuanto a intervenciones sobre objetos patrimoniales, enfocadas a la prevención y que contempla la conservación preventiva.

9.2. TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN-RESTAURACIÓN

En primer lugar hay que destacar que el Casco, es una pieza que no se obtiene mediante una extracción sistemática, en la que se pueda realizar una valoración del nivel de deterioro en el momento de la exhumación. Como ya se ha mencionado en el punto 1.2 es consecuencia de un hallazgo fortuito y es almacenada en el Museo durante un largo periodo de tiempo. Todo este periplo le ha supuesto, sin duda, manipulaciones

inadecuadas que han ocasionado daños añadidos al deterioro propio de su procedencia arqueológica (hay que señalar que, a pesar del estado de fragilidad que presenta la pieza en algunas zonas, no se apreciaban huellas de ninguna actuación para la protección de su estado físico, a modo de engasados o algún tipo de embalajes, que mitigara posibles daños durante su almacenamiento). Lo que se aprecia son indicios de unas “pruebas preliminares y poco significativas” de limpieza (sin expediente alguno donde se especificase el tipo de intervención ni el técnico que la realiza), dejando parte de concreciones terrosas y el estado que presenta en el momento de iniciar la investigación e intervención que se refleja en esta tesis (Figura 9 1).

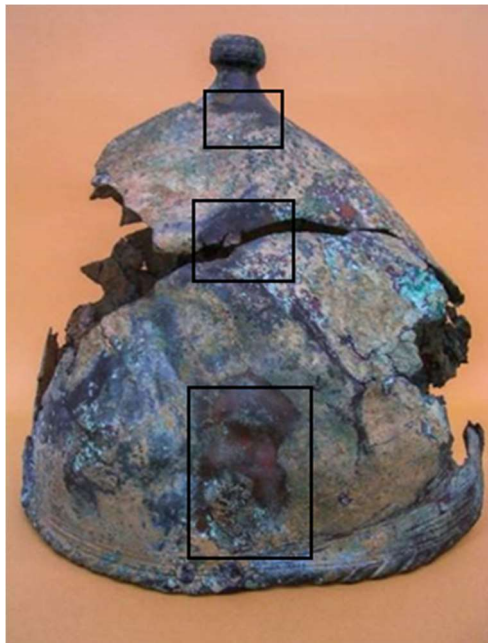


Figura 9.1. Zonas donde se eliminaron las tierras y realizaron pruebas de limpieza

9.2.1. Planteamiento de la intervención

Los tratamientos que se aplican a continuación se establecen a partir de los resultados del estudio y características del estado de conservación que se especifica en el apartado anterior, y que han sido fundamentales para la comprensión y evaluación de los complejos procesos de corrosión. La intervención se plantea de forma muy selectiva, en función del tipo de compuestos a eliminar y la evolución de las distintas etapas del tratamiento.

El protocolo que se establece para la intervención se desarrolla en las siguientes fases:

- a) Limpieza y eliminación de los productos de corrosión*
- b) Estabilización de la lámina de bronce*
- c) Inhibición y protección del bronce como medida de conservación y prevención.*
- d) Consolidación y refuerzo de aquellas zonas que ponen en peligro la integridad física del casco*
- e) Protección mediante película protectora para prolongar la estabilidad garantizar su mantenimiento*

9.2.2. Fases del tratamiento

En la elección del método de limpieza se opta básicamente, por procedimientos mecánico-manuales y químicos. El estado de avanzada mineralización y la fragilidad que presenta la lámina de bronce, así como

la inestabilidad que proporcionan las pérdidas de materia física, (Figura 9.2) hacen recomendable un sistema que ofrezca el nivel de control y precisión que requiere el grado de deterioro que presenta esta pieza (Scott, 2002), descartando cualquier limpieza de tipo electroquímico o electrolítico.



Figura 9.2. Estado inicial del casco donde se aprecia el estado de la lámina de bronce. Izquierda: Se observa la parte interna del Casco, cubierta por los restos terrosos que cubren gran parte de la superficie metálica. Derecha: Se distingue la capa terrosa junto con los productos de corrosión.

9.2.2.1. Tratamientos de limpieza

En los tratamientos de limpieza aplicados se han combinado los métodos mecánicos y químicos. En una primera parte de esta fase se eliminaron las capas terrosas más superficiales y poco adheridas (tierras y residuos arcillosos), tanto de la superficie exterior como interior mediante limpieza manual utilizando brochas y cepillos. Para facilitar estas labores, algunas zonas se humedecen con baños puntuales de Etanol (alcohol etílico), agua desionizada y un agente tensoactivo (New-Des) al

5% para modificar la tensión superficial y facilitan la penetrabilidad hacia los estratos terrosos más adheridos y que presentan mayor resistencia al simple cepillado (Figura 9.3)



Figura 9.3. *Detalle del proceso de limpieza. Izquierda: estado inicial de la lámina de bronce. Derecha: eliminación de los primeros estratos de productos terrosos.*

Tras la eliminación de estos primeros estratos terrosos, fueron apareciendo las costras más insolubles formadas por depósitos de silicatos, aluminosilicatos, calcita, etc. junto con compuestos de cobre (carbonatos de cobre, óxidos, sulfuros, cloruros), como puede apreciarse en la figura 9.3. Entre estos estratos deformantes, se podía observar que bajo algunas costras, surgía una superficie disgregada y pulverulenta en forma de pequeños cráteres, de consistencia más porosa, junto a estratos de mayor dureza que requerían la combinación de tratamientos mecánicos y químicos (Bertholon y Relier, 1990). En este caso, para ablandar las costras más duras se utilizaron distintos agentes quelantes aplicados de forma puntual mediante apósitos de hexametáfosfato sódico al 3 % en agua desionizada espesado con CMC a una temperatura de

50°C y EDTA. Estos tratamientos se vigilaron cuidadosamente para que no llegasen a los estratos estables de la pátina, controlando la concentración y el tiempo de exposición y realizando lavados con agua desionizada y baños en alcohol etílico y acetona para eliminar los restos de agua. (Mourey, 1987). En esta operación los quelantes, además de eliminar algunos productos de corrosión, facilitaron los tratamientos mecánicos realizados mediante bisturí y limpieza por abrasión con utilización puntual de microtorno, usando diferentes puntas, según la dureza de las costras. (Mourey, 1987)

Con el proceso de limpieza van apareciendo los motivos decorativos que han estado cubiertos y desdibujados por capas de tierras y compuestos minerales, como se puede apreciar en el botón de remate de la calota (Figura 9.4) y en el borde inferior del Casco (Figura 9.5).



Figura 9.4. Izquierda: Estado inicial del botón remate del casco, Derecha: Estado tras la primera fase de la limpieza

En este punto del tratamiento se llegaron a zonas de la superficie compuesta por estratos más homogéneos y texturas más lisas, de

coloración verde, formados por carbonatos básicos de cobre (fundamentalmente malaquita), sobre una capa uniforme de óxidos de cobre y estratos de color rojo oscuro de cuprita de carácter protector y que constituyen la pátina o superficie original y que corresponden al patrón típico de corrosión de bronce en suelos (Mourey, 1987; Scott, 1997, 2002), como se puede observar en las Figura 9.5. En este estadio de la intervención se considera no utilizar agentes químicos para no vulnerar la superficie o pátina original (Scott, 2002).



Figura 9.5. *Izquierda: Estado inicial de la zona de la bisagra de la carrillera del Casco. Derecha: Detalle del estado de la pátina.*

La presencia de los focos de cloruros que afloraron en el proceso de limpieza y que se encontraban entre los estratos de compuestos de cobre se debe a la combinación de éste con el ión Cl^- , dando como resultado compuestos de cloruro cúprico y/o cuproso y cloruros básicos de cobre. Entre estos compuestos la nantokita, fácilmente reconocible por presentar un color verde-grisáceo muy pálido, apareció diseminada por

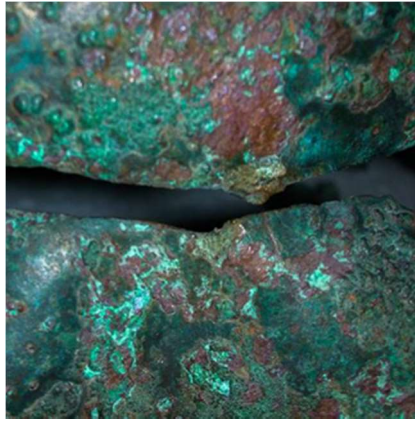
toda la superficie del bronce siendo en parte eliminada con la limpieza mecánica de los diferentes productos de corrosión, quedando una importante cantidad en zonas profundas y poco accesibles, como consecuencia de la fuerte corrosión intergranular que presenta la lámina de bronce, dificultando en gran medida su extracción (Figuras 9.6 y 9.7).



Figuras 9.6 Detalle del estado de corrosión que presenta una zona de la calota del Casco, donde se observa las costras deformantes de compuestos minerales del cobre (óxidos, carbonatos, oxiclорuros e hidroxiclорuros, etc.)

Estos cloruros son compuestos muy inestables y en contacto con una humedad relativa superior al 30-35% reaccionan formando focos pulverulentos de oxiclорuros de cobre hidratado (atacamita) (MacLeod, 1981). Esta forma de corrosión, conocida como “enfermedad del bronce” es muy destructiva, sobre todo mientras existe núcleo metálico, como ocurre con el Casco de Requena (Figura 9.8), siendo necesaria la fase de estabilización para garantizar su preservación en el futuro. En este caso, una vez finalizada la limpieza se eliminaron los restos grasos que pudiera

quedar en la superficie, con un tensoactivo (Figura 9.9) y se realizaron los tratamientos de estabilización.



Figuras 9.7 *Detalle del estado de corrosión que presenta otra zonas de la calota del Casco, donde se observa una de fractura del Casco.*



Figura 9.8. *Detalle donde se observan las eflorescencias de los focos de cloruros*



Figura 9.9. *Desengrasado del Casco con un tensoactivo.*

9.2.2.2. Estabilización del bronce

a) Extracción de cloruros

Tras la limpieza manual, se procedió a la decloruración. La extracción de cloruros se realizó mediante la inmersión del casco en baños químicos. El tratamiento consiste en sumergir la pieza en un baño de AMT (2 amino-5-mercapto-1,3, 4-tiodiazol), en una concentración 0,01 M (1,33 gr/L) a una temperatura de 60° C (Ganorkar, 1988). Este producto forma un complejo metálico polimérico entre el Cu (I) y Cu (II) y los óxidos de cobre que también actúa como inhibidor.

En la cubeta de los baños (Figura 9.10) se acopla un sistema de termoagitación para alcanzar la temperatura adecuada y favorecer mediante convección el transporte de los iones Cl^- , optimizando su solubilidad (Donald, 1987).



Figura 9.10. Tratamiento mediante baños con AMT.

En la Tabla 9.1 se refleja el seguimiento periódico del proceso de decloruración.

Fecha	4/12/08	6/12/08	9//12/08	12/12/08	15/12/08
$\mu\text{S/cm}$	167,3	146,2	98,7	39,5	15,7

Tabla 9.1. *Valores obtenidos mediante conductimetría*

Durante el proceso de decloruración se fueron desarrollando en la superficie restos cristalizados de color amarillento (Figura 9.11), como consecuencia de la reacción del AMT con los cloruros y que se fueron eliminados con una solución alcohólica.

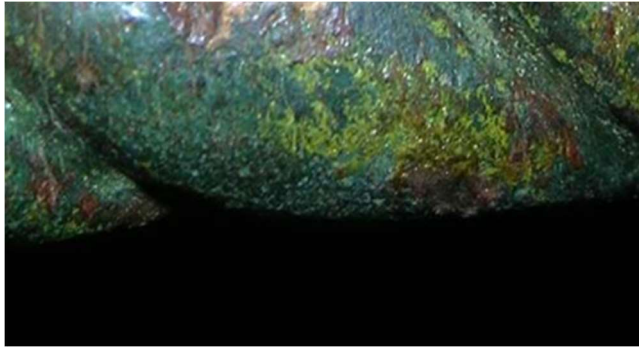


Figura 9.11 *Detalle de los restos amarillentos formados en la superficie por la reacción del AMT y los hidroxicloruros de cobre*

Se realizaron varios baños en los que se determinó la conductividad tras lavado en cinco ocasiones hasta comprobar que no se producía variación alguna en la concentración de cloruros en las últimas mediciones (Tabla que aparece en la figura 9.10) por lo que se dio por finalizado el tratamiento de estabilización con AMT. Se aplicó una solución de ácido cítrico al 2% para eliminar los restos, después se aplicó un lavado con una solución de tensoactivo de pH neutro y por último se secó en estufa

a una temperatura 85°C para eliminar cualquier resto de humedad (Figura 9.12).



Figura 9.12. Secado en estufa una vez finalizada la estabilización con AMT

b) Tests de cámara húmeda:



Figura 9.13. El Casco en la cámara húmeda

Ante la problemática que presentaba el casco a causa de la reactivación de la corrosión cíclica, se verificó el tratamiento de estabilización mediante el test de cámara húmeda depositando el casco en la cámara

principal de un recipiente desecador de laboratorio que se introdujo en la cámara secundaria conteniendo agua desionizada para elevar el grado de humedad relativa al cien por cien (Figura 9.13).

c) Resultados:

Pasadas 24 horas comenzaron a aparecer evidencias de cloruros sobre toda la superficie externa e interna del bronce, figuras 14, 15 y 16. Esto significaba que no se había conseguido estabilizarlo, lo que resultó en cierta medida previsible a la vista de los resultados analíticos que confirmaban un ataque intergranular severo.



Figura 9.14. Estado del Casco transcurridas 24 horas en la cámara húmeda

La decloruración con AMT no resultó totalmente efectiva. Posiblemente la capacidad para crear una película inhibidora sobre la superficie del bronce reste eficacia en objetos con ataques intergranulares virulentos, donde los cloruros permanecen en las capas más profundas de la estructura del metal. No obstante, someter el Casco a más tratamientos mediante baños no se consideró oportuno, teniendo en cuenta que son tratamientos que modifican, en alguna medida, el aspecto estético de la pátina.

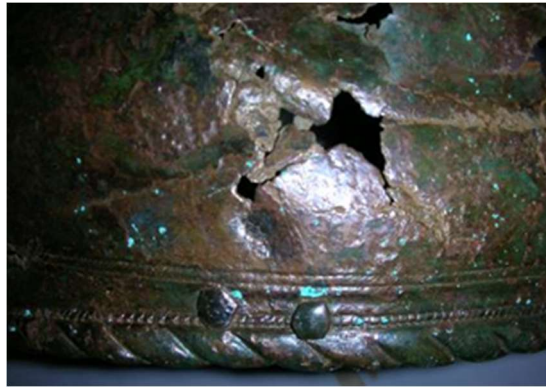


Figura 9.15. Detalle de las eflorescencias de cloruros en la parte externa del Casco



Figura 9.16. Detalle de las eflorescencias en la parte interna del Casco

En este caso las alternativas que estaban al alcance de la doctoranda eran los baños con sesquicarbonato de sodio (Stambolv, 1985; Organ, 1977; Bertholon, 1997) que se descartaron entre otras razones por resultar un proceso demasiado lento; otro método que se descartó por resultar peligroso para la pátina fue el llamado Método Rosenberg basado en la aplicación de gelatina agar-agar tapado con lámina de aluminio (Planderleith, 1967) y otro método descartado fue la obturación de los focos de cloruro mediante óxido de plata (Organ, 1977). Es un sistema eficaz pero deja restos de compuestos de plata en la lámina de bronce y una coloración negra en cada punto en el que ha sido aplicado.

No teniendo otras alternativas, se optó por el método B-70. Este sistema se basa en dos baños sucesivos de una disolución de amoniaco seguida de otra disolución de peróxido de hidrógeno, con una duración de 20 ó 30 minutos cada baño (Angelucci et al. 1978; Bertholon y Relier, 1990).

El método, de carácter oxidativo, se dirige a la eliminación del cloruro cuproso (CuCl) presente entre los estratos formados por los productos de corrosión que poseen una solubilidad extremadamente limitada y que se considera un compuesto decisivo en la propagación de la “enfermedad del bronce” (Scott, 1997, 2002).

El procedimiento, en este caso, se realizó actuando de forma puntual (Figura 9.21) sobre los focos de cloruros, sin sumergir la pieza: en primer lugar se vaciaron, en la medida de lo posible, los depósitos pulverulentos de cloruros acumulados en los focos o cráteres y se aplicó mediante un hisopo de algodón una disolución de amoniaco en metanol y H_2O [(NH_3) 3,2 % + H_2O 6,8% + Alcohol metílico 90%] El alcohol

posee baja viscosidad mientras que el NH_3 en contacto con el cloruro cuproso forma un complejo de cloruro de amonio cuproso con mayor poder de solubilidad.



