
**EVALUACIÓN DE LA EFICACIA DE
INHIBIDORES Y PELÍCULAS
PROTECTORAS SOBRE BRONCE
ARQUEOLÓGICO EN ATMÓSFERAS
NO CONTROLADAS**

Autor:

Jesús Carmona Machuca

Tutoras:

Dra. Montserrat Lastras Pérez

Dra. Dolores Julia Yusá Marco

Máster en Conservación y Restauración de Bienes culturales

Trabajo Final de Máster 2016-2017

**EVALUACIÓN DE LA EFICACIA DE INHIBIDORES Y PELÍCULAS
PROTECTORAS SOBRE BRONCE ARQUEOLÓGICO EN
ATMÓSFERAS NO CONTROLADAS**

Autor: Jesús Carmona Machuca

Tutoras: Dr. Montserrat Lastras Pérez y Dr. Dolores Julia Yusá Marco



RESUMEN

El presente trabajo de experimentación se centra en la evaluación de la eficacia de los productos comúnmente empleados para la inhibición y protección frente a la corrosión en bronce al estaño. Específicamente, se pretende determinar su acción preventiva frente a la corrosión activa por cloruros ante un ambiente expositivo o de almacenamiento interior bajo unas condiciones de humedad relativa inadecuadas. Con esto se persigue conseguir un empleo eficiente de los productos inhibidores, para hacer de ello una solución suficientemente eficaz para paliar la ausencia de estrategias de regulación de la humedad relativa por falta de medios. En el proceso experimental son testados los productos inhibidores de BTA, AMT y combinación de ambos, por ser los más comúnmente utilizados, a distintas proporciones. Tras lo cual, se evalúan del mismo modo los consolidantes empleados en la segunda protección, Paraloid® B-44 y Paraloid® B-72. Previamente a la aplicación de los inhibidores, las probetas de metal son sometidas a un envejecimiento en ambiente corrosivo para alcanzar unas condiciones de corrosión activa por cloruros. Tras la aplicación de los recubrimientos, las probetas se someten a un envejecimiento extremo por humedad relativa durante el cual se evalúa la resistencia físico-química a la aparición de nuevos focos de cloruros en superficie. La evaluación se realiza mediante estudios organolépticos con microscopio estereoscópico y análisis cuantitativos por SEM-EDX, por comparación entre las distintas muestras y respecto a las muestras patrón.

Palabras claves: Corrosión por cloruros, bronce al estaño, inhibición, protección, recubriciones.

RESUM

El present treball d'experimentació es centra en l'avaluació de l'eficàcia dels productes comunament emprats per a la inhibició i protecció, enfront de la corrosió en bronze a l'estany. Específicament, es pretén determinar la seua acció preventiva enfront de la corrosió activa per clorurs davant d'un ambient expositiu o d'emmagatzemament interior davall unes condicions d'humitat relativa inadequades. Amb això es persegueix aconseguir un ús eficient dels productes inhibidors, per a fer d'això una solució prou eficaç per a pal·liar l'absència d'estratègies de regulació de la humitat relativa per falta de mitjans. En el procés experimental s'ha plantejat testar els productes inhibidors de BTA, AMT i combinació d'ambdós, per ser els més comunament utilitzats, a distintes proporcions. Després de la qual cosa, s'avaluen de la mateixa manera els consolidants emprats en la segona protecció, Paraloid® B-44 i Paraloid® B-72. Prèviament a l'aplicació dels inhibidors, les provetes de metall són testats a un envelliment en ambient corrosiu per a aconseguir unes condicions de corrosió activa per clorurs. Després de l'aplicació dels recobriments, les provetes se sotmeten a un envelliment extrem per humitat relativa durant el qual, s'avalua la resistència fisicoquímica a l'aparició de nous focus de clorurs en superfície. L'avaluació es realitza per mitjà d'estudis organolèptics amb microscopi estereoscòpic i anàlisis quantitius per SEM-EDX, per comparació entre les distintes mostres i respecte a les mostres patró.

Paraules claus: Corrosió per clorurs, bronze a l'estany, inhibició, protecció, recobriments.