Figura 9.17. Aplicación puntual del método B-70 sobre los focos de cloruros en el Casco de Requena

Este baño modifica el color dándole una tonalidad azul que desaparece mediante lavado. En la segunda aplicación, también mediante hisopo en solución de peróxido de hidrógeno + alcohol metílico (10% peróxido de hidrógeno + 90% de Alcohol metílico), estabilizó la zona tratada como consecuencia de la oxidación de los huecos (Figura 9.18). Posteriormente se eliminó cualquier resto, mediante un baño con agua desionizada y se finalizó el proceso mediante secado en estufa (Miccio et al., 1974).

Para comprobar la efectividad del tratamiento se volvió a realizar el test de cámara húmeda. En este caso hubo que insistir en varias zonas, hasta que dejaron de aflorar los focos de cloruros.

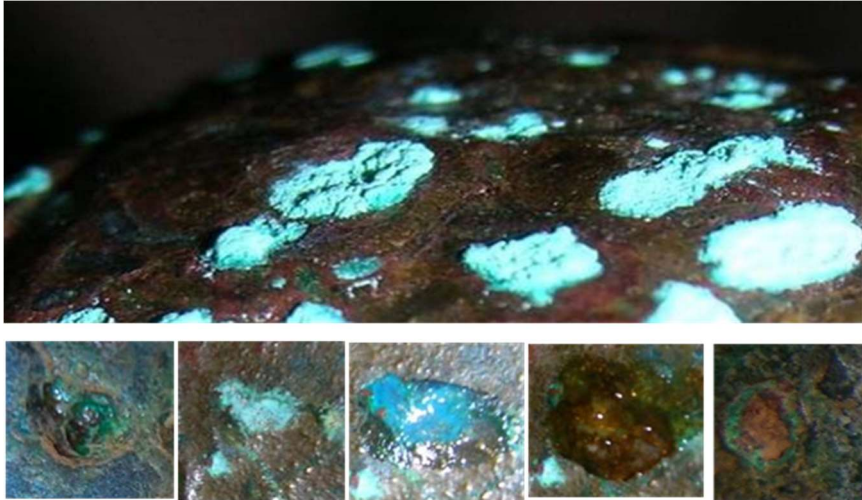


Figura 9.18. *En la fotografía superior se aprecian las eflorescencias de los focos de cloruro. En la fotografía inferior proceso de la aplicación del método B-70: desde izquierda a derecha ampolla donde permanecen los cloruros, detalle de la rotura de la ampolla por medios mecánicos y raspado de los cloruros, aplicación la solución de amoniac, aplicación de la solución de peróxido de hidrógeno y estado final del foco de cloruro.*

9.2.2.3. Tratamiento inhibidor de la corrosión

Una vez estabilizada la pieza se efectuó el seguimiento durante una semana para comprobar la efectividad del tratamiento. Los resultados fueron positivos, no apareciendo en todo este periodo ninguna reactivación de cloruros. No obstante, ante el grado de corrosión que sufre el casco de Requena, se optó por realizar un tratamiento de inhibición para mejorar y reforzar la protección.

Para la inhibición se plantearon dos opciones: una con BTA (Benzotriazol) y otra con una mezcla de AMT (2 amino-5-mercapto-1, 3, 4-tiodiazol) + BTA. Atendiendo a las recomendaciones actuales (Mamas et al., 2005), se utilizó una disolución de BTA al 3%, con AMT al 1% en una mezcla hidroalcohólica al 50%, por impregnación a pincel sobre la superficie del bronce. Parece ser que se da una mayor eficacia anticorrosiva si se mezclan dos inhibidores, en este caso el BTA basado en nitrógeno (formado por una molécula orgánica cuya estructura contiene un anillo aromático y tres átomos de nitrógeno) y el AMT basado en sulfuro (compuesto aromático que contiene un grupo SH). La capacidad inhibidora del BTA (benzotriazol) se debe a que actúa sobre la superficie del cobre formando complejos precipitados insolubles sobre el óxido de cobre a modo de película delgada y protectora muy resistente a la corrosión (Loeper-Attia y Robbiola, 1999; Mamas et al., 2005). Esta capacidad inhibidora en bronce es alta y con buenos resultados en el ámbito de la Conservación, (Madsen, 1967; Sease, 1978; Angelucci et al., 1978) y aunque como ocurre con el AMT, su nivel de toxicidad y su capacidad de contaminación constituyen un riesgo, tanto para el

restaurador como para el medio ambiente (Oddy, 1973), es una garantía para la preservación de este metal.

El tema de los inhibidores, al igual que otros productos, sobre todo para tratar los problemas de la corrosión de los metales procedentes de contextos arqueológicos, es que provienen de la industria y pueden mantener alguna discrepancia respecto a los requerimientos de los principios que rigen todas intervenciones sobre objetos patrimoniales. En el caso del BTA y AMT se han realizado estudios sobre su impacto y comportamiento en las superficies de los bronce arqueológicos e históricos. En este sentido tanto el BTA, como AMT, modifican el aspecto estético y cromático de los bronce (Figura 9.19) siendo en el caso de presencia de cuprita y malaquita en menor escala que en superficies donde priman compuestos de nantokita, como se puede observar en la Figura 9.15 (Faltemeier, 1998).



Figura 9.19. *Izquierda: Aspecto de la pátina antes de los tratamientos químicos. Derecha: Aspecto después de los tratamientos inhibidores con AMT y BTA, donde se observa el oscurecimiento de la pátina.*

9.2.2.4. Consolidación y refuerzo

Aunque el Casco de Requena se presenta muy deformado y con grandes lagunas por pérdida de materia física, las características del deterioro y los criterios de intervención que se han establecido desestiman cualquier tipo de reconstrucción. Así pues las únicas intervenciones que se realizaron estuvieron enfocadas a reforzar dos zonas del casco (Figuras 9.20 y 9.21) en las que, a tenor de los resultados radiográficos, se pudo comprobar que las fisuras podían terminar fracturando completamente el bronce.



Figura 9.20. Refuerzo de la zona fracturada próxima al botón remate.

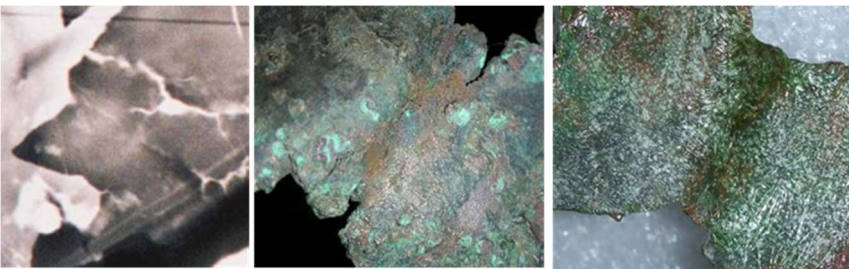


Figura 9.21. Refuerzo en la zona de la calota.

El tratamiento que se aplicó consistió en reforzar ambas zonas con un tejido inerte y compatible con el metal, “mat de superficie” o también llamado “velo de superficie” que consiste en fibra de vidrio en emulsión, de un gramaje muy fino, y que una vez colocado se adaptó y captó con toda definición los detalles de la superficie de la lámina de bronce. Estos refuerzos se colocaron en la cara interna del Casco, quedando protegido y no distorsionando la unidad estética del mismo. La adhesión se realizó con un copolímero de metacrilato, Paraloid[®] B-72, diluido en acetona, ya que en este caso era conveniente un disolvente de rápida evaporación.

9.2.2.5. Protección final

Los tratamientos se dieron por finalizados con la protección de la superficie recuperada mediante la aplicación dos películas protectoras con el objeto de aislarla del medio ambiente (Figura 9.22). Una primera capa con la resina acrílica Paraloid[®] 72 al 5% en acetona y una segunda capa con cera microcristalina Cosmollid al 2% en xileno (Mourey, 1997).



Figura 9.22. Estado del casco después de realizada la protección final.

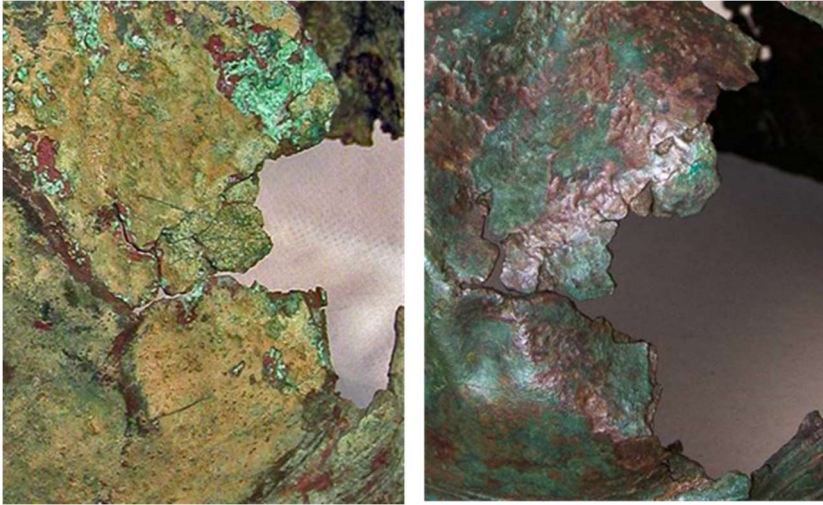


Figura 9.23. Detalle antes y después de la intervención

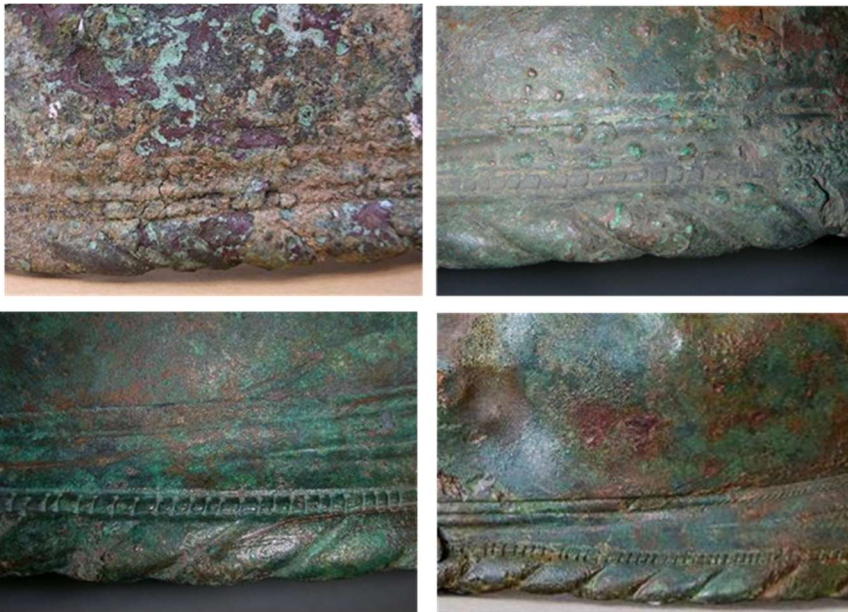


Figura 9.24. Detalle de las distintas fases de limpieza



Figura 9.25. Destalle de antes y después de la intervención

10 CONSERVACIÓN PREVENTIVA Y REGISTRO DOCUMENTAL

10 CONSERVACIÓN PREVENTIVA

10.1. INTRODUCCIÓN

Desde que se gestó este proyecto, se estableció un compromiso por parte de la doctoranda, la Dirección del Museo y la Arqueóloga Municipal de Requena, en el que, además de la intervención conservativa para la puesta en valor del Casco, se establecieron una serie de medidas para su preservación. Este protocolo se basaba en el estudio de las condiciones expositivas en vitrina (estudio del sistema de montaje), el control climático y las inspecciones periódicas para realizar un seguimiento y evolución del estado de conservación y, poder así, garantizar su estabilidad y minimizar los daños y alteraciones.

Como se ha visto en el desarrollo de este trabajo, las probabilidades de conservación a largo plazo del Casco se pueden considerar limitadas debido al grado de deterioro que le ha provocado la corrosión cíclica. El tratamiento de dechloruración fue complejo, resultando muy costosa la extracción de los cloruros, como se refleja el Capítulo 9, por lo que no se descartó el riesgo de futuras reactivaciones de la corrosión, considerándose en este caso la aplicación de medidas preventivas, requisito indispensable para la conservación y preservación de la pieza.

Una vez finalizada esta intervención en Septiembre de 2008, el Casco Montefortino fue incorporado a la colección permanente de Arqueología Comarcal dedicada la cultura romana y cultura ibérica de ese Museo Municipal. Desde entonces han transcurrido siete años, en los que se ha podido obtener la información que se recoge en esta Tesis sobre el

resultado y evolución de los tratamientos aplicados durante este periodo y el actual estado de conservación del Casco.

El protocolo se estableció atendiendo a las características del Museo (ubicado en un edificio histórico), teniendo en cuenta las limitaciones que el edificio presenta, tanto a nivel de dotación como de instalaciones y que son propias de muchos de los Museos municipales a lo largo y ancho de nuestra geografía.

Dicho esto, en primer lugar hay que hacer algunas matizaciones en relación al Proyecto sobre la Conservación Preventiva aplicada al Casco de Requena. Así pues, las estrategias que se aplicaron para el control y seguimiento, referidas en los párrafos anteriores, se propusieron por la doctoranda, como parte implicada en la recuperación de la pieza y así poder obtener la información necesaria sobre la eficacia de la intervención, y poder valorar la evolución de los tratamientos y su respuesta en el ámbito y ambiente del Museo a medio y largo plazo. En ningún momento se contempló como una actuación permanente dentro del Plan de Conservación Preventiva que tenga establecido el Museo y que puedan desarrollar los responsables del mismo¹.

¹ La ley de patrimonio Histórico Español 16/1985, que incluye a los Museos como entes que inciden de forma activa e importante en materia conservativa y divulgativa del Patrimonio, considera que: *“la ley dispone también las fórmulas necesarias para que esa valoración (de los bienes que integran el PHE) sea posible, pues la defensa del Patrimonio Histórico de un pueblo no debe realizarse exclusivamente a través de normas que prohíban determinadas acciones o limiten ciertos usos, sino a partir de disposiciones que estimulen a su conservación y, en consecuencia, permitan su disfrute y faciliten su acrecentamiento”* y en su capítulo II, art. 59.3 define a los Museos como *“Las instituciones de carácter permanente que adquieren, conservan, investigan, comunican y exhiben para fines de estudio, educación y*

Teniendo en cuenta la situación de gran parte de museos locales y municipales, en cuanto a recursos humanos y técnicos, hay que señalar la necesidad y conveniencia de medidas de colaboración entre los distintos ámbitos – Conservación-Restauración y Museos- para procurar la estabilidad de los materiales, minimizar los daños y alteraciones y garantizar la preservación de las colecciones.

10.2. EL ENTORNO EXPOSITIVO

10.2.1. El Edificio.

El Museo de Requena nace en Enero de 1968 tras el acuerdo plenario de la corporación Municipal por el que se solicita de la Dirección General de Bellas Artes la creación del “Museo Histórico-Artístico de Requena y su comarca” y su posterior autorización por Orden Ministerial de 20 de Junio de ese mismo año. En 1975, se comienza a instalar el Museo en las actuales dependencias del Convento del Carmen, trasladándose del Castillo, en el que estaba la sección de arqueología y del vino (Figura 10.1).



Figura 10.1. Museo de Requena.

Claustro

A partir de 1977 comienzan las tareas de catalogación de sus fondos con la aparición del “Catálogo-Guía del Museo Arqueológico de Requena”.

contemplación conjuntos y colecciones de valor histórico, artístico, científico y técnico o de cualquier naturaleza cultural”. (González-Varas, 1999)

En la década de los 80 se multiplican las secciones apareciendo la de etnología, diplomática y documentación, ciencias naturales y pintura. Es a partir de 1988 cuando se retoma la tarea de catalogación, actividad que se enmarca dentro de un proceso de reestructuraciones: organizativa, de funcionamiento, de alcance y ámbito, de secciones, de objetivos, de medios y espacios.

Desde 1995, una vez concluidas las obras de remodelación del edificio, comienzan las tareas de reinstalación de las salas de exhibición, abriéndose al público las colecciones permanentes sobre etnología y arqueología. Entre las exposiciones permanentes se encuentra Etnología, Ciencias Naturales y Arqueología. Los primeros fondos de las salas de Arqueología se crearon, como ha ocurrido con muchos museos municipales, con la aportación de las donaciones de particulares dedicados al coleccionismo.