ABSTRACT

The present work of experimentation focuses on the evaluation of the efficacy of the products commonly used for inhibition and protection against corrosion in tin bronze. Specifically, it is intended to determine its preventive action against active corrosion by chlorides in an expositive environment or indoor storage under inadequate relative humidity conditions. This is intended to achieve an efficient use of the inhibitor products so that it becomes a sufficiently efficient solution to alleviate the absence of strategies of regulation of relative humidity by lack of means. In the experimental, the inhibitors, BTA, AMT and combination of both in different proportions are tested, for being the most commonly used. Subsequently, the consolidators used in the second protection, Paraloid® B-44 and Paraloid® B-72, are evaluated in the same way. Prior to the application of the inhibitors, the metal specimens are subjected to aging in a corrosive environment to achieve conditions of active corrosion by chlorides. After application of the coatings, the specimens are subjected to extreme aging by relative humidity during which the physical-chemical resistance to the appearance of new focuses of chloride corrosion is evaluated. The evaluation is carried out by means of organoleptic studies with stereoscopic microscope and quantitative analyzes by SEM-EDX, by comparison between the different samples and with respect to the standard samples.

Key words: Chloride corrosion, tin bronze, inhibición, protection coatings.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	2
2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	5
3. ESTADO DE LA CUESTIÓN	7
3.1. EL BRONCE Y SUS COLECCIONES A LO LARGO DE LA HISTORIA	7
3.2. EL PROBLEMA DE LOS BRONCES ATACADOS POR CLORUROS ACTIVOS	11
3.3. LAS MEDIDAS DE PREVENCIÓN EN LOS MUSEOS.....	16
3.4. LA INHIBICIÓN COMO MÉTODO PREVENTIVO	17
3.5. EL EMPLEO DE PELÍCULAS PROTECTORAS SOBRE BRONCE ARQUEOLÓGICO	22
3.6. SISTEMAS DE SIMULACIÓN DE LA CORROSIÓN POR CLORUROS Y TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA SU EVALUACIÓN	24
4. PARTE EXPERIMENTAL	28
4.1. MATERIALES Y REACTIVOS	28
4.2. INSTRUMENTACIÓN	29
4.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	29
4.3.1. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS	29
4.3.2. ENVEJECIMIENTO ARTIFICIAL ACELERADO POR CORROSIÓN	30
4.3.3. TRATAMIENTOS DE RECUBRICIÓN.....	33
4.3.4. ENSAYO DE ENVEJECIMIENTO POR HUMEDAD.....	34
4.3.5. EVALUACIÓN DE LA INHIBICIÓN Y PROTECCIÓN.....	36
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
5.1. PRUEBAS DEL ENSAYO DE CORROSIÓN.....	39
5.2. EVALUACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN POR MO y SEM-EDX.....	41
5.3. EXAMEN COMPARATIVO DE LOS INHIBIDORES	48
5.4. EXAMEN COMPARATIVO DE LOS RECUBRIMIENTOS PROTECTORES	52
6. CONCLUSIONES	54
7. ÍNDICE DE IMÁGENES, TABLAS Y FIGURAS	57
8. BIBLIOGRAFÍA	59
9. AGRADECIMIENTOS	65
10. ANEXO	66

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión es el principal factor de degradación que afecta a los objetos patrimoniales de naturaleza metálica. Es la tendencia natural del material manufacturado hacia su estado primitivo mineral, y es generado a través de reacciones electroquímicas en interacción del objeto con su entorno. Para los objetos metálicos de carácter arqueológico, la corrosión natural es un fenómeno crítico para su conservación. Su permanencia bajo tierra o agua durante siglos, bajo unas condiciones extremas, le hacen alcanzar un estado de deterioro considerable. A ello se suma la posterior extracción, que conlleva cambios en los parámetros de humedad y oxígeno y rompe el equilibrio alcanzado durante su largo letargo. Este último acontecimiento puede inducir la aceleración de los procesos de corrosión, lo cual, bajo un mal acondicionamiento de la pieza o falta de intervención, puede concluir con su destrucción total.

La corrosión más nociva para la mayoría de los metales arqueológicos es la corrosión por cloruros. En el caso de las piezas de bronce, el denominado como “cáncer del bronce” se define como una corrosión cíclica que avanza hacia el interior del metal hasta su total desaparición. En este proceso intervienen de forma catalizadora el oxígeno y la humedad. Además, el carácter deformante de los minerales de hidroxiclорuros formados, permite que sigan penetrando los contaminantes, y por tanto que la pieza nunca acabe de estabilizarse. El objetivo primordial de la conservación del patrimonio metálico ante esta problemática es reducir los efectos dañinos de la corrosión, buscando paralizar o limitar en la medida de lo posible, el proceso de degradación.