10.2.2. La sala

La sección de Arqueología comprende las siguientes salas: “*El tesoro de la familia Ferrer de Plegamans*”, en la que se pueden contemplar 42 monedas de oro, representativas de las diferentes cecas, valores y monarcas que forman el tesoro. Se trata de la fortuna de una de las familias más importantes de la ciudad. Perdido durante las guerras carlistas, se encontró durante el derribo de una casa palacio en 1989. Se trata del tesoro más importante de su época, recuperado en territorio nacional. Otras dos salas están dedicadas una a la “*Vida cotidiana y mundo funerario romano en la comarca*” y otra a “*La cultura ibérica en la comarca de Requena-Utiel*”. En la primera se presenta por primera

vez la reconstrucción del monumento funerario de La Calerilla de Horturas y a través de él, una visión del ritual funerario de la cultura romana. En cuanto al aspecto económico y social se hace un repaso general sobre este tema desde la arqueología comarcal. En la segunda sala la muestra hace un recorrido por los aspectos económicos y religiosos más importantes del mundo ibérico. Básicamente, la cerámica es el hilo conductor de la exposición, ya que los iberos fueron uno de los pueblos de la antigüedad que alcanzó un mayor dominio de esta técnica. Como exponente de las producciones del alfar de “Las Casillas del Cura” se exhiben las ánforas del siglo V a.C. que son indicativas de la producción y el comercio del vino en la comarca. Como una de las piezas destacables de esta sala se encuentra el **Casco Montefortino del siglo III a.C.** (Figura 10.2)



Figura 10.2. Izquierda: Plano de la segunda planta del edificio del Museo.

Derecha: sala de la exposición permanente dedicada a la Cultura Iberica de la Comarca de Requena-Utiel donde se exhibe el Casco de Requena

El casco se encuentra en una zona central donde no recibe luz natural (Figura 10.2), iluminado por la fuente de luz general instalada en el techo consiste en un sistema de proyectores colocados en raíles electrificados y que permite colocar y distribuir los puntos de luz para conseguir una adecuada iluminación y correcta percepción de las obras (Figura 10.3).

10.2.3. La vitrina



Figura 10.3. Sala donde se exhibe el Casco Montefortino, junto a 5 vitrinas dedicadas a material cerámico y algunos objetos de material metálico.



Figura 10.4. Detalle de la vitrina exenta para el Casco Montefortino.

La presentación del Casco de Requena en la exposición permanente es a través de una vitrina exenta con autoiluminación regulable (luz fría y sin radiación UV). Se trata de un diseño vertical cuyo cuerpo o urna es de vidrio, con un zócalo superior de madera de haya, donde se inserta el foco de luz interior sustentado por una peana cuya estructura también es

de madera de haya con dimensiones de 110 x 90 x 90 cm. La apertura y cierre de la vitrina se realiza mediante desplazamiento de uno de los paneles de vidrio (Figura 10.4). Carece de compartimento para situar un contenedor de material absorbente de la humedad (ART SORB). La regulación de la humedad es mediante hojas de fibra de polietileno/polipropileno no tejido, con finas partículas de ART SORB aplicado en la base de la vitrina.

Aunque, dado el carácter metálico del Casco, el valor de la iluminancia no tiene tanta repercusión como otros parámetros de degradación, como los factores climáticos, en su conservación, hay que señalar que los valores no superan los 150 lux, considerados aceptables (Thomson, 1998).

En cambio los materiales utilizados para la vitrina si pueden incidir a largo plazo en la conservación de la pieza, ya que la madera es una fuente de emisión de vapores de ácido acético que tienen efectos nocivos para la estabilidad del metal (Cano, 2006). Otro aspecto importante que afecta a la buena conservación es el aislamiento del medio-ambiente (HR, temperatura, contaminantes externos, vandalismos, etc), mediante el hermetismo de la vitrina (Tétreault, 1997).

10.2.4. El soporte

La intervención que se realizó al Casco de Requena no contemplaba la reintegración volumétrica en ninguna zona del Casco, atendiendo a la normativa y principios que rigen la Conservación actual en relación a las reintegraciones y reconstrucciones sobre bienes patrimoniales (Carta de Cracovia, 2000), y sobre los criterios que ya se han referido en el

capítulo 5 y que hacen referencia a... *“los trabajos de conservación de hallazgos arqueológicos deben basarse en el principio de mínima intervención....”*. También en “El Decálogo de Restauración. Criterios de Intervención en Bienes Muebles” en su punto 7 sobre reintegración hace mención a ... *solo se recurrirá a la reintegración cuando sea necesaria para la estabilidad de la obra, o de algunos de sus materiales constitutivos,Siempre se respetarán la estructura, fisonomía y estética del objeto con las naturales adiciones del tiempo.*

Tanto las deformaciones, como las lagunas que presenta el Casco, suponen más de 1/3 de pérdida de materia física, lo que desaconsejaba y sobre todo imposibilitaba la reconstrucción de parte alguna del casco² (Figura 10.5)



Figura 10.5. *Simulación de una reconstrucción de las lagunas del Casco de Requena a partir de una recreación en 3D, en la que se aprecia la imposibilidad de reconstruir ninguna zona de la pieza.*

² Simulación de reconstrucción realizada a partir de una digitalización de 3D realizada en el Departamento de Ingeniería Industrial de la Universidad Politécnica de Valencia

Al mismo tiempo, se complicaba su manipulación debido a la fragilidad por el estado de deterioro estructural. Todos estos problemas físicos y mecánicos, además de los principios éticos que hemos apuntado sobre los que se basa este trabajo referidos a *mínima intervención, respeto al original y recuperación de la legibilidad*, fueron determinantes para plantear un estudio riguroso que se especifica en el apartado 7.4 sobre el soporte expositivo para conservar en las condiciones adecuadas una pieza que presentaba tal complejidad. El mencionado estudio mecánico puso de manifiesto, efectivamente, las repercusiones que los problemas estructurales supondrían para conservar la integridad física a largo plazo, detectando los puntos más vulnerables que presenta el Casco de Requena (Figura 10.6), si no se estudiaba un soporte seguro, capaz de soportar vibraciones y una sujeción adecuada para asegurar su estabilidad (Figura 10.7 y 10.8).



Figura. 10.6. Detalle de las zonas de riesgo para la buena estabilidad del Casco de Requena



Figura 10.7. *Detalle del soporte de metacrilato diseñado a partir del estudio de resistencia mecánica del Casco.*



Figura 10.8. *Detalle del Casco colocado en el soporte de metacrilato.*

Una vez realizado el soporte se comprobó que, efectivamente cumplía con los requerimientos que se habían establecido, siendo uno de los pilares fundamentales en la buena conservación del Casco de Requena.

10.2.5. Control climático

Otra de las medidas conservativas que se establecieron como requerimientos indispensables para la preservación del Casco fue, siguiendo las recomendaciones de la literatura sobre el tema (Michalski, 1993), la instalación de un sistema para medir y controlar el micro-clima de la vitrina habilitada para el mismo. Las salas del Museo, excepto la dedicada a Ciencias Naturales sobre “*Los Ecosistemas de la Comarca*”, que exhibe una serie de piezas de taxidermia que requieren necesariamente climatización, carecen de sistemas de control climático.

El seguimiento de las condiciones ambientales se realiza por el personal de Museo, tomando las medidas de temperatura y humedad aportadas por el termohigrómetro que se colocó en la vitrina del Casco.

El Museo de Requena, como muchas de estas instituciones, carece, entre otras dotaciones, de sistemas de climatización general que hagan posible ajustar automáticamente la temperatura y humedad³. Esto suponía un riesgo para el Casco de Requena que requiere de unas condiciones



climáticas estables para evitar futuras alteraciones (La Fontaine,1981; Thomson, 1998; Herráez, 1999; Michalski, 2006).

Figura 10.9 Termohigrómetro digital colocado en la vitrina

En este caso, tanto el sistema de control como los datos obtenidos, han sido competencia de la Dirección del Museo. Los resultados de dichas mediciones se facilitaron a la doctoranda para realizar el estudio de la incidencia y consecuencias de las condiciones ambientales en la conservación del Casco.

³ IPCE Normas de Conservación Preventiva para la Implantación de Sistemas de Control de Condiciones Ambientales en Museos, Bibliotecas, Archivos, Monumentos y Edificios Históricos

10.3. SEGUIMIENTO DEL ESTADO DE CONSERVACIÓN DEL CASCO DE REQUENA

10.3.1. Variaciones de temperatura y humedad durante el periodo 2009-2014.

El sistema instalado en el interior de la vitrina para el control microclimático corresponde a un termo-higrómetro de la marca Konus Myteo que posee un sistema digital de lectura en pantalla. La toma de datos, según información del Museo se realiza mediante una toma diaria de humedad relativa (HR) y temperaturas máximas y mínimas, sin constatación del rango horario de la toma de datos. Según esta información los resultados y elaboración de gráficas se efectúan utilizando un programa Excel convencional. Los datos obtenidos corresponden a los años comprendidos entre 2009 y 2014, período en el que se ha realizado el estudio sobre la evolución del estado de conservación del Casco.

El Casco se instaló en la vitrina del Museo en el mes de Agosto del año 2009 y es a partir de ese momento cuando se establece el control climático.

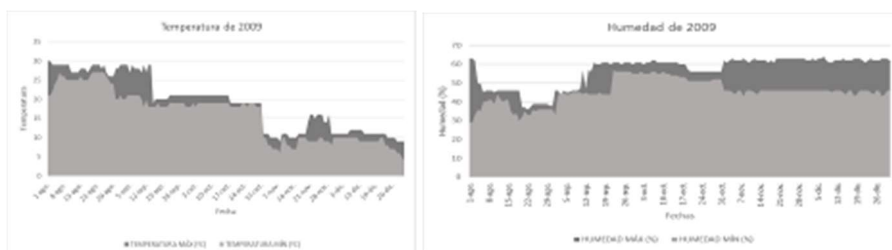


Figura 10.9. Gráficas de temperatura y humedad año 2009

La Figura 10.9 muestra las gráficas correspondientes al período de Agosto a Diciembre de 2009. Puede observarse que el pico máximo de 30°C de temperatura, se registra los días 1 y 2 Agosto y el más bajo, 7°C, los días 25, 26 y 27 de Diciembre. En cuanto a la humedad relativa (HR), los valores máximos registrados se sitúan entre 60% y 61% HR, alcanzándose los mínimos (30% HR) en Agosto.

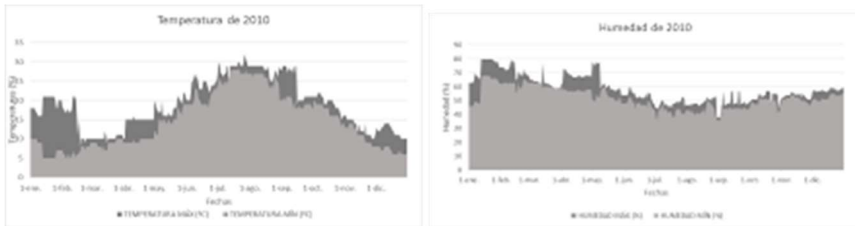


Figura 10.10. Gráficas de temperatura y humedad año 2010

Los datos de los años 2010 (Figura 10.10), 2011 (Figura 10.11) y 2012 (Figura 10.12) muestran perfiles muy semejantes, con un claro aumento estival de las temperaturas (hasta 31-32°C en Agosto) respecto a los mínimos invernales de 5°-6°C. La HR muestra una variación más suave, con máximos registrados están entre 80% y 77% HR en los meses de Enero, Febrero y Diciembre y mínimos del orden del 33% HR en Agosto.

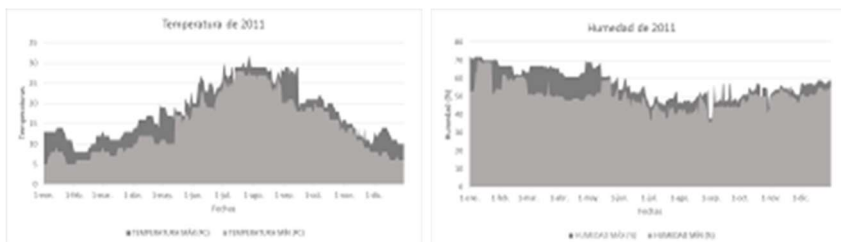


Figura 10.11. Gráficas de temperatura y humedad año 2011

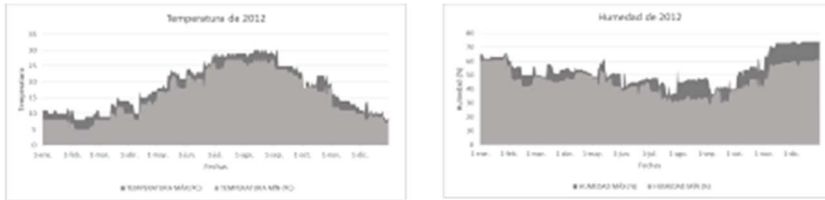


Figura 10.12. Gráficas de temperatura y humedad año 2012

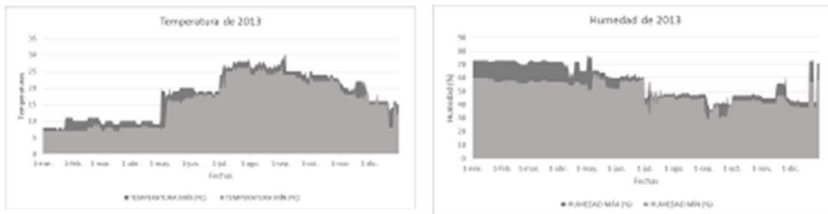


Figura 10.13. Gráficas de temperatura y humedad año 2013

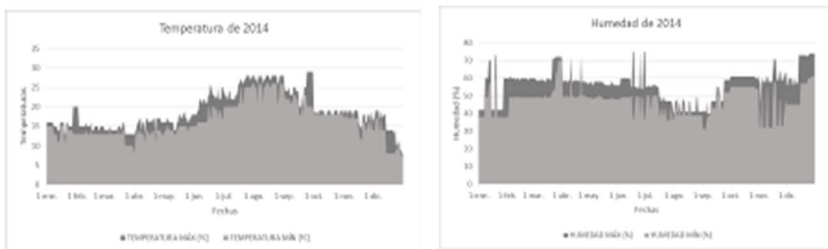


Figura 10.14. Gráficas de temperatura y humedad año 2014

Sin embargo, los perfiles de temperatura y humedad relativa del año 2013 (Figura 10.13) muestran un patrón diferente, con un máximo de temperatura en Agosto (29°C) que se prolonga con escasa disminución prácticamente hasta noviembre y diciembre, con valores claramente por encima de los del período Enero – Marzo (7° – 8°C). Paralelamente, la HR disminuye desde valores en torno al 65% HR en Enero – Marzo hasta valores del orden del 35% HR en el último trimestre del año.

Las variaciones de temperatura y HR en el año 2014 (Figura 10.14) muestran un perfil intermedio entre las de los años 2010 a 2012 y 2013. La amplitud térmica es menor entre Junio y Septiembre, con valores máximos entre 28° y 29°C, y Noviembre – Diciembre, con un valor mínimo de 8 °C. Por su parte, la humedad relativa muestra una variación relativamente pequeña, con un perfil prácticamente horizontal. Las oscilaciones de humedad relativa (HR) mensuales han sido de una media de 20,3% en el año 2009; $\pm 17,1\%$ en el año 2010; $\pm 16,38\%$ en el año 2011; $\pm 16,58\%$ en el año 2012; $\pm 16,75\%$ en el año 2013 y $\pm 24\%$ en el año 2014.

Los valores de oscilación de temperatura mensuales ha sido de una media de $\pm 7,25\text{ °C}$ en el año 2009; $\pm 9,1\text{ °C}$ en el año 2010; $\pm 8,5\text{ °C}$ en el año 2011; $\pm 6,75\text{ °C}$; en el año 2012; $\pm 5,25\text{ °C}$ en el año 2013 y $\pm 6,25\text{ °C}$ en el año 2014.

Los resultados que se han obtenido de los datos aportados por el Museo durante estos 6 años deben analizarse con las debidas precauciones, habida cuenta de la no garantía de regularidad en la toma de datos. No obstante, lo que se desprende de estos resultados es que las condiciones climáticas no son las más adecuadas para la conservación del Casco Montefortino, alejándose de los parámetros recomendados (HR 30% \pm T 20 y 25°) , llegando a alcanzar unos niveles medios por encima de los 70% HR y oscilaciones de $\pm 20\%$ HR , acompañados de oscilaciones significativas de temperatura, con valores en las épocas frías alrededor de 7°C y 8°C y 26°C, 29°C y 30°C en épocas estivales.

10.3.2. Estabilidad físico-química

En marzo de 2015 se realizó una revisión del estado de conservación de la pieza, constatándose la plena estabilidad mecánica del conjunto Casco-soporte. Con el fin de evaluar la composición de la pátina se llevó a cabo asimismo una serie complementaria de análisis voltamperométricos sobre muestreo del casco empleando para ello un equipo portátil y marcando las zonas como CI, CII y CIII, tal como se muestra en la figura 10.15.



Figura 10.15. Puntos de seguimiento voltamperométrico en el Casco.

La Figura 10.16 muestra los resultados obtenidos comparándolos con un patrón de cuprita bajo las mismas condiciones experimentales.

El análisis generalizado de Tafel permite atribuir a la muestra CII-1 una composición casi exclusiva en cuprita, mientras que las muestras CII-2 y

CII-3 consistirían en cuprita acompañada de atacamita. Los resultados indican que se ha obtenido una pátina estable de cuprita con mínima formación de productos de corrosión secundarios entre los que predomina la atacamita.

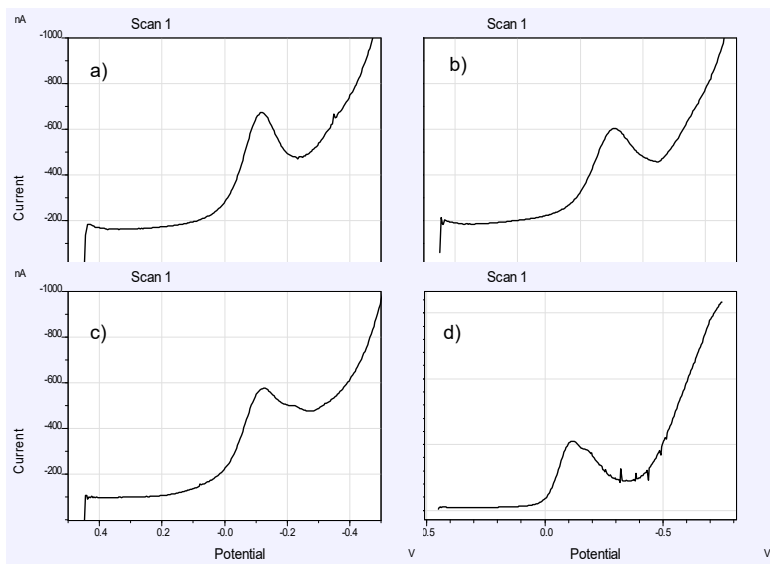


Figura 10.16. Voltamperogramas de onda cuadrada de electrodos de grafito modificados con: a) cuprita, b) muestra CII-1, c) muestra CII-2, d) muestra CII-3, en contacto con tampón acetato 0.50 M, pH 4,75. Altura del escalón de potencial 4 mV; amplitud de la onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

10.3.3 Valoración del estado de conservación del Casco

Teniendo en cuenta el estado de deterioro que presenta el Casco de Requena y la posibilidad de reiniciación de los procesos corrosivos, los niveles de HR recomendados para su exposición o, en caso de almacenamiento, si se diera el caso, no deberían superar una HR del 30% y oscilaciones de $\pm 5\%$, manteniéndose la temperatura entre 20 y 25°C

con oscilaciones de $\pm 2^{\circ}\text{C}$ en la misma (UNESCO, 1979; Guillemard, 1990). Esto, obviamente, no puede conseguirse en la instalación actual ni, desgraciadamente, en otros muchos museos españoles.

El Casco está sometido a oscilaciones térmicas diarias del orden de $2\text{-}3^{\circ}\text{C}$ durante todo el año, salvo episodios aislados ocasionales de corta duración, en un ciclo anual que se repite con cierta regularidad. Asimismo los ritmos mensuales indican variaciones que, aun siendo importantes, no son bruscas sino ligadas al ciclo de las estaciones. Todo ello sugiere una relativamente buena inercia térmica del edificio que alberga el Museo.

Por lo que respecta a HR, el comportamiento es más irregular aunque las oscilaciones máximas no llegan a superar el 15%, dentro de un rango que oscila a su vez entre valores del 75% HR en otoño-invierno (que es cuando se suelen producir las mayores oscilaciones diarias) y valores que raramente bajan del 40% HR en verano. Como sucede con las temperaturas, no suelen ser frecuentes los episodios bruscos y breves.

Así pues, aunque las condiciones ambientales están lejos de ser las ideales por lo que respecta a temperatura y humedad relativa, sus variaciones permiten una cierta aclimatación del material, ralentizado las reacciones agresivas, a la vista del buen comportamiento del Casco en los años transcurridos desde que ha sido intervenido. Pero no cabe duda de que, en teoría, no son buenas para su conservación a largo plazo.

Pese a ello, el Casco, cuyo estado en Marzo de 2015 se recoge en la Figura 10.17, mantiene su estabilidad mecánica y química de forma que

puede considerarse satisfactoria, lo que en principio apunta a que los tratamientos realizados al casco de Requena han sido efectivos.



Figura 10.17. Estado de conservación actual del casco

No obstante, cabe señalar el riesgo a medio y largo plazo que supone la falta de aislamiento y control climático de la vitrina a lo que hay que añadir que el material de su estructura, madera de haya, aporta a largo plazo vapores de ácido acético que contribuyen a la degradación y activación de la corrosión del metal.

10.4. DIGITALIZACIÓN⁴ DEL CASCO DE REQUENA PARA EL REGISTRO DOCUMENTAL Y PROYECTO DIVULGATIVO.

En el campo la Conservación y Restauración de Bienes Culturales Arqueológicos las nuevas tecnologías, concretamente los sistemas de digitalización 3D, se han convertido en herramientas muy valiosas dentro de la conservación preventiva, la investigación y la difusión (Tejado, 2005; Melero et al. 2010). En base a estos requerimientos y dentro del Proyecto que se estableció con el Museo, la doctoranda se comprometió, a proporcionar la digitalización en 3D del Casco de Requena, como documentación adicional, (al margen del estudio de resistencia mecánica que en su día se realizará para diseñar el soporte expositivo -capítulo 7-), para su registro documental y como herramienta didáctica y divulgativa del Museo. Finalmente, como documentación adicional, se pudo aportar la digitalización gracias a la colaboración y el interés que el Departamento de Ingeniería Inversa y Prototipado 2NAND, (ANEXO II), puso en este Proyecto. La Figura 10.18 muestra cinco imágenes digitalizadas del Casco en diferentes orientaciones en monocromía y con textura.

⁴Proyecto realizado por D. Antonio Carbonell Serna.

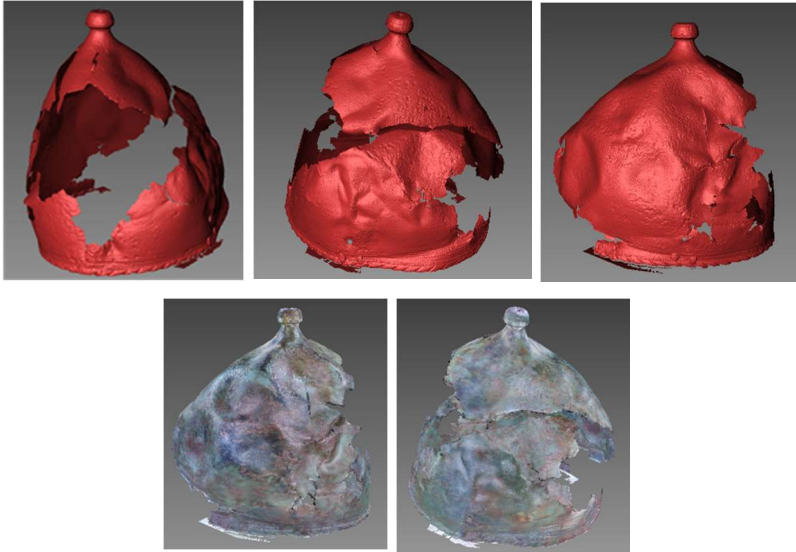


Figura 10.18. Distintas vistas del modelo virtual del Casco.

11 CONCLUSIONES

11. CONCLUSIONES

En primer lugar se pone de manifiesto la relevancia de la interdisciplinidad entre el campo científico con la conservación-restauración y la importancia de su contribución y colaboración en el mantenimiento del Patrimonio Cultural. Desde esta perspectiva y según los objetivos fijados, la investigación y actuaciones que se han desarrollado en esta tesis ha permitido establecer las conclusiones que se explicitan a continuación y que se articulan sobre tres grandes ámbitos: estudios histórico-tipológicos, estudios analíticos y los tratamientos conservativos y preventivos

- El estudio formal del casco de Requena permite incluir dicho ejemplar dentro del tipo Montefortino y situarlo cronológicamente en el siglo III a.C.
- El análisis radiográfico mediante distintos sistemas radiológicos puso de manifiesto la existencia de gran cantidad de fracturas, y fisuras, que, unidas al elevado nivel de corrosión y la debilidad estructural de la lámina de bronce puestas de manifiesto a través del examen por microscopías óptica y electrónica y ensayos mecánicos, caracterizaron la pieza como sujeta a un elevado nivel de deterioro.
- El estudio metalográfico ha aportado información sobre el deterioro de la estructura interna de la lámina de bronce, más difícil de observar en el estudio radiológico o microscopía óptica. Los resultados obtenidos determinan la técnica de

elaboración por martilleo, identificando una cadena larga de fundición seguida de un tratamiento de forja en frío, recocido y nuevamente un tratamiento de forja en frío (F+FF+R+FF) y la profunda corrosión intergranular como consecuencia de un deficiente proceso de recristalización. Entre las dos muestras analizadas se observa mediante las pruebas de dureza Vickers una gran diferencia en la deformación plástica resulte del proceso de conformado y por ello en el proceso de corrosión intergranular.

- Se ha podido determinar, mediante la técnica de Espectrometría por Fluorescencia de rayos X, la aleación del Casco como un bronce binario de cobre y estaño (89,2% - 10,24 %) acompañados de otros elementos a nivel de trazas.
- Los estudios por microscopía óptica MO y Microscopía Electrónica de Barrido con Microanálisis de Rayos X mediante Espectrometría de Dispersión de Energías (SEM/EDX) incorporando sistemas de análisis de imagen ha permitido caracterizar la morfología en sección transversal de la muestra del bronce. Estas técnicas han revelado la presencia de una profunda corrosión intergranular, con presencia de cuprita (cristales de coloración roja), cobre metálico, cloruros e hidroxloruros (cristales de coloración verde) de cobre y pequeñas cantidades de sulfuro de cobre. La presencia de calcio, silicio, aluminio y hierro cabe atribuirse a la presencia de materiales del entorno de enterramiento (aluminosilicatos y tierras de hierro).

- Mediante las nuevas técnicas electroquímicas de estado sólido (voltamperometría de micropartículas) se han identificado los productos de corrosión de bronce y estaño, confirmando la alta presencia de corrosión cíclica causada por la nantokita (CuCl). De los resultados obtenidos y contrastados con los correspondientes análisis mediante SEM/EDX se deduce que el Casco ofrece un patrón de corrosión basado en la formación de una pátina primaria de cuprita (Cu_2O) sobre la que se han formado minerales del grupo de la atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) que en algunos puntos se encuentran acompañados de nantokita (CuCl). En su conjunto, estos resultados informan de la existencia de un proceso de corrosión metálica avanzada.

* Las técnicas voltamperométricas permitieron un estudio del estado de conservación del Casco transcurridos siete años de su proceso de restauración y consolidación, evidenciando la presencia de una pátina estable de cuprita con mínima formación de productos de corrosión secundarios entre los que predomina la atacamita.

En relación a los tratamientos de decloruración se concluye:

- El tratamiento efectuado con el AMT (2 amino-5mercapto-1,3,4-tiodiazol), no resultó totalmente efectivo en cuanto a la estabilización del bronce, lo que puede atribuirse a lo avanzado del ataque intergranular severo sufrido por la pieza. En este caso se ha evidenciado la incapacidad del AMT para llegar a los focos inaccesibles de atacamita y paratacamita.

- Se ha evidenciado la eficacia de la decloruración llevada a cabo, mediante el método B-70, destacando que la aplicación no se ha realizado mediante baños, sino de forma puntual sobre los focos de cloruros. Pasados siete años desde que se realiza el tratamiento no han aparecido eflorescencias de cloruros en la lámina de bronce.
- El empleo de la mezcla de AMT y BTA se reveló como satisfactorio como tratamiento de inhibición de la corrosión, constatándose tanto la eficacia de dicho tratamiento como el del empleo de la resina acrílica Paraloid® 72 en calidad de consolidante y protector al igual que el de la cera Cosmollid, constatándose que, transcurridos siete años, siguen ejerciendo una protección eficaz.

En relación al estudio de resistencia mecánica y diseño de un soporte expositivo se concluye:

- Se estudió la estabilidad mecánica del Casco de Requena, con importantes faltantes y alteraciones morfológicas, aplicando técnicas de modelización digital mediante análisis por elementos finitos, estableciéndose un modelo mecánico del mismo.
- Como resultado de dicho análisis, se efectuó el diseño de una pieza soporte para la exposición de la pieza minimizando las tensiones mecánicas en la misma y permitiendo su exposición bajo condiciones de estabilidad.

Finalmente, en relación a los aspectos generales de la conservación preventiva cabe señalar:

- Que la colaboración entre distintos campos científicos puede considerarse una exigencia para avanzar en la conservación preventiva siempre bajo la perspectiva de la aplicación de los criterios y principios deontológicos en Conservación-Restauración, como son la mínima intervención y respeto al original, legibilidad y estabilidad.
- Que la colaboración con El Museo en establecer un protocolo para la inspección y mantenimiento del casco, incluyendo el control climático del conjunto expositivo, puede considerarse como fundamental para la buena conservación de la pieza. A la vista del control analítico realizado en Marzo del 2015, puede considerarse que los tratamientos aplicados fueron apropiados al estado de conservación del objeto, sobre todo en lo que respecta a los procedimientos de dechloruración y estabilización del Casco.
- Cabe subrayar, no obstante, la importancia de un control exhaustivo del entorno expositivo (iluminación, condiciones climáticas, materiales) y de la realización periódica de inspecciones analíticas con objeto de asegurar la conservación futura de la pieza. En su conjunto, el tratamiento aquí expuesto constituiría la etapa inicial de un proceso de preservación/estabilización/conservación que ha de mantenerse necesariamente en el tiempo.

12 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

12. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aguer, C.; Lara, L.; Matas, Ll.; Roviera- Hortalá, M.C. y Rovira, S. 2008: “Restauración de un casco de bronce de procedencia subacuática: su estudio y tratamiento de restauración”. En *Congreso de Conservación y Restauración del Patrimonio Metálico METALESPAÑA '08*. Ed. UAM/CSIC. Madrid: 127-133.

Angelucci, S.; Fiorentino, P.; Kosinkova, J. y Marabelli, M. 1978: “Pitting corrosión in copper and copper alloys: comparative treatments tests”. *Studies in Conservation* 23: 147-156.

Antelo, T.; Gabaldón, A. Martín, A. y Vega, C. 2005: “La interpretación radiográfica como método de análisis de metales históricos”. En 2º *Congreso Latino-Americano de Restauração de Metais*, Ed. MAST. Rio de Janeiro: 211-228

Antelo, T.; Otero, E.; Martín, A. y Gabaldón, A. 2005: “Estudio metalúrgico de un casco griego”. En 2º *Congreso Latino-Americano de Restauração de Metais*, Ed.MAST. Rio de Janeiro: 179-189

ASM 2006: *ASM Handbook 14B*. Semiatin, S.L. (ed.), *Metalworking. Sheet Forming*. ASM International. Ohio.

Barril, M. 2003: “Casco hallados en necrópolis celibéricas conservados en el Museo Arqueológico Nacional de Madrid”.

Gladius XXIII: 5-60.

Barrio Martín, J. 2006: “Aplicaciones científicas y propuestas tecnológicas de innovación para la conservación y restauración del Patrimonio Arqueológico Mueble”. En Barrio Martín, J. (ed.), *Innovación tecnológica en conservación y restauración del patrimonio, Serie Tecnología y Conservación del Patrimonio Arqueológico. I.* Universidad Autónoma de Madrid. Madrid: 6-43.

Barrio Martín, J. 2007: “Metodología para el estudio del objeto metálico: Desde la excavación al museo”. En Fernández Ibáñez, C. (ed.), *Metalistería de la Hispania Romana. Sautuola XIII*: 17-30.

Barrio Martín, J. 2010: “La tecnología láser aplicada a los procesos de conservación y restauración de objetos metálicos arqueológicos”. *Patrimonio Cultural de España 4*. Ministerio de Cultura. Madrid: 79-98. <http://www.calameo.com/read/000075335d0a70e570294>
Visitado el 14.10.2012.

Barrio Martín, J.; Chamón, J.; Arroyo, M.; Pardo A.I. y Catalán, E. 2007: “La conservación y restauración de los metales arqueológicos: propuesta metodológica y arqueometría”. En Rovira, S., García-Heras, M., Gener, M. y Montero, I. (eds.), *VII Congreso Ibérico de Arqueometría*. CSIC. Madrid: 577-592.