Una de las actuaciones fundamentales en la conservación de bronce clorurados, es la estabilización por dechloración. Se trata de una solución eficaz a largo plazo si se ejecuta correctamente, ya que busca eliminar los iones de cloro presentes, responsables de la reacción corrosiva. Sin embargo, al no alcanzarse un 100% de eficacia, resulta una solución insuficiente si no es complementada con otras medidas, además son pocos los museos que lo realizan¹.

Por otro lado, las estrategias de conservación preventiva son consideradas la mejor solución al reducir el número de intervenciones sobre la pieza. Una medida ejemplar para los metales almacenados o expuestos en interior es por medio del control adecuado de los parámetros de humedad y oxígeno, para así paralizar el ciclo de corrosión. Sin embargo, las recomendaciones dictadas por los expertos para los valores de humedad relativa (HR) los sitúan bajo rangos inferiores al 20%; valores por encima del cual, los procesos de corrosión por cloruros sobre bronce expuestos o almacenados se reactivan. Se trata de valores inalcanzables para la mayoría de los museos y colecciones de patrimonio metálico, ante la

¹ NORTH, N. A, Pearson, C. 1978. Washing methods for chloride removal from marine iron artifacts. *Studies in Conservation*, **23**, pp. 174-186.

escasez de recursos, y como consecuencia de la falta de control ambiental los niveles de HR se sitúan alrededor del 30-40%². Como consecuencia de este hecho, los objetos son expuestos a la acción corrosiva bajo una vulnerabilidad tal, que puede situarlos en vías de su total destrucción.

Ante la imposibilidad de un control climático exhaustivo en los museos, los tratamientos de protección constituyen una solución imperativa para paralizar o ralentizar los procesos corrosivos sobre las piezas, y así minimizar los daños. Estos consisten en evitar que los catalizadores (humedad y oxígeno) reaccionen con los cloruros y estabilizar la superficie para prevenir una mayor degradación durante el almacenamiento o exposición.

El uso de los inhibidores de corrosión puede ser una solución eficaz para ralentizar el proceso corrosivo, ya que forman complejos estables químicamente sobre la superficie metálica, estableciendo una barrera frente a la corrosión durante un periodo de tiempo. Son fáciles de aplicar, razonablemente económicos, y suelen ser efectivos para proteger estos materiales. No obstante, la durabilidad y eficacia de la inhibición dependen del producto utilizado y las condiciones ambientales que el complejo sea capaz de soportar. En el área de conservación cultural de metales arqueológicos, son muy utilizados los inhibidores en base acuosa. El benzotriazol (BTA) es el más empleado, siendo sin embargo más eficaz para cobre que para bronce, dada la poca reactividad del estaño con el agente complejante³. Además, el mecanismo preciso de acción del BTA no se comprende completamente aun hoy día⁴, y su alta toxicidad demanda el empleo de otras alternativas, como han sido los derivados del tiazol. El más utilizado en este sentido es el AMT, empleado tanto en las fases de decloruración como en la inhibición. Golfomitsou inició en 2004 investigaciones aprovechando los efectos sinérgicos de los diferentes inhibidores, en las que evaluó la eficiencia y los mecanismos en la combinación de BTA y AMT, obteniendo un aumento de la eficacia y rentabilidad en la cantidad empleada⁵.

Adicionalmente, sobre los inhibidores se suele aplicar una capa protectora, la mayoría basadas en resinas acrílicas derivadas de ácidos metacrílicos. Pese a que su penetración es limitada, buscando mayor reversibilidad, estas resinas acrílicas tratan de proteger la pieza mediante el aislamiento frente a la humedad relativa y el oxígeno. Esta solución puede resultar un apoyo cuando las anteriores medidas son insuficientes, además de prolongar el tiempo de protección de la pieza.

² SELWYN, L [et al.]. 1999. The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akaganeita. *Studies in Conservation*, **44**, pp. 217-232,.

³ BALBO, A [et al.]. 2012. Effectiveness of corrosion inhibitor films for the conservation of bronzes and gilded bronzes, *Corrosion in Science* **59**, pp. 204-212.

⁴ KHIATI, Z [et al.]. 2011. Corrosion inhibition of copper in neutral chloride media by a novel derivative of 1,2,4-triazole, *Corrosion in Science* **53**, pp. 3092-3099,

⁵ GOLFOMITSOU, S. MERKEL, J. F. 2004. *Understanding the efficiency of combined inhibitors for the treatment of corroded copper artefacts*, Proceedings of the Interim Meeting of the ICOMCC Metal Metal WG, p. 38-43,

En este contexto, adquiere gran importancia el estudio de las interacciones de los productos de inhibición y protección con metal arqueológico, con el fin de mejorar su eficacia y sacar el mayor provecho de ellos.

Trabajar en esta dirección puede ayudar a solventar las carencias presentes ante la falta de climatización en espacios museísticos. El empleo de ensayos empíricos puede resultar una fuente de información acerca de la efectividad y el mecanismo de acción de los productos de inhibición y protección sobre bronce clorurados, y a su vez, pueden ofrecer un mayor entendimiento del mecanismo de la corrosión por cloruros sobre las aleaciones de cobre.

2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

El principal objetivo de este trabajo es evaluar la acción protectora de distintos productos de inhibición, así como su combinación junto a capas protectoras, ambas comúnmente empleadas en la conservación y restauración de metales arqueológicos, sobre una aleación de bronce al estaño atacado artificialmente por cloruros. Dicha evaluación se centra en la acción preventiva de la corrosión activa por cloruros, en un ambiente interior no controlado de humedad relativa.

A través de un estudio comparativo, se pretende ofrecer la combinación y proporciones idóneas de productos inhibidores y resinas protección, para su uso extendido en museos cuya escasez de recursos no permitan una correcta regulación y mantenimiento de las condiciones climáticas, adecuadas para la conservación de sus colecciones metálicas. Con ello, se pretende que el uso eficiente de estos productos consiga ser una solución suficientemente eficaz para paliar la falta de climatización en estas instituciones, que pone en riesgo la estabilidad de las piezas.

Otro de los objetivos que pretende alcanzar el presente trabajo es, mediante el estudio experimental, ofrecer un mayor entendimiento de los mecanismos e interacción de los productos inhibidores con el metal, así como de los mecanismos de corrosión por cloruros que se producen sobre las aleaciones de cobre.

A través de la revisión bibliográfica se pretende exponer alternativas para los métodos de experimentación en la búsqueda de envejecimiento artificialmente acelerado y evaluación de las recubriciones sobre metal.

Por último, tras obtención de resultados y su discusión, se pretende mediante la formulación de nuevas incógnitas, abrir la posibilidad de futuras líneas de investigación en el ámbito de la investigación en Conservación y Restauración de patrimonio metálico.

En resumen se pretenden alcanzar los siguientes objetivos:

- Brindar resultados acerca de los productos de inhibición y protección, y sus proporciones apropiadas para la protección frente a cloruros en bronce arqueológicos.
- Ofrecer un mejor entendimiento de los mecanismos de inhibición con la aleación de cobre y estaño.
- Ayudar a comprender el mecanismo de corrosión por cloruros sobre el metal.
- Proponer alternativas en el método de experimentación de metales.
- Abrir nuevas vías de investigación sobre el tema tratado.

PLAN DE TRABAJO

El plan de trabajo se describe mediante el siguiente diagrama de flujo:



3. ESTADO DE LA CUESTIÓN

3.1. EL BRONCE Y SUS COLECCIONES A LO LARGO DE LA HISTORIA

El bronce, entendido como la aleación de cobre y estaño, ha sido empleado como material de uso común desde comienzos del IV milenio a.C. hasta nuestros días. Fue la primera aleación creada intencionadamente por el hombre⁶, y la primera en extenderse por la mayoría de las regiones del mundo⁷. Gracias a sus características, constituye gran parte del patrimonio material histórico, dando forma a todo tipo de herramientas, utensilios, armas, ornamentos, objetos de culto y ritual religioso, político y artístico; testigos de la historia y la cultura de la mayoría de los pueblos del mundo.

Tecnológicamente, con la adición de estaño al cobre, la aleación tiene las propiedades de reducir su punto de fusión y mejorar su dureza. El estaño, además, opera como un desoxidante, haciendo que la absorción de gas se reduzca y mejore la fluidez del líquido⁸.

Los bronceos históricos han variado en gran medida su composición a lo largo de los siglos, y dependiendo de la zona, ya que los artesanos lo trabajaban según la disponibilidad de los metales utilizados. Además, los antiguos artesanos sabían cómo elegir sus menas para producir bronceos de alta calidad, con distintas composiciones adecuadas dependiendo del objeto manufacturado designado para aplicaciones específicas⁹. Las pequeñas piezas al requerir menor solidez, solían estar realizadas con bronceos de bajo estaño (hasta 6%), mientras que los grandes objetos solían estar hechos con bronceos de hasta el 10% de estaño¹⁰. Bronceos por debajo del 2% suelen ser indicativos de reciclaje del metal añadiendo más cobre¹¹. Por otro

⁶ FIGUEIREDO, E. 2016. Investigating Early/Middle Bronze Age copper and bronze axes by micro x-ray fluorescence spectrometry and neutron imaging techniques. *Spectrochimica Acta Part B*, 122. (), pp. 15-22.