Barrio, J.; Arroyo, M.; Pardo, A.I. y Criado, A. 2006: “Laser cleaning of archaeological metal objects”. En Fort, Alvarez de Buergo, M. Gómez-Heras, M. y Vázquez-Calvo, C. (eds.), *International Congress of Heritage, Weather and Conservation. Madrid. Vol. II*. Tayler & Francis Group. Londres: 600-706.

- Barrio, J.; Hermana, F. y Delojo, G. 1999: "Técnicas de radiología y estado de conservación de hierros prerromanos". *IX Congreso Nacional END*. Asociación END. Vitoria: 239-251.
- Berducou, M.C. 1990: *La conservation en archéologie*. Masson. Paris.
- Berthelot, M. P. E. 1901: "On the show alteration of copper alloys in contact with air and álcali chlorides". *Ann. Chimie et Phys. Serie 7*(22): 457.
- Bertholon, R. 2000: *La limite de la surface d'origine des objets metalliques archaeologiques*. Tesis Doctoral. Université Paris I/Pantheon/Sorbone, UFR d'Art et d'Archaeologie. Paris.
- Bertholon, R. 2001: "Characterisation and Location of Original Surface of Corroded Metallic Archaeological Objects". *Surface Engineering* 17: 240-246.
- Bertholon R.; Bell B.; Blengino, J.-M. y Lacoudre, N. 1997:"Stabilisation de la corrosion d'un objet archéologique en alliage cuivreux par electrolyse à faible polarisation dans le sesquicarbonato de sodium. En MacLeod, I.D., Pennec S.L. y Robbiola L. (eds.), *Metal 95: International Conference on Metal Conservation*. James & James Ltd. Londres: 209-219.
- Bertholon R. y Relier, C. 1990: "Les métaux archéologiques". En Berducou, M.C. (ed.), *La conservation en archéologie*. Masson. Paris : 163-221.

Borrós, S. y Agulló, N. 2006: “La técnica de plasma frío como herramienta en la restauración y conservación de Material Arqueológico”. En Barrio Martín, J. (ed.), *Innovación Tecnológica en conservación y restauración del Patrimonio, Serie Tecnología y Conservación del Patrimonio Arqueológico. I.* Universidad Autónoma de Madrid. Madrid: 64-73.

Brandi, C. 1989: *Teoría de la restauración.* Alianza Forma, Madrid.

Brizio, E. 1899: “Il sepolcreto gallico di Montefortino presso Arcevia”. *Monumenti Antichi dei Lincei IX*: 617-791.

Cano, E. 2006: “Corrosión en museos y vitrinas. Cuando el enemigo está dentro de casa”. *Sautuola XII*: 441-449.

Cano, E.; Barrio, J.; Bastidas, D.M.; Fajardo, S.; Bastidas, J.M.; Chamón, J. y Pardo, A.I. 2008: “Proyecto PROMET: Desarrollo de materiales y técnicas innovadoras para el estudio del patrimonio metálico”. En Barrio Marín, J. (ed.), *Innovación tecnológica en conservación y restauración del patrimonio, Serie Tecnología y Conservación del Patrimonio Arqueológico. I.* Universidad Autónoma de Madrid. Madrid: 64-73.

Cano, E. y Bastidas, J.M. 2006: “Conservación Preventiva de metales en interiores: control de la contaminación por ácidos orgánicos”. En Barrio Marín, J. (ed.): *Innovación tecnológica en conservación y restauración del patrimonio, Serie Tecnología y Conservación del Patrimonio Arqueológico. I.* Universidad Autónoma de Madrid. Madrid: 128-147.

- Castellana, G. 2006: *La Cultura del Medio Bronzo nell'agrigentino ed i rapporti con il mondo miceneo*. Museo archeologico regionale di Agrigento. Agrigento.
- Coarelli, F. 1976: "Un elmo con iscrizione latina arcaica al Museo di Cremona". *Mèlanges offerts à Jacques Heurgon: l'Italie preromaine et la Rome republicaine, I*. Ed. Publications de l'Ecole Francaise de Rome 27:157-179.
- Cooper, M. 1998: *Laser cleaning in conservation, an introduction*. Ed. Butterworth-Heinemann, Oxford, Inglaterra.
- Costa V. y Robbiola, L. 2009: "Les techniques électrochimiques au service du patrimoine". *L'Actualite Chimique*. 6, 327-328
- Costa, V. 2002: "Electrochemistry as a conservation tool: an overview". *Conservation Science*. Edinburgh, 22-26 Mayo. Ed. Joyce H.Townsend, K. Eremin and Adriaens, Archetype, London: 88-95
- Craddock, P. 1977: "The composition of the copper used by the Greek, Etruscan and Roman civilisations. The Archaic, Classical and Hellenistic Greeks". *Journal Arch. Science* 4(2): 103-123.
- Cronyn, J.M. 1990: *The Elements of Archaeological Conservation*. Routledge Londres.
- Daniels, V.D. 1981: "Plasma reduction of silver tarnish on daguerreotypes". *Studies in Conservation* 26: 45-49.

Degrigny, C. 2010: "Use of electrochemical technique for the conservation of metal artefacts: a review". *J. Solid State Electrochem.* 14: 353-361.

Delcroix G. y Tortel C. 1973: *Contribution à l'élaboration d'une Méthodologie de la Sauvegarde des Biens Culturels*. Imprimiere CNRS. Paris : 242.

Dent Weil, P. 2007: "Technical Art History and Archeometry I. Patina: Historical scientific and practical considerations". *Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação* 1(2): 60-66.

Di Stefano 2008: "Naufragi camarinesi". *Aristonothos* 2: 177-191.

Doménech A.; Doménech-Carbó, M.T. y Edwards, H.G.M. 2007: "Identification of earth pigments in severely damaged frescoes by applying multivariate chemometric methods to solid state voltammetry". *Electroanalysis* 19: 1890-1900.

Doménech A.; Doménech-Carbó, M.T. y Edwards H.G.M. 2008a: "Quantitation from Tafel analysis in solid-state voltammetry. Application to the study of cobalt and copper pigments in severely damaged frescoes". *Analytical Chemistry* 80: 2704-2716.

Doménech, A.; Doménech-Carbó M.T.; Gimeno J.V.; Bosch F.; Saurí M.C. y Casas M.J. 2001: "Electrochemical analysis using charge transfer coefficient/peak potential diagrams of the alteration in copper pigments from microsamples of baroque wall paintings attached to polymer film electrodes. *Anal. Chem.* 369: 576-581.

- Doménech, A. 2010. "Electrochemistry for Conservation Science". *Journal of Solid State Electrochemistry* 14: 349-351
- Doménech, A. 2011. Tracing, authenticating and dating archaeological metal using the voltammetry of microparticles. *Analytical Methods*, vol. 3, pp. 2181-2188
- Doménech A.; Doménech, M.T.; Capelo, S.; Pasies, T. y Martínez, I. 2014. "Dating archaeological copper/bronze artifacts using the voltammetry of microparticles". *Angewandte Chemie International Edition* 53: 9262-9266.
- Doménech, A.; Doménech, M.T. y Edwards, H.G.M. 2008b: "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, A.; Doménech, M.T. y Martínez, I. 2008: "Electrochemical identification of bronze corrosion products in archaeological artefacts. A case study". *Microchimica Acta* 162: 351-359.
- Doménech, A.; Doménech, M.T. y Martínez, I. 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.
- Doménech, A.; Doménech, M.T.; Pasies, T. y Bouzas, M.C. 2011: "Application of modified Tafel analysis to the identification of corrosion products on archaeological metals using voltammetry of microparticles". *Electroanalysis* 23: 2803-2812.

Doménech, A.; Doménech, M.T.; Pasies, T. y Bouzas, M.C. 2012: “Modelling corrosion of archaeological silver-copper coins using the voltammetry of immobilized particles”. *Electroanalysis* 24: 1945-1955.

Doménech, A.; Doménech, M.T.; Peiró, M.A.; Martínez, I. y Barrio, J. 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, A.; Labuda, J. y Scholz, F. 2013: “Electroanalytical chemistry for the analysis of solids: characterization and classification (Technical Report)”. *Pure and Applied Chemistry* 85: 609-631.

Doménech-Carbó, A.; Doménech-Carbó, M.T. y Costa, V. 2009: “Electrochemical Methods in Archaeometry, Conservation and Restoration”. En Scholz, F. (ed.), *Monographs in Electrochemistry Series*. Springer. Berlin-Heidelberg. Caps 4 y 5.

Donald, I. 1987: “Conservation of corroded copper alloys: A comparison of new and traditional methods for removing chlorides ions”. *Studies in Conservation*, 32: 25-40.

Dowman, E.A. 1970: *Conservation in Field Archaeology*. Methuen. Londres.

El Shaer, M. y Wittmann, M. 1998: “Effect of hydrogen plasma on chloride content in corroded copper samples”. *Metal* 98.

Draguignan , Francia. (eds), James & James., Royaume-UNI, París: 206-208.

Evans, U.R. 1987: *Corrosiones metálicas*. Reverté. Barcelona.

Faltermeier, R.B. 1998: “Colour changes induced when treating copper and copper alloy archaeological artefacts with the corrosion inhibitors benzotriazole and amoni-mercaptop-thidiazole”. *Scottish Society for Conservation and Restoration Journal* 9: 1-6.

Faltermeier, R.B. 1999: “A corrosion inhibitor test for copper-based artifacts”. *Studies in Conservation* 44(2): 121-128.

Fink, C.G. y Eldridge, C.H. 1925: *The restoration of ancient bronzes and other alloys*. New York, Metropolitan Museum of Art, New York pp 7-55

France-Lanord, A. 1962a: *La conservation des antiquités métalliques*. Centre de Recherches de l’Histoire de la Siderurgie. Nancy.

France-Lanord, A. 1962b: “Le polissage électrolytique et les répliques transparentes”. *Studies in Conservation* 7(4): 121-133.

Frost, R.L. 2003: “Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion”, *Spectrochim. Acta A* 59: 1195-1204.

Ganorkar, M.C., Pandit RAO, V., Gayathri, P., and Sreenivasa RAO, T.A. 1988: “A novel method for conservation of copper-based artifacts”. *Studies in Conservation* 33(2): 97-101.

Gabaldón, A., López, V., Martín, y Otero, E.: “Estudio metalúrgico de un casco griego”. *Metal 2005, Rio de Janeiro, 25-28.07.2005*.

García Fernández, M.I. 2013: *La Conservación Preventiva de bienes culturales*. Ed. Alianza Forma. Madrid

García Mauriño 1993: “Los casco de tipo Montefortino en la Península Ibérica. Aportación al estudio del armamento de la IIª Etad del Hierro”. *Complutum* 4: 95-146.

Geilmann, W. 1956: “Verwitterung von Bronzen im Sandböden Angew”. *Chemie* 68: 201-112.

Gettens, R. J. 1970: “Patina noble and vile”. En *Art and Technology: a Symposium on Classical Bronzes*. MIT Press, Cambridge MA: 57-72.

Giannoulaki, M.; Argyropoulos, V.; Panou, Th.; Moundrea-Agrafioti, A. y Themelis, P. 2006: “The feasibility of using portable X-Ray radiography for the examination of the technology and the condition of a metals collection housed in the Museum of Ancient Messene, Greece”. En *VII Conference of Art Conservation-Restoration-Studies and Pratique*.

[http://s3.amazonaws.co/academia.edu.documents/31005209/Paper
for_Pol](http://s3.amazonaws.co/academia.edu.documents/31005209/Paper_for_Pol) Visitado el 24.10.2010

Gilardoni, A. 1994: *X-Rays in art. I raggi X nell'arte*. 2ª Edición.

Ed. Grafica & Arte. Roma

- Gilberg, M. 1987: "Friedrich Rathgen: The father of modern archaeological conservation". *AIC Journal* 26(2): 105-120
- Gilberg M. 1988: "History of bronze disease and its treatment". En Daniels V. (ed.), *Early Advances in Conservation*. British Museum. Londres
- González-Varas Ibáñez, I. 1999: *Conservación de Bienes Culturales. Teoría, historia, principios y normas*. Cátedra. Madrid: 155-172
- Graedel, T.E.; McCrory-Joy, C. y Franey, J.P. 1986: "Potential corrosion of metals by atmospheric organic acids. *Journal of the electrochemical Society*. 133: 452-453.
- Graells, R. y Lorrio, A. 2013: "El casco celtibérico de Muriel de la Fuente (Soria) y los hallazgos de cascos en las aguas en la Península Ibérica". *Complutum* 24(1): 151-173.
- Graells, R.; Lorrio, A. y Quesada, F. 2014: "Casco Hispano-Calcídico. Símbolo de las élites guerreras celtibéricas". *Kataloge vor- und frühgeschichtlicher Altertümer* 46. Mainz:
- Guichen, G. 1984: "Objeto enterrado, objeto desenterrado. La conservación en excavaciones arqueológicas". *ICCROM*. Roma: 33-40.
- Guichen, G. 1999: "La conservación preventiva: ¿simple moda pasajera o cambio trascendental". *Museum Internacional* 201 (LI): 4-6

- Guillemard, D. 1990: "La conservation à long terme des objets archéologiques". En Berdocou, M.C. (ed.), *La conservation en Archéologie*. Masson. París: 367-407
- Gullman, J. 1991: "Factors influencing the corrosion rate of metals objects". *Laborativ Arkeologi* 5: 189-192
- Hamilton, D.L. 1976: "Conservation of metal objects from underwater sites: a study in methods" *Misc.Paper No.4. Amd Texas Antiquities Committee*. (Publ. No.1) Texas Memorial Mueum: 21-25
- Herráez, J.A. 2013: "Plan Nacional de Conservación Preventiva". *Patrimonio Cultural de España* 7: 25-31.
- Herráez, J.A. y Rodríguez, M.A. 1999: "La conervación preventiva de las obras de arte". *Arbor* 645: 141-156.
- Hours, M. 1980: *La vie mysterieux des chefs d'ouvres. La science aux de l'art*. Editions de la Réunion des musées nationauxParís.
- ICCOM 1930: *Conférence Internationale pour l'Étude des Méthodes Scientifiques appliquées à l'Examen et à la Conservation des Ouvres d'Art. Roma, 13-17 octobre 1930*. ICCOM. Roma.
- ICOM 1981: *The World's Heritage. The Museum's Responsibilities. Papers from the General Conference and 13th General Assembly of ICOM, Mexico City, 1980*. ICOM. París.

ICOM-CC. 2008: *15ª Conferencia Trienal del ICOM-CC. Resolución Terminológica. Nueva Delhi.* <http://www.icom-cc.or/54/document/icom-cc-resolucion-terminologia-español/?id=748>. Visitada 3 mayo 2014

ICOMOS 1990: *Carta para la Gestión y Protección del Patrimonio.* ICOMOS. París.

Jambor, J.L.; Dutrizac J.E. y Roberts, A.C. 1996: “Clinoatacamite, a new polymorph of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, and its relationship to paracatamite and “anarakite”. *Can. Mineral.* 34: 61.

Jedrzejewaska, H. 1976: “A corroded egyption bronze: cleaning and discoveries”. *Studies in Conservation* 21: 101-114.

Jedrzejewska, H. 1961: “Some new experiments in the conservation of ancient bronzes”. En *Recent Advances in Conservation.* IIC. Roma: 135-139.

Johnson, J.S. 1993: “Conservation and archaeology in Great Britain and the United States: A comparison”. *Journal of the American Institute for Conservation* 32(3): 249-269.

Junkelmann, M. 2000: “Römische Helme”. En *Sammlung Alex Guttman* 8. Mainz:

Koester, S.E. 1993: *Archives & Mueum Informatics. Technical Reports*

- Krefting, A. 1982: "Om nogle Metallers Oxydation ved noitrale Saltes Medvirken-Selskabet". *Kristiania, Vorhandlinger* 16: 1-11.
- La Fontaine, R. 1981: "Environmental Norms for Canadian Museums, Art Galleries and Archives". *CCI Technical Bulletin n° 5*. Ed. Ottawa Canadian Conservtion Institute.
- Lahanier, C. 1991: "Scientific methods applied to the study of art objects". *Mickrochim. Acta* 2: 245-254.
- Lang, J. y Middleton, A. 2005: *Radiography of cultural material*. Routledge. Londres
- Lewin, S.L. y Alexander, S.M. 1967a: "The composition and structure of natural patinas. Part I: Copper and copper alloys". *Art and Archaeology Technical Abstract* 6: 201.
- Lewin, S.L. y Alexander, S.M. 1967b: "The composition and structure of natural patinas. Part I: Copper and copper alloys". *Art and Archaeology Technical Abstract* 7: 279.
- Loeper-Attia, M. A. y Robbiola, L. 1998: "Etude de la déchloruration de dépôts de CuCl formés sur du cuivre en absence et en presence de benzotriazole (BTA)". En Mourey, W. y Robbiola, L. (eds.), *Metal* 98. James & James Sciencie Publ. Londres: 215-222
- Lucas, A. 1932: *Antiques. Their Restoration and Preservation*. Edward Arnold. London.