⁷ DAVAMI, P. OUDBASHI, O. 2014. Metallography and microstructure interpretation of some archaeological tin bronze vessels from Iran. *Materials Characterization*, 97, pp. 74-82

⁸ ASHKENAZI, D. BUNIMOVITZ, S. STERN, A. 2016. Archaeometallurgical investigation of thirteenth–twelfth centuries BCE bronze objects from Tel Beth-Shemesh, Israel. *Journal of Archeological Science: Reports* 6, pp. 170-181.

⁹ NERANTZIS, N. 2012. Shaping Bronze by Heat and Hammer: An Experimental Reproduction of Minoan Copper Alloy Forming Techniques. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* 12, pp. 237–247

¹⁰ GIUMLIA-MAIR, A.R. 2005. Copper and copper alloys in the southeastern Alps: an overview. *Archaeometry* 47 (), pp. 275–292.

¹¹ ASHKENAZI, D. BUNIMOVITZ, S. STERN, A. 2016. Archaeometallurgical investigation of thirteenth–twelfth centuries BCE bronze objects from Tel Beth-Shemesh, Israel. *Journal of Archeological Science: Reports* 6, pp. 170-181.

lado, los bronce con un alto contenido en estaño, de entre 12-15%, son más duros y quebradizos que los de menor contenido¹².



Figura 1. Caldero de bronce del yacimiento de Salamis (Chipre). Fuente: Charalambous A. (2016)

Previamente al uso expandido del bronce al estaño, la mayoría de los metales consistían en cobre (con impurezas) o aleaciones naturales de cobre y arsénico, y progresivamente irían siendo sustituido por el bronce. No sería hasta alrededor del 1500 a.C, cuando el bronce al estaño reemplaza por completo al cobre¹³. Esta aleación binaria de bronce al estaño no dejaría de emplearse, pese a la aparición de nuevos metales que la eclipsarían.

En la península ibérica, el cambio de cobre-arsénico a bronce al estaño se produce durante el Bronce Medio (1500-1250 a.C.). Estos primeros bronce mostraban una tendencia más irregular en los contenidos de estaño¹⁴. Ya durante el Bronce Tardío (1250-1100 a.C.) se mostrarán bronce de contenidos más estrechos y van a escasear los bronce de bajo estaño por debajo del 5%¹⁵, aunque también encontraremos contenidos altos entre el 15-30%¹⁶.

Durante el Bronce Tardío, los bronce manufacturados en la cuenca mediterránea eran realizados con aleaciones binarias de bronce y estaño, siendo típicos los contenidos del 2-15% de estaño, el plomo se va a encontrar en casos excepcionales y a bajas proporciones por

¹² VALÉRIO, P., [et al]. 2010. Technological continuity in Early Iron Age bronze metallurgy at the south-western Iberian Peninsula—a sight from Castro dos Ratinhos, *J. Archaeol. Sci.*, **37**, pp. 1811–1819.

¹³ LECHTMAN, H., KLEIN, S. 1999. The production of copper–arsenic alloys (arsenic bronze) by cosmelting: modern experiment, ancient practice, *Journal of Archaeological Science*, **26**, pp. 497–526

¹⁴ ROVIRA, S., MONTERO-RUIZ, I. 2013. Iberia: technological development of prehistoric metallurgy, en: S. Burmeister, S. Hansen, M. Kunst, N. Muller-Scheeßel (Eds.), *Metal Matters*, Verlag Marie Leidorf GmbH, Rahden, pp. 231–239.

¹⁵ FIGUEIREDO, E. Op. Cit., pp. 15-22.

¹⁶ JIMÉNEZ ÁVILA, A. 2004. El trabajo del Bronce en el Orientalizante Peninsular: algunas cuestiones referidas a la tecnología en Actas del congreso: Ámbitos tecnológicos, ámbitos de poder. La transición Bronce Final-Hierro en la Península Ibérica. Junta de Extremadura, Madrid.

debajo del 1%. Por otro lado, los objetos de bronce manufacturados en la zona Atlántica de Europa durante esta época estarán hechos de bronce al plomo conteniendo alrededor de un 2% de plomo¹⁷.

Entre el Bronce Final-Hierro (1200-500 a.C.) las culturas fenicia y griega van a traer al Mediterráneo la tradición metalúrgica de bronce ternarios (cobre, estaño y plomo), con cotas de plomo bajas, como es el caso del bronce utilizado en las esculturas griegas clásicas. Los fenicios son los que traerán la tradición del bronce ternario a la península ibérica y se asentará en las zonas suroccidentales, conociéndose los bronce manufacturados de dicha zona como bronce tartésicos. Estos van a rondar el 8-15% de estaño y el 2% de plomo, y van a convivir con otras aleaciones binarias regionales, con contenidos variados de estaño (15-30% para la zona noroccidental)¹⁸.

El bronce empleado durante el Bronce tardío seguiría siendo el utilizado durante toda la Edad de Hierro I, y el hierro no se convertiría en metal funcional hasta comienzos de la Edad de Hierro II (alrededor del siglo IX a.C)¹⁹, el hierro será empleado sobre todo, para armamentística y herramientas; el cobre y sus aleaciones seguirá, sin embargo, siendo empleado para uso ornamental.

Durante el siglo VIII a.C, surge en Anatolia la aleación de cobre con zinc, el latón, señalándose en los textos como un “cobre dorado”²⁰. Su contenido solía ser por debajo del 20% de zinc, en combinación con otros elementos como estaño, plomo, hierro, antimonio y arsénico²¹. El latón empezó a ser utilizado de forma extensiva por Roma durante el siglo I a.C²², siendo utilizado como metal de acuñación²³. Desde este comienzo, el contenido de zinc ronda el 28%, durante los siglos posteriores (I-IV) el contenido de zinc va a decrecer, mientras que va a aumentar el

¹⁷ VALÉRIO, P., [et al]. Op. Cit., pp. 1811–1819.

¹⁸ JIMÉNEZ ÁVILA, A. Op. Cit.

¹⁹ ASHKENAZI, D. BUNIMOVITZ, S. STERN, A. 2016. Archaeometallurgical investigation of thirteenth–twelfth centuries BCE bronze objects from Tel Beth-Shemesh, Israel. *Journal of Archeological Science: Reports* **6**. pp. 170-181.

²⁰ THORNTON, C.P. 2007. Of brass and bronze in prehistoric Southwest Asia, *Metals and Mines: Studies in Archaeometallurgy*, pp. 189–201.

²¹ ASHKENAZI, D. TAL, O. TAXEL, I. 2015. Archeometallurgical characterization of late Roman- and Byzantine-period Samaritan magical objects and jewelry made of copper alloys. *Materials Characterization* **102**, pp. 195-208.

²² *Ibíd*

²³ CRADDOCK, P.T. 1978. The composition of the copper alloys used by the Greek, Etruscan and Roman civilizations.3. The Origins and Early Use of Brass. *Journal of Archaeological Science*, **5**. pp. 1-16.

del estaño y el plomo, probablemente por motivos económicos, surgiendo la aleación de cobre con bajos porcentajes de plomo, zinc y estaño²⁴.

Durante la Edad Media, en el mundo islámico se va a generalizar el uso preferente del latón sobre el bronce. En Europa, quizás por esta influencia, y junto a las condiciones económicas, se marcará también la predominancia del latón frente al bronce, y este último tendrá un uso exclusivo para objetos de gran importancia, entre los que destacan los bronce para campanas y bronce dorados²⁵.

Los restos de la Historia siguen hoy en día llenando las colecciones de nuestros museos con grandes cantidades de objetos metálicos, evidencia de la gran producción metalúrgica que ha existido a lo largo de los siglos.

²⁴ *Ibíd*

²⁵ GAUDENZI ASINELLI, M. MARTINÓN-TORRES, M. 2016. Copper-alloy use in a Tyrrhenian medieval town: The case of Leopoli-Cencelle (Italy). *Journal of Archeological Science: Reports* **7**. pp. 597-608.

3.2. EL PROBLEMA DE LOS BRONCES ATACADOS POR CLORUROS ACTIVOS

La corrosión es la principal causa de degradación del patrimonio cultural metálico. Los productos de corrosión que se forman en cualquier objeto metálico a menudo consisten en diferentes compuestos de diversas características que determinan su comportamiento general de corrosión y su aspecto superficial²⁶. Su formación y propiedades son consecuencias de complejas interacciones entre la superficie metálica y el medio ambiente.