- Lucey, V. F. 1972: "Developments leading to the present understanding of the mechanism of pitting corrosion of copper". *British Corr J.* 7: 36-41
- MacLeod I.D. 1981: "Bronze Disease: an electrochemical explanation". *Bulletin ICCM* 7: 16-26.
- MacLeod, I.D. 1984: "Conservation, applied science and why treatments must be monitored". *Institute for the Conservation of Cultural Material Bulletin* 10: 19-41.
- MacLeod, I.D. 1987: "Stabilization of corroded copper alloys: a study of corrosion and desalination mechanisms". En Grimstad, K. (ed.): *ICOM Committee for Conservation, 8th Triennial Meeting, Sydney, Australia, 6-11 September 1987*. The Getty Conservation Institute. Los Angeles: 1079-1085.
- MacLeod, I.D. y Penneç, S. 1990: "The effect of composition and microstructure on the corrosivity of copper alloys in chloride media". *ICOM Committee for conservation, 9th Triennial Meeting, Dresden, German Democratic Republic, 26-31 August 1990*. The Getty Conservation Institute. Los Angeles: 732-739.
- Madrid, J. A. 2006: *Aplicación de la técnica radiográfica en la conservación y restauración de bienes culturales*. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia.
- Madsen, H. B. 1967: "A preliminary note on the use of Benzotriazole for stabilizing bronze objects". *Studies in Conservation* 12(4): 163-167.

Mamas, S.; Kryak, T.; Kabasakaloglu, M. y Koc, A. 2005: "The effect of benzotriazole on brass corrosion". *Materials and Chemistry and Physics* 93: 41-47.

Martínez Justicia, M^a. J. 2000: *Historia y Teoría de la conservación y restauración artística*. Tecnos. Madrid.

Matteini, M. y Moles, A. 2001: *Ciencia y Restauración. Métodos de Investigación*. Nerea

Mazzeo, R. y Edith, J. 2007: "Attenuated total reflectance microspectroscopy mapping for the characterization of bronze corrosion products". *European Journal of mineralogy* 19 (3): 363-371.

Mazzoli, M. (en prensa): "Elmi 'Montefortino' nel Mediterraneo occidentale". En Graells, R y Marzoli, D. (eds.), *Bewaffnung und Krieges auf der Iberischen Halbinsel in vorrömischer Zeit (6.-1. Jh. v. Chr.): Probleme, Ziele und Strategien. Armamento y guerra en la Península Ibérica prerromana (s. VI-I a.C.): problemas, objetivos y estrategias*. RGZM-Tagungen. Mainz.

Mazzoli, M. 2012: *Elmi bronzei con apice e paranuca*. Tesis Doctoral Innédita. Uni-Mainz.

Miccio, M. y Ronchi, M. 1974: "Metodo B70, proposta di un nuovo trattamento per l'eliminazione della corrosione 'cíclica' nei bronzi archeologici". En *Conservazione dei Monumenti, Atti delle Sezione II del XXIX Congresso del ATI*. Firenze: 204-210.

- Michalsky, S. 1993: "Relative Humidity. A discussion of correct/incorrect values", in J Bridgland (ed.), *Preprints of the, 10th Triennial Meeting ICOM Conservation Committee*, Ashington, D.C. International Council of Museums, 624-629
- Michalsky, S. 2006: "Preservación de las colecciones". *Cómo administrar un museo: manual práctico*. ICOM. París: 51-90
- Mijangos, S. y Ortega, A. 2006: "Ejemplo de aplicación de escaneado VAC 3D: Virtual Analysis for Conservation". *Pátina* 13-14: 43-51.
- Montero Ruíz, I. 2010: "*Tecnología de la metalurgia de base cobre*". En I. Montero (coord.), *Manual de Arqueometalurgia. Cursos de Formación Permanente para Arqueólogos, I*. Museo Arqueológico Regional de la Comunidad de Madrid y Sección de Arqueología del CDL de Madrid. Madrid: 159-188.
- Montero Ruíz, I. y Rovira, S. 2010: "*Introducción a la Arqueometalurgia*". En I. Montero (coord.), *Manual de Arqueometalurgia. Cursos de Formación Permanente para Arqueólogos, I*. Museo Arqueológico Regional de la Comunidad de Madrid y Sección de Arqueología del CDL de Madrid. Madrid: 19-52.
- Mourey, W. 1987: *La conservation des antiquités métalliques: de la fouille au musée*. Ed. ICCROA. Draguignan. Francia.
- Mourey, W. 1987: Etude comparé de la résistance à diverses formes de corrosión des revêtements protecteurs utilisés en conservation des

- métaux. In: ICOM 8th Trienal Meetin . Sydney, Australia (6-11 sept. 1987) : 1087-1091
- Mourey, W. 1997: "Synthèse des essais sur les revêtements de protection des métaux (1986-1995)". *Metal 95. Proceedings of the international conference on metals conservation*. James & James Ltd. London: 225-228
- Nadolny J. 2003: "The first century of published scientific analyses of the materials of historical painting and polychromy, circa 1780-1880", *Rev. Conserv.* 4: 39-51.
- North, N.A. 1987: "Conservation of metals". En Pearson, C. (ed.), *Conservation of Marine Archaeological Objects*. Butterworths. Londres: 207-232
- North, N.A. 1987: "Conservation of metals", en Pearson, C. (ed.) *Conservation of marine archaeological objects*, Butterworths, London pp 238
- Oddy, W. A 1999: "Does reversibility exist in conservation?". British Museum. Occasional Paper 135 "Reversibility-does it exist?", London: 161-168.
- Oddy, W. A. (ed.) 1992: *The Art of the Conservator* Published by British Museum. . Londres:
- Oddy, W.A. y Hughes, M.J. 1970: "The stabilization of active bronze and iron antiquities by the use of sodium sesquicarbonate". *Studies in Conservation* 15: 183-189.

- Oddy, W.A. 1973: "An unsuspected danger in display". *Museums Journal* 73: 27-28.
- Oliver Foix, A. 1987/1988: "Tres yelmos 'tipo Montefortino' hallados en Benicarlo (Castellón)". *Cuadernos de Prehistoria y Arqueología Castellonenses* 13: 205-212.
- Organ, M. 1977: "The current status of the treatment for corroded metal artifacts". En *Corrosion and Metal Artifacts*. National Bureau of Standard Publication 479. Washington: 107-142
- Organ, R.M. 1955: "The washing of treated bronzes". *Museums Journal* 55: 112-119.
- Organ, R.M. 1959: "Using ultra-sonic vibrations". *Studies in Conservation* 1: 35-38.
- Organ, R.M. 1963: "Aspects of bronze patina and its treatment". *Studies in Conservation* 8: 1-9
- Pantos, E.; Kockelmann, W.; Ckapon, L.C.; Lutterotti, L., Bennet, S.L.; Tobin, M.J.; Mosselmans, J.F.; Pradell, T.; Salvado, N., Butí, S.; Garner, R. y Prag, A. 2005: "Neutron and X-ray characterization of the metallurgical properties of a 7th century BC Corinthian-type bronze helmet". *NIMB* 239: 16-26
- Petrie, F. 1972: *Methods and aims in archaeology*. Benjamin Blom. New York.

Pifferetti, A. 2001: "Algunos casos de corrosión por terrenos en aleaciones de cobre de origen arqueológico". *Jornadas SAM-CONAMET-ASS*. Santa Fe: 787-794.

Pini, R. y Sambini, R. 2001: "Técniche a sistema laser per il restauro dei beni culturali". *Kermes quaderni, Suppemento al n° 41*: 1-142.

Pinkerton, J. 1808: *An essay of medals*. Cadell and Davies. London.

Plenderleith, H.J. 1967: *La conservación de antigüedades y obras de arte*. ICCR. Madrid.

Plinio El Viejo 2001: *Textos de Historia del Arte*. Trad. Esperanza Torrego. Col. La Balsa de Medusa. Visor. Madrid

Pollard, A. M.; Thomas, R.G. y Williams, P.A. 1989: "Synthesis and stabilities of basic copper (II) chlorides atacamite, paracamite, and botallackite. *Mineralogical Magazine* 53: 557-63.

Pollard A.M.; Thomas, R.G. y Williams, P.A. 1992: "Dialogue/89". En Drayman-Weisser T. (ed.), *The conservation of bronze sculpture in the outdoor environment*. National Association of Corrosion Engineers. Houston: 123-33

Pourbaix, M. 1977: *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Gauthier-Villars. París.

Properties of Commercial Polymers, Pure & Applied Chemistry, 64(12), 1992. Available at

www.iupac.org/publications/pac/1992/pdf/6412x1945.pdf

(visitado 15 October 2007).

Pujol, L. 2004: "Archaeology, museums and virtual reality", *Digit HVM. Revista Digital d'Humanitats* 6
<http://www.uoc.edu/humfil/articles/cat/pujol10304/pujol10304.pdf>

Visitado 12.07.2015.

Quesada, F. 1997a: *El armamento ibérico. Estudio tipológico, geográfico, funcional, social y simbólico d elas armas en la cultura ibéricas (siglos VI-I a.C.)* Monographies Instrumentum 3 Montagnac, Ed. Monique Mergoil.

Quesada, F. 1997b "Montefortino-type and related helmets in the Iberian Peninsula. A study in archaeological context". En Feugère, M. (ed.), *L'équipement militaire et l'armement de la république (IV^e-I^{er} s. avant J. -C.). 10th International Roman Military Equipment Conference (Montpellier 1996)*. Journal of Roman Military Equipment Studies 8: 151-166.

Quesada, F. y Valero, M.A. (2011-2012): "Un casco variante del grupo italo-calcídico en la necrópolis de Los Canónigos (Arcas del Villar, Cuenca). *Cuadernos de Prehistoria y Arqueología de la Universidad Autónoma de Madrid* 37-38: 349-386.

Rathgen, F. 1915: *Die Konservierung von Altertumsfunden, Koniglichen Museen zu Berlin*. Berlín.

Richey, W.D. 1982: "Chelating agents, a review". En *IIC, Stockholm 1975*: 229-234.

- Robbiola, L. 1987: “La corrosión des bronzes archéologiques. La maladie du bronze: un aperçu scientifique”. En *Conservation-restoration des biens culturels. Recherches et Techniques Actuelles*. A.R.A.A.F.U. París: 9-13.
- Robbiola, L.; Queixalos, I.; Hurtel, L.P.; Pernot, M. y Volfovsky, C. 1988: “Etude de la corrosion de bronzes archéologiques du For-Harrouard: alteration externe et mécanisme d’altération stratifiée”. *Studies in Conservation* 33: 205-215.
- Robinson, H.R. 1975: *The Armour of Imperial Rome*. Scribner. Londres.
- Rosenberg, G.A. 1917: *Antiquités en Fer et en Bronze. Leur transformation et leur conservation*, Glydendalske Boghandels Sortimens, Copenhague.
- Rovira, S. 2005: “Nuevas tecnologías aplicadas al estudio y conservación de bienes culturales: estado de la cuestión en los museos españoles”. *MARQ. Arqueología y Museos*. Museo Arqueológico de Alicante. Alicante: 39-46.
- Rovira, S. 2004: “Tecnología metalúrgica y cambio cultural en la Prehistoria de la Península Ibérica”. *Norba* 17: 9-40.
- Sandu, I.; Vasilache, V.; Sandu, I.G.; Brânzilă, M. y Sandu, A.V. 2008: “Modern aspects of integrated conservation science for bronze artifacts”. *IJCI* 1: 67-74.
- Scerra, S. 2010: “Elmo italico”. En Di Stefano, G. y Scerra, S. (eds.), *Elmi per gli uomini, per gli dei. Per la prima volta insieme gli*

antichi elmi delle civiltà del Mediterraneo. Ragusa, Museo della Cattedrale. Ragusa

Schaaff, U. 1988: "Etruskisch-Römische Helme". En Bottini, A., Egg, M., von Hase, F.; Pflug, H. Schaaff, U., Schauer, P. y Waurick, G. (eds.), *Antike Helme. Sammlung Lipperheide und andere bestände des Antikemuseums Berlin*. Mainz: 318-326.

Scholz, F. y Meyer, B. 1998: "Voltammetry of solid microparticles immobilized on electrode surfaces". *Electroanalytical Chemistry, A Series of Advances* 20: 1-86.

Scholz, F.; Nitschke, L.; Henrion, G. y Damaschum, F. 1989: "A technique to study the electrochemistry of minerals". *Naturwiss* 76: 167-168

Scholz, F.; Nitschke, L. y Henrion, G. (1989): "A new procedure for electrochemical analysis of solid materials". *Naturwiss* 76: 71-72.

Scholz, F.; Schröder, U.; Gulabowski, R. y Doménech-Carbó, A. 2014: *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*. Springer. Berlin-Heidelberg.

Scott, A. 1926: "The Cleaning and Restoration of Museums Exhibits". *Department of Scientific and Industrial Research, Third report upon Investigations conducted at The British Museum*. British Museum. London

- Scott, D.A. 1991: *Metallography and microstructure of ancient and historic metals*. The Getty Conservation Institute. Los Angeles.
- Scott, D. A. 1997: "Copper compounds in metals and colorants: oxides and hydroxides". *Studies in Conservation* 42(2): 93-100.
- Scott, D. A. 2002: "Copper and bronze in Art: Corrosion, colorants, conservation". *Getty Publications*. The Getty Conservation Institute. Los Angeles: 352-361.
- Scott, D.A. 2000: "A review of copper chlorides and related salts in bronze corrosion and as painting pigments". *Studies in Conservation* 45: 39-53.
- Sease, C. 1984: "Tratamientos de primeros auxilios para hallazgos excavados. En Stanley Price N. P. (ed.), *La conservación en excavaciones arqueológicas*. ICCROM. Roma: 41-58.
- Sease, C. 1978: "Benzotriazole: A review for conservators". *Studies in Conservation* 23: 76-85.
- Seeley, N.J. 1987: "Archaeological conservation: The development of a discipline". Institute of Archaeology Golden Fubille Bulletin 24: 161-175
- Selwyn L. 2004: *Metals and Corrosion. A Handbook for the Conservation Professional*. Canadian Conservation Institute. Ottawa.

- Selwyn L. S.; Binnie N.E.; Poitras J.; Laver M.E. y Downham D.A. 1996: "Outdoor bronze statues: Analysis of metal and surface samples". *Studies in Conservation* 41: 205-228.
- Selwyn, L.; Rennie-Bisaillon, D.A. y Binnie, N.E. 1993: "Metal corrosion rates in aqueous treatments for waterlogged wood-metal composites". *Studies in Conservation* 38: 180-197.
- Sharkey, L.B. y Lewin, S.Z. 1971: "Conditions governing the formation of atacamite and paracamite". *Amer. Mineral.* 56: 179.
- Sharma, V.C.; Shankar Lal, U. y Singh, T. 2003: "Method for Stabilization of Leaded Bronzes Affected by Corrosion of Lead". *Studies in Conservation* 48: 203-209.
- Silva, C.E.; Silva, L.P.; Edwards, H.G.M. y Oliveira, L.F.C. de 2006: "Diffuse reflection FTIR spectral database of dyes and priments". *Anal. Bioanal. Chem.*: 386 -2183-2191.
- Stambolov, T. 1985: *The Corrosion and conservation of Metallic Antiquities and Works of Art*. Central Laboratory for Objects of Art and Science. Amsterdam.
- Strouhal, E.; Kvicala, V. and Vyhanank, L.: 1986: "Computed tomography of a series of Egyptian mummified heads". En David, A.R. (ed.), *Science in Egiptology*. Michael O'Mara books. Londres: 123-129.