Entre los distintos procesos de corrosión severa, la acción de los cloruros es considerada como la más problemática para la conservación del cobre arqueológico y sus aleaciones. Esto es debido a su carácter cíclico, atacando el interior del objeto de forma activa y mineralizándolo hasta alcanzar la pérdida total del objeto.

Pocos son, sin embargo, los estudios que han caracterizado la formación de las capas de corrosión, a menudo complejas, sobre aleaciones de cobre en medios con cloruros. Estos estudios son útiles en la evaluación de la estabilidad del objeto tras un largo periodo de tiempo bajo los mecanismos de alteración²⁷. Generalmente, en la literatura se suelen diferenciar dos tipos de pátinas en los productos de corrosión sobre bronce antiguos, pudiendo aparecer en ellos los cloruros, de forma activa, o pasiva en el crecimiento y estabilidad de las pátinas de bronce.

La primera capa, tipo I, suele corresponder a la “pátina noble”. Esta suele estar formada por óxidos de cobre (I y II) pasivizantes, concebidos desde el uso temprano del objeto²⁸. Esta pátina es químicamente estable aun frente a condiciones de humedad no estrictamente reguladas, y suele mantener la forma original del objeto. Por otro lado, la pátina de tipo II se desarrolla, en el caso de los objetos arqueológicos enterrados, como resultado de la hidrólisis e intercambio iónico que se produce durante el periodo de enterramiento, con la ausencia de

²⁶ LEYGRAF, C., [et al]. 2016. *The Atmospheric Corrosion chemistry of Copper. Appendix E*, en *Atmospheric Corrosion*, Second Edition. John Wiley & Sons.

²⁷ SOUSSI, N., [et al]. 2007. Corrosion behaviour of Cu–10Sn bronze in aerated NaCl aqueous media – Electrochemical investigation. *Corrosion Science* **49**, pp. 3333–3347

²⁸ ROBBIOLO, L. [et al]. 2008. Characterisation of anodic layers on Cu–10Sn bronze (RDE) in aerated NaCl solution. *Corrosion Science*, **50**, pp. 2205–2215

capas protectoras, y suele relacionarse con el daño de la superficie original y su desfiguración. Éste es el caso de la corrosión por cloruros. Por otro lado, muchos autores reconocen una tercera pátina, formada como consecuencia de procesos de mineralización, deposición, y recristalización, de acuerdo a la agregación de los productos químicos del sitio de enterramiento.

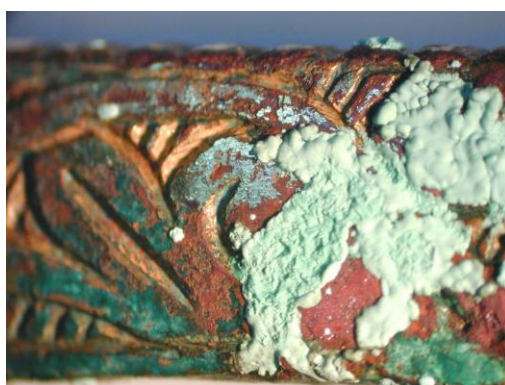
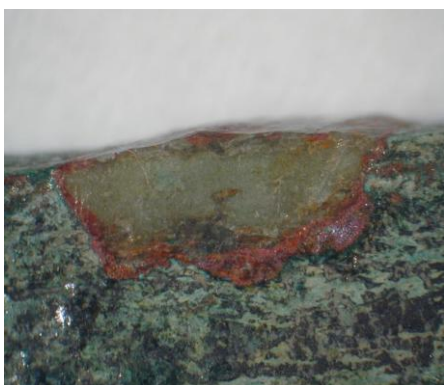
El proceso de formación de CuCl y recristalizaciones de Cu en el proceso denominado “cáncer del bronce”, ha sido un tema bastante descuidado o poco tenido en cuenta²⁹, enfocándose la mayor parte de los estudios en cómo paliar sus efectos sobre los objetos metálicos³⁰. El ataque por cloruros consiste en la acumulación de cloruro cuproso (CuCl) bajo una capa de óxido cuproso (CuO₂), siendo el primero metaestable al reaccionar en condiciones atmosféricas húmedas, formando nuevos productos de corrosión que van incidiendo en la ruptura de la pátina, al mismo tiempo que se va introduciendo en el interior del metal sano, por debajo de la superficie original.

La formación de la nantoquita (CuCl) se desarrolla generalmente durante el último periodo de uso del objeto y la fase de enterramiento. Para que esto se produzca, son necesarias las siguientes condiciones: un suministro de iones de cobre (Cu⁺), esto se produce por las propiedades metalúrgicas del bronce. Una fuente de iones cloruro (Cl⁻) generalmente a través de la presencia de NaCl. Y por último, una capa acuosa en la superficie³¹. Esto es bastante fácil de cumplir en presencia de sales higroscópicas como son los cloruros, que retienen la humedad en superficie de forma puntual.

²⁹ WANG, J., [et al]. 2006. Formation processes of CuCl and regenerated Cu crystals on bronze surfaces in neutral and acidic media, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, pp. 6294–6303

³⁰ ROBBIOLO, L. [et al]. *Op. Cit.* pp. 2205–2215

³¹ LEYGRAF, C., *et al. Op. Cit.*



Figuras 2 y 3. Ataques por cloruros sobre bronce arqueológico. Fuente: Escuela Superior de Restauración de Galicia. Autoría desconocida.

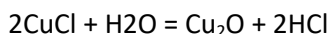
Cuando llegan los iones cloro al objeto metálico, y a través de la reacción de iones cuprosos e iones cloruro se forma CuCl , el cual actúa como un “cristal semilla” para la formación de $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ y Cu_2O , a través de muchas etapas posteriores de emparejamiento-precipitación de iones³². Las reacciones directas conducen a la formación de hidroxiclорuros de cobre (atacamita, paratacamita y clinoatacamita); y la formación de óxido cuproso, cuprita, formada justo encima del estrato de CuCl . Este proceso, además, permite que se sigan introduciendo iones cloruro hacia el interior del metal, ya que estos se transportan a través de los productos de corrosión con mayor facilidad que otros iones, siempre que la pátina de corrosión sea delgada o porosa. Así, las películas más gruesas y densas generalmente dan como resultando una resistencia mayor porque el transporte de iones es cada vez más restringido. Las pátinas de tipo 1, pasivantes, se generan en un periodo relativamente corto de tiempo (varias décadas) de forma natural, de un modo que su crecimiento no es lineal respecto al tiempo, sino que se atenúa con el paso de este, hasta paralizarse el desarrollo. Las pátinas de tipo 2, más gruesas y deformantes, se van formando de manera intermitente, según los sucesivos cambios del entorno³³.

Los productos de corrosión generados a partir del cloruro cuproso son formados según las condiciones del medio. J. Wang et al. (2006) demostraron que el desarrollo de unos u otros reside, en parte, en si el objeto se encuentra en un ambiente aeróbico o anóxico. Así, en una

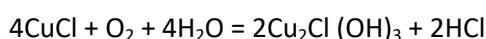
³² *Ibíd.*

³³ ROBBIOLA, L. Y PORTIER, R. 2006. A global approach to the authentication of ancient bronzes based on the characterization of the alloy–patina–environment system. *Journal of Cultural Heritage* 7 1–12. Laboratoire de métallurgie structurale ENSCP, 11, Paris.

solución acuosa anóxica, el CuCl reacciona con el agua de la siguiente manera, formándose óxido cuproso (Cu₂O)³⁴:

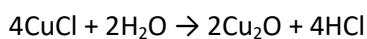
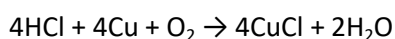


Esto sería propio de un lugar de enterramiento poco oxigenado o un ambiente subacuático. En cambio, en ambiente aeróbico y húmedo, el CuCl reacciona con el oxígeno y el agua, formándose los hidroxicluros (Cu₂Cl(OH)₃)³⁵:



Esta reacción, sería propia de un ambiente de enterramiento aireado, o más comúnmente, tras la extracción y exposición de la pieza al oxígeno, pudiendo aparecer, estos cloruros, desde el sustrato interior de la pátina formada de cuprita (Cu₂O).

El resultado final es la formación de una estructura de 3 capas: una externa compuesta por los hidroxicluros y elementos exógenos del suelo, la pátina de óxido cuproso, y la interna de nantoquita en contacto con el núcleo metálico. Con cierta continuidad en las condiciones del medio durante el periodo de enterramiento, la pieza alcanza un estado de equilibrio con el ambiente, y al ser extraída la pieza, el equilibrio se rompe. Con ello, la exposición a variaciones de la presión del oxígeno, y humedad fluctuante, reactivan las reacciones autocatalíticas³⁶. El cáncer del bronce ataca de forma cíclica el interior del metal según la siguiente reacción cíclica³⁷