- Tagle, A. 2008: “El papel de las ciencias en la preservación del patrimonio cultural. La situación en Europa”. *Bienes culturales: revista del Instituto del Patrimonio Histórico Español* 8: 27-36.
- Tejado Sebastián, J.M^a 2005: “Escaneado en 3D y prototipado de piezas arqueológicas: Las nuevas tecnologías en el registro, conservación y difusión del Patrimonio Arqueológico”. *Iberia* 8: 135-158.
- Tennent, N.H. y Antonio, K.M. 1981: “Bronze disease: a review of some chemical problems and the role of relative humidity”. *ICOM Committee for Conservation. 6th Triennial Meeting*. ICOM. Ottawa.
- Tétreault, J. 1997: “Breves notas sobre la creación de microclimas para la preservación de objetos en museos”. *Apoyo* 7(1): 2 -8.
- Thomson, G. 1998: *El Museo y su entorno*. Akal. Madrid.
- Thouvenin, A. 1958: “Une nouvelle méthode de déchloruration des bronzes antiques provenant des fouilles”. *Revue Archéologique* 2: 180-182.
- Timoshenko, S. P. y Gere, J. M. (1961): *Theory of Elastic Stability*. McGraw-Hill Co. Inc. New York
- Torres, J.C.; Cano P., Melero, J. España, M., Moreno, J. 2010: “Aplicaciones de la digitalización 3D del patrimonio. *VAR Virtual Archaeology Review* 1 (1): 51-54. ISSN 1989-9947. http://varjournal.es/doc/varj01_001_14.pdf Visitado 12.07.2015

- Tusa, S. y Royal, J. 2012: "The landscape of the naval battle at the Egadi Islands (241 B.C.)". *Journal of Roman Archaeology* 25: 7-48.
- Tylecote, R.F. 1979: "The effect of soil conditions on the long-term corrosion of buried tin-bronzes and copper. *Journal of Archaeological Science* 6: 345-368.
- Tylecote, R.F. 1992: *A History of Metallurgy*. The Metals Society. Londres.
- Uhing, H. 1979: *Corrosión y control de la corrosión*. Urmo. Bilbao.
- UNESCO 1930: *Conférence Internationale pour l'Étude des Méthodes Scientifiques appliquées à l'Examen et à la Conservation des Ouvres d'Art*. Roma, Editions Unesco, Paris 13-17. Octubre 1930.
- UNESCO. 1979: *Dossiers de Reference Techniques*. Center de Documentation Unesco-Icomos. Paris
- Vaillat, M.; Doménech, M.T. y Valentín, N. 2003: *Una mirada hacia la conservación preventiva del patrimonio cultural*. Ed. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia: 11-27
- Veprek, J.T.; Elmer, C.; Eckemann, M. y Jurcik-Rajman. 1987: "Restoration and Conservation of Archaeological artifacts by means of plasma.chemical method". *Journal of the Electrochemical Society* 134(10): 239-245.
- Vernon, W.H.J. 1934: "Basic copper carbonate and Green patina". *J. Chem Soc.* 1853-1859

Volfovsky, C. 2001: *La Conservation des Métaux*. CNRS. París.

Madrid, J.A.; Martíne, C.; Varcárcel, J.; Martínez, I.2004: “Comparativa de distintas tipos de registros radiográficos en el estudio analítico de un casco Ibero”. *Actas del XV Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*. Ed. Ligia Comunicación y Tecnología, S.L.Murcia: 1077-1088

Ward Ph. 1978: *Museum Methods Manual*. Columbia Britannica Museum. Victoria.

**13 PUBLICACIONES RELACIONADAS CON
LA TESIS**

13. PUBLICACIONES RELACIONADAS CON LA TESIS

A lo largo de la investigación se han publicado los resultados obtenidos en diferentes publicaciones:

Electrochemical identification of bronze corrosion products in archaeological artefacts. A case study

Antonio Doménech-Carbó, María Teresa Doménech-Carbó, Isabel Martínez-Lázaro

Microchim Acta (2008) 162: 351–359. DOI 10.1007/s00604-007-0839-3

Microchim Acta (2008) 162: 351–359
DOI 10.1007/s00604-007-0839-3
Printed in The Netherlands

Microchimica Acta

Original Paper

Electrochemical identification of bronze corrosion products in archaeological artefacts. A case study

Antonio Doménech-Carbó¹, María Teresa Doménech-Carbó², Isabel Martínez-Lázaro²

¹ Departament de Química Analítica, Universitat de València, Burjassot, València, Spain

² Institut de Restauració del Patrimoni, Universitat Politècnica de València, València, Spain

Received 20 February 2007; Accepted 9 July 2007; Published online 7 September 2007
© Springer-Verlag 2007

Abstract. The electrochemical response of the products of bronze corrosion is studied upon sample attachment to paraffin-impregnated graphite electrodes immersed into phosphate buffer. Characteristic square wave voltammetric profiles were obtained for CuCO_3 , CuCl , Cu_2O , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, azurite, malachite, atacamite and clinoptacamite. Application to real microsamples from a *montefortino* bronze helmet from Requena (Valencia, Spain) dated back to the Second Iron Age reveals the presence of different corrosion products, namely, cuprite, nantokite, and atacamite-type materials. Data obtained from voltammetric and energy dispersive X-ray microanalysis in the samples extracted from different corroded zones of the helmet were in good agreement.

Keywords: Bronze; corrosion; voltammetry of microparticles; copper hydroxychlorides; SEM/EDX

restorative treatment of archaeological pieces, but also an interesting tool for obtaining information on the origin, transport, storage conditions, etc. of such pieces.

The early studies on the alteration of copper artefacts have been reviewed by Gilbert [1]. At the end of the XIXth century, Berthelot [2] recognized the cyclic character of the alteration reaction and identified atacamite, a basic copper chloride, as one of the main alteration products [3], resulting from the presence of corrosive chloride salts [4].

As reviewed by Scott [5], there is general agreement in using the chemical explanation of bronze disease, the formation of cuprous chloride (CuCl , nantokite) playing an essential role in the overall process. This compound may lie dormant until reaction with moisture and oxygen results in the process labelled as bronze disease, in which an extensive cor-

Application of the voltammetry of microparticles for dating archaeological lead using polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy

Antonio Doménech-Carbó, María Teresa Doménech-Carbó , María Amparo Peiró-Ronda , Isabel Martínez-Lázaro, Joaquín Barrio-Martín
J Solid State Electrochem (2012) 16:2349–2356. DOI 10.1007/s10008-012-1668-9

J Solid State Electrochem (2012) 16:2349–2356
DOI 10.1007/s10008-012-1668-9

ORIGINAL PAPER

Application of the voltammetry of microparticles for dating archaeological lead using polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy

Antonio Doménech-Carbó ·
María Teresa Doménech-Carbó ·
María Amparo Peiró-Ronda · Isabel Martínez-Lázaro ·
Joaquín Barrio-Martín

Received: 15 December 2011 / Revised: 12 January 2012 / Accepted: 14 January 2012 / Published online: 25 February 2012
© Springer-Verlag 2012

Abstract The application of the voltammetry of microparticles methodology to date archaeological lead artifacts, based on the time-dependent formation of different layers of lead oxides, whose relative amount can be estimated from polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), is presented. This approach is complemented by additional data using square wave voltammetry data. Calibration of the method was performed with the help of a series of well-documented, lead pieces from the funds of different Spanish museums, covering since the 7th century BC to nowadays.

Keywords Dating · Archaeology · Lead · Voltammetry of microparticles · Electrochemical impedance spectroscopy · Polarization curves

Introduction

Dating is very important in archeometry—but it poses significant problems, in particular in case of metallic samples. With exception of an occasional use of the ^{14}C method performed on the traces of charcoal found in iron objects [1], radiocar-

Electrochemical criteria for evaluating conservative treatments applied to contemporary metallic sculpture. A case study

Isabel Martínez-Lázaro, Antonio Doménech-Carbó, María Teresa Doménech-Carbó, María Teresa Pastor-Valls, Vicente Amigó-Borrás
J Solid State Electrochem (2010) 14:437–447. DOI 10.1007/s10008-009-0908-0

J Solid State Electrochem (2010) 14:437–447
DOI 10.1007/s10008-009-0908-0

ORIGINAL PAPER

Electrochemical criteria for evaluating conservative treatments applied to contemporary metallic sculpture. A case study

Isabel Martínez-Lázaro · Antonio Doménech-Carbó ·
María Teresa Doménech-Carbó ·
María Teresa Pastor-Valls · Vicente Amigó-Borrás

Received: 11 May 2009 / Revised: 15 July 2009 / Accepted: 16 July 2009 / Published online: 2 September 2009
© Springer-Verlag 2009

Abstract A combination of different electrochemical techniques, namely, voltammetry of microparticles, open circuit potential, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, and electrochemical noise was used for studying a contemporary kinetic sculpture: “I Hábitat en órbita baja de la Tierra” (I Habitat in low-orbit around the Earth, Elvira Alfágeme, 1981). It introduced the concept of ‘electrochemical equivalence’ in order to evaluate alternative conservative treatments consisting of *doré* and golden patination. Electrochemical information is relevant with regard to aesthetic and ethic problems associated to the conservation/restoration of works of art.

Keywords Metal · Corrosion · Modern sculpture · Conservation criteria · Voltammetry of microparticles

Introduction

Conservation of contemporary works of art involves enormous difficulties due to the variety of materials and techniques used by the artists. The difficulties for conservative intervention are enhanced by the creative concept itself, because, in most cases, the artistic idea and its originality prevail over technical aspects concerning the materials and their manufacture.

These problems are particularly significant for metallic

Layer-by-layer identification of copper alteration products in metallic works of art using the voltammetry of microparticles

Antonio Domenech, Maria Teresa Domenech-Carbo, Isabel Martinez-Lazaro

Analytica Chimica Acta 680 (2010) 1–9. doi:10.1016/j.aca.2010.09.002

Analytica Chimica Acta 680 (2010) 1–9



Contents lists available at ScienceDirect

Analytica Chimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/aca



Layer-by-layer identification of copper alteration products in metallic works of art using the voltammetry of microparticles

Antonio Doménech^{a,*}, María Teresa Doménech-Carbó^b, Isabel Martínez-Lázaro^c

^a *Departament de Química Analítica, Universitat de València, Dr. Moliner, 50, 46100 Burjassot, València, Spain*

^b *Institut de Restauració del Patrimoni, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera s/n. 46022 València, Spain*

^c *Instituto Valenciano de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Generalitat Valenciana, Penya Roja s/n, Castellón, Spain*

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 June 2010

Received in revised form 1 September 2010

Accepted 2 September 2010

Available online 15 September 2010

Keywords:

Copper corrosion products

Layer-by-layer discrimination

Solid state voltammetry

Tafel analysis

ABSTRACT

An *in situ* technique for layer-by-layer electrochemical analysis of solid surfaces using the voltammetry of microparticles is presented. The method is based on the determination of several shape-dependent parameters for voltammetric curves recorded at a graphite pencil working electrode in contact with the sample, all immersed into aqueous electrolytes. Repetitive square wave voltammetry and sequential application of constant potential reductive steps and voltammetric scans yield discernible responses for the corrosion products distributed in stratified layers on metal-based surfaces. This methodology is applied to identify alteration products of copper and copper alloys distributed in different layers in copper coupons submitted to different corrosive treatments and a contemporary brass sculpture.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

Dating Archaeological Copper/Bronze Artifacts by Using the Voltammetry of Microparticles

Antonio Doménech-Carbó, María Teresa Doménech-Carbó, Sofia Capelo, Trinidad Pasies, Isabel Martínez-Lázaro

Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 9262–9266. DOI: 10.1002/anie.201404522

Angewandte
Communications

Analytical Chemistry

DOI: 10.1002/anie.201404522

Dating Archaeological Copper/Bronze Artifacts by Using the Voltammetry of Microparticles**

Antonio Doménech-Carbó,* María Teresa Doménech-Carbó, Sofia Capelo, Trinidad Pasies, and Isabel Martínez-Lázaro

Abstract: A method for dating copper/bronze archaeological objects aged in atmospheric environments is proposed based on the specific signals for cuprite and tenorite corrosion products measured through the voltammetry of microparticles method. The tenorite/cuprite ratio increased with the corrosion time and fitted to a potential law that yielded a calibration curve usable for dating purposes.

Absolute dating is an important target in archaeometric studies. For much materials, radioactive series and luminescence analysis can be used for this purpose.^[1,2] It is, however, particularly difficult in the case of metallic artifacts, where the ¹⁴C radiocarbon method can occasionally only be performed when traces of organic matter appear.^[3] For this reason, several dating procedures have been proposed based on the analysis of the extent of ageing processes on archaeological artifacts, pioneered by the obsidian method developed by Friedman and Smith for dating ceramics.^[4] This philosophy was applied by Reich et al.^[5] to date archaeological lead by using measurements of the Meissner effect.

In this context, Scholz, Brainina, Zakharchuk et al.,^[6] proposed an electrochemical method for dating ceramic materials based on the electrochemical monitoring of the generation of point defects in such materials and the concomitant increase of their electrocatalytic effect on selected electrochemical processes. Here, the voltammetry of microparticles (VMPs), a solid-state electrochemical method developed by Scholz et al.,^[6] was used.

In previous reports, we described the application of this method for dating archaeological lead^[7] and other applications in the field of archaeometry, conservation, and restoration.^[8] This method involves a series of simplifying assumptions: a) the composition of the samples and the conditions of conservation/aging can be considered to be similar; b) the corrosion proceeded uniformly during the entire lifetime of the artifact. Assuming that these conditions hold, a calibration graph can be constructed from a set of well-documented samples and subsequently used to date unknown pieces.

Here, we report an application of the VMP method for dating archaeological copper-based artifacts that is based on determining the tenorite/cuprite ratio by exploiting the

ANEXO 1
Técnicas experimentales

ANEXO 1

Técnicas experimentales

a) Microscopía óptica:

Las muestras previamente preparadas en sección transversal, se observaron con luz reflejada utilizando un microscopio óptico NIKON modelo ECLIPSE 80i con cámara NIKON DS-Fi1. Ampliaciones de 5x a 50x. La observación metalográfica se llevó a cabo con un microscopio metalográfico Nikon Microphot FX.

b) Microscopía electrónica:

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido a presión variable Hitachi (VP-SEM), modelo S-3400N, equipado con espectrómetro de energías de rayos X dispersadas (EDX) de BRUKER modelo XFlash® con detector de *Silicon drift droplet* (SD3), ventana de *supra light element window / 8 μm Dura-Beryllium window*. Resolución energética 125 eV. Las condiciones de trabajo han sido: voltaje de aceleración 20 kV, tiempo de medida entre 30 y 100 s y distancia de trabajo 10 mm.

Técnicas radiológicas:

Radiografía directa sobre placa de emulsión:

Se utilizó una unidad Transportix TX-50 como fuente de rayos X, colocando el objeto a 86 cm del foco emisor y empleando como parámetros de 90 kV de voltaje y 20 mA de intensidad. Película de rayos X Structurix D7 de la marca AGFA©; tiempo medio de exposición 50 s.

Radiografía digitalizada

Se utilizó un equipo Piker Rad View con distancia foco-película de 1,10 m. Voltaje 70 kV, intensidad 10 mA; empleo de foco fino para una mayor definición y realce de la imagen. Tiempo de exposición 1200 ms. Una vez expuesto, el IP fue procesado en un lector de imagen Fuji FCR 5000R, para convertir la información analógica (imagen latente) en un formato digital pasando posteriormente a una estación de tratamiento de imagen Fuji ADR 1000 (1KB x 1KB). Tamaño de imagen 1670 x 2010 píxeles, con resolución de contraste de 10 Bits.

Tomografía computerizada:

Equipo TC Toshiba Aquiliom multicorte de 4 coronas. Voltaje aplicado 120 kV, intensidad 150 mA de intensidad. Tiempo aplicado para la obtención de la imagen (rotación completa del tubo alrededor de la mesa) 500 ms (75 mAs), adquiriendo un total de 8 imágenes por segundo. Grosor de corte e intervalo de corte 1 mm, factor de paso 1.375 (equipo Toshiba 5.5); intervalo de reconstrucción 0.5 mm.

d) Espectrometría por fluorescencia de rayos X:

La información global de los elementos químicos se obtuvo mediante la técnica no destructiva realizada con un equipo de análisis por fluorescencia de rayos X. Se utilizó un espectrómetro modelo Metorex XMET920, que consta de un cabezal SSPS1 dotado de dos fuentes radiactivas de cadmio y americio y un detector de silicio-litio con nitrógeno líquido, una interfase con dos circuitos electrónicos de conteo

y configuración de espectros y un ordenador portátil como consola de mando.

e) Espectroscopia infrarroja:

Los estudios analíticos mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) han realizados con un espectrómetro BRUKER modelo Vertex 70, en el intervalo $4000-400\text{ cm}^{-1}$ con una resolución de 4 cm^{-1} . Las muestras se prepararon en forma de pastillas (diámetro 13 mm), prensadas con bromuro de potasio seco (1 mg/100 mg de KBr), a una presión de 10 toneladas por 4 minutos en vacío. Una segunda serie de experimentos se llevaron a cabo mediante la técnica de la reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) empleando un espectrómetro Perkin Elmer BX Spectrum acumulando 24 barridos sucesivos entre 400 y 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} .

f) Difracción de rayos X:

Los difractogramas de rayos X se obtuvieron con un equipo Bruker D-5005 operando a 40 kV y 30 mA utilizando un monocromador de grafito y un contador de escintilación, con un paso de $1.2^\circ/2\theta$, un incremento angular de $0.05^\circ/2\theta$ y un tiempo de conteo de 6 s empleando la señal $\text{Cu K}\alpha$ como fuente de radiación.

g) Técnicas electroquímicas:

Las experiencias electroquímicas se llevaron a cabo a 298 K en una celda electroquímica de 25 mL, bajo atmósfera de argón utilizando un equipo CH 660I “de sobremesa” y un equipo portátil Ivium. Como electrodos de trabajo se utilizaron barras de grafito comercial Alpino HB o de carbón vitrificado (BAS 2014 BF). El dispositivo electroquímico se completó con un electrodo auxiliar

de platino y un electrodo de referencia de AgCl (3M NaCl)/Ag. Como electrolitos se utilizaron disoluciones tampón de ácido acético/acetato de sodio a pH 4,75 y fosfato potásico a pH 7,00 ambas en concentración 0.50 M.

h) Medida de dureza:

Se utilizó un microdurómetro Shimadzu modelo HMV-2, empleando un penetrador Vickers de punta de diamante y una carga de 980,7 mN (100 gf) durante 10 segundos.

ANEXO 2
Proceso de digitalización 3D de un casco
ibero Montefortino

ANEXO 2

Proceso de digitalización 3D de un casco ibero Montefortino

Autor: Antonio Carbonell Serna. acarbonell@2nand.com

Departamento de Ingeniería Inversa y Prototipado de la empresa
2NAND

• Objeto del estudio

El **casco de Montefortino** es un tipo de casco militar romano usado desde el Siglo III a. C. hasta el siglo I d.C., este, en concreto, es propiedad del Museo Municipal de Requena y este trabajo se incluye en la tesis doctoral de D^a Isabel Martínez Lázaro.



Figura 1. Imagen del casco ibero.

El casco presenta un estado de deterioro importante, faltando partes de la estructura. Su manipulación es muy delicada por lo que se sitúa el casco en una plataforma giratoria que sirve para rotar la pieza sin tener que manipularla y poder hacer la digitalización de toda la superficie.

• El escáner 3D

Es un escáner de luz estructurada que consta de dos cámaras de 1.3 Mpíxeles para la capturar la malla en alta resolución, un proyector DLP y una cámara réflex para la captura de la textura. El escáner 3D captura imágenes de hasta 45µm de precisión y genera un mapa de hasta 2.6 millones de puntos por escaneo.



Figura 2. Escáner 3D HDI R1 de la empresa LMI Technologies. Foto: Antonio Carbonell

• **Fases del proceso**

1. *Digitalización de la pieza.* En este proceso se obtiene una nube de puntos.

2. *Procesado de la nube.* En este punto se realiza el procesado de optimización(remallado, suavizado, cierre de agujeros, alineación, etc.) de toda la malla de puntos que consta la pieza. Aquí obtenemos un archivo en formato STL.

3. *Obtención de un modelo sólido.* A partir del archivo STL se obtiene un archivo de superficies en formato IGES del cual extraemos el modelo sólido de la pieza.

4. *Exportación del modelo.* Se realiza en el formato correspondiente dependiendo de la aplicación que se le vaya a dar.

1. Digitalización de la pieza

Para realizar la digitalización se realiza una calibración del escáner con una pequeña apertura de campo y la captura de textura a través de la cámara réflex incorporada.

Se eligió esta configuración en la calibración de escáner ya que permite una mejor captura de la superficie aunque se incrementa el número de fotografías que se deben realizar al modelo, a la vez que se obtiene la textura.

El proceso de digitalización se realiza tomando fotografías desde diferentes perspectivas de la pieza y se alinean todas las imágenes para obtener el modelo digitalizado completamente.



Figura 3. Imagen de la misma zona sin textura y con textura.

En las imágenes de arriba se observa la captura de una zona del casco.

En la primer imagen de la izquierda es la captura de la malla de la zona digitalizada, en la siguiente imagen es la misma malla con la textura capturada y en la terceraimagen es la fotografía desde la posición de escáner.

La media de puntos capturados por imagen es de unos 200.000.

Se realizan 45 tomas del modelo hasta obtener la digitalización completa con unacantidad total de 10.785.195 puntos de la nube capturados.

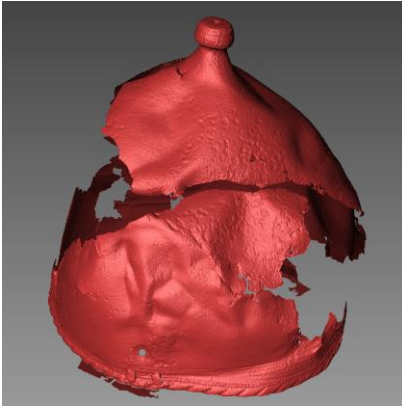


Figura 4. Imagen pieza sin textura

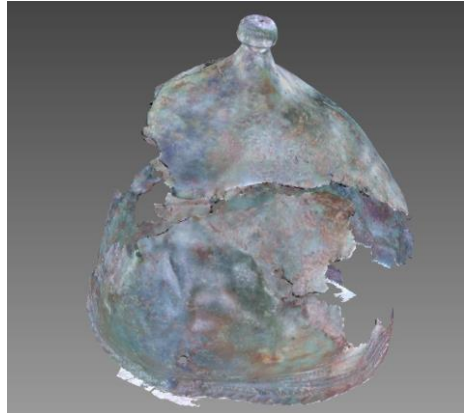


Figura 5. Imagen pieza con textura

2. Procesado de la nube

Una vez se tiene todo el modelo digitalizado se procede a unir todas las tomas para generar una única malla, como se observa en las imágenes superiores.

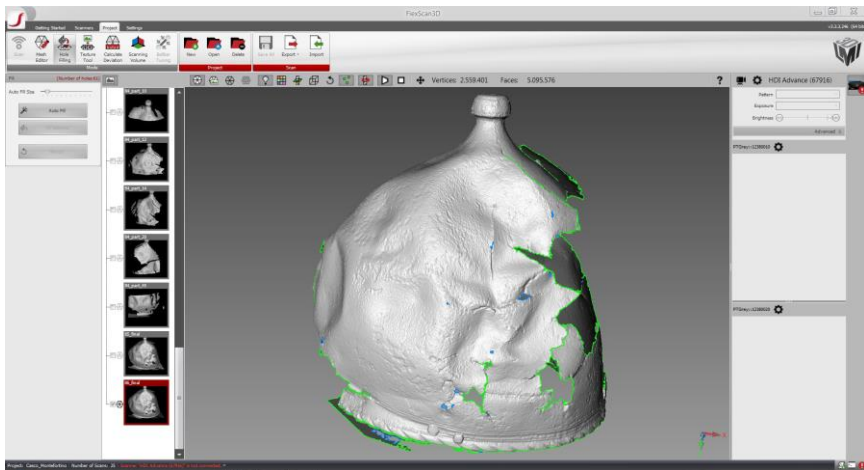


Figura 6. Pequeños agujeros (color azul) sobre la superficie.

Una vez se ha generado la malla completa se realiza una inspección del modelo paratar los posibles agujeros que existan, como se observa en la *Figura 6*.

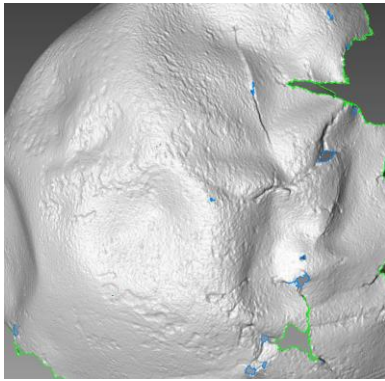


Figura 7. Modelo con agujeros

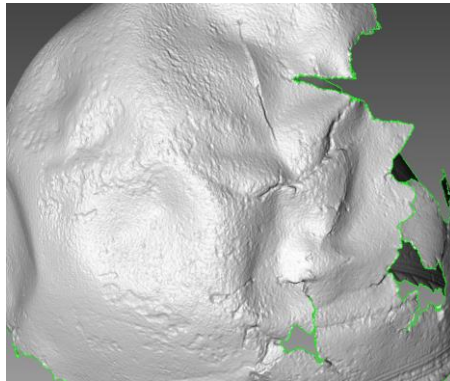


Figura 8. Modelo sin agujeros.

Como se observa en las *Figura 7* y *8* se procede a cerrar los agujeros pequeños quehay sobre la superficie.

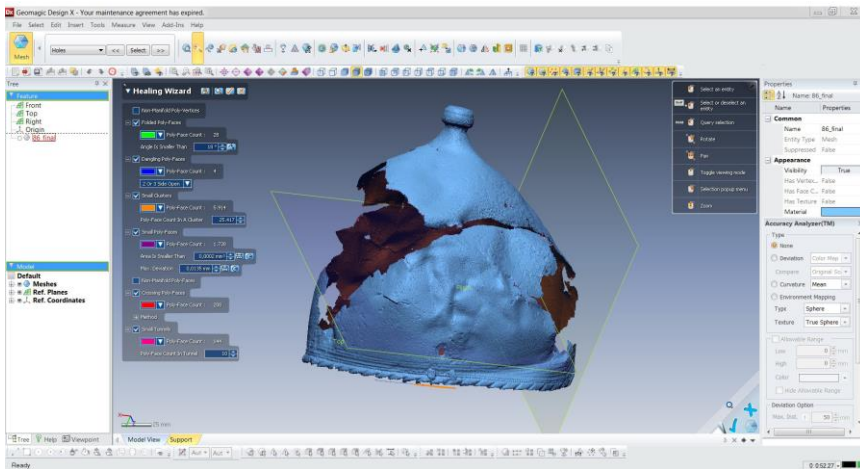


Figura 9. Análisis de la superficie con GeomagicDesign X.

Se analiza la superficie para localizar y limpiar las superficies de irregularidades o imperfecciones que existan.

Una vez se han eliminado los errores se guarda el archivo en formato STL y pasamos el modelo a superficies.

El STL es un formato de CAD que define la geometría de objetos 3D, excluyendo información como color, texturas o propiedades físicas que sí incluyen otros formatos CAD.

Un archivo STL, utiliza una malla de triángulos cerrada para definir la forma de un objeto. Cuanto más pequeño son estos triángulos, mayor será la resolución del fichero final.

En este caso, se realiza un proceso de reducción de triángulos (*Decimate*) para reducir la cantidad de triángulos que forma la malla ya que no es preciso una resolución muy alta.

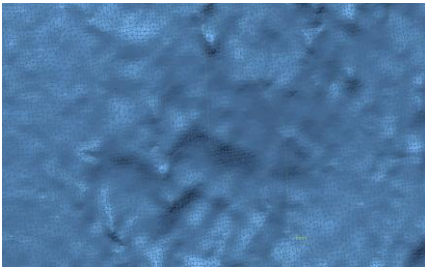


Figura 10. *Malla original*

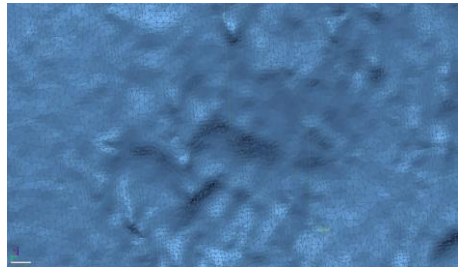


Figura 11. *Malla reducida*

Generamos un espesor de 2mm en la malla para dar espesor al casco.

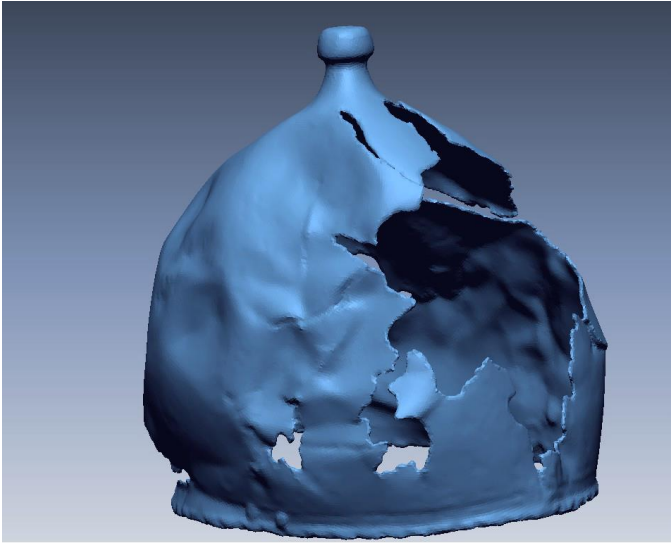


Figura 12. Casco con un espesor de 2mm.

3. Obtención de un modelo sólido

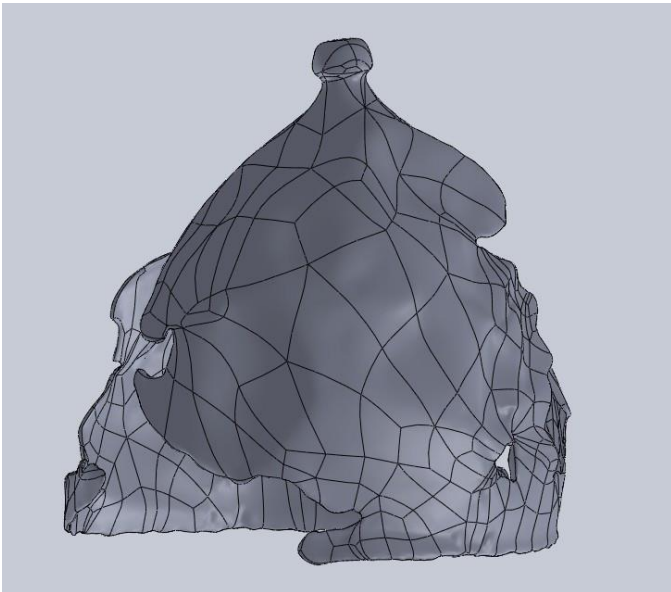


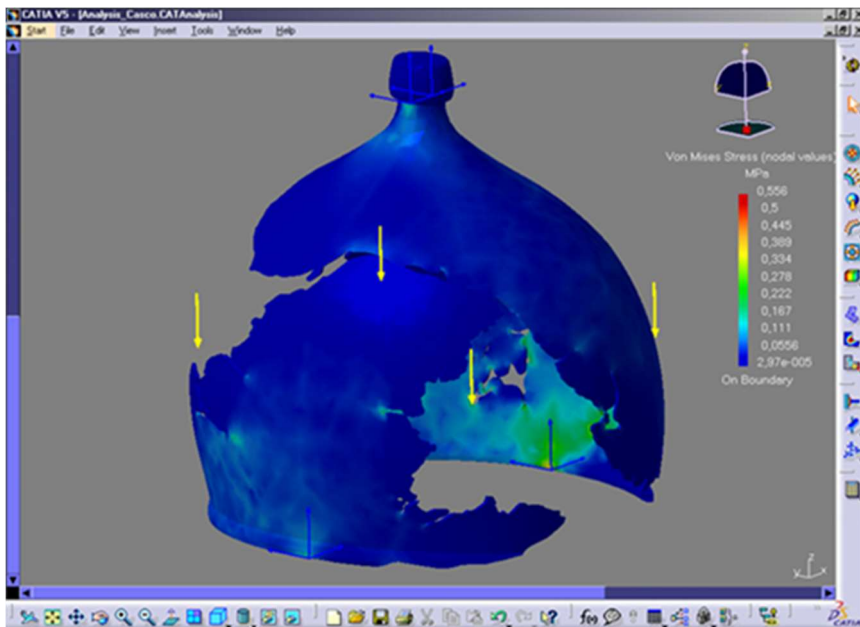
Figura 13. Superficie subdividida en parches

El siguiente paso para obtener el modelo sólido es generar un modelo de superficie como se observa en la *figura 13*. Utilizamos el software de ingeniería inversa Geomagic Design X para generar las superficies.

El software genera, automáticamente, una serie de parches con los que se forma toda la superficie del modelo.

4. Exportación del modelo.

Una vez ya tenemos nuestro modelo pasado a sólido ya solo queda guardarlo en formato más adecuado. En este caso se carga el archivo IGES en SolidWorks para realizar un estudio de carga sobre el casco.



Memoria presentada por Isabel Martínez Lázaro en la Escuela de Doctorado de la Universitat politècnica de València, programa de doctorado Conservación y restauración del patrimonio histórico-artístico, para optar al título de doctor

El estudio analítico llevado a cabo en esta investigación ha sido financiado a través del proyecto “I+D+I MINECO” projects CTQ2011-28079-CO3-01 y 02 y del proyecto “I+D+I MINECO” CTQ2014-53736-C3-1-P y 2-P, co-financiado con fondos FEDER.



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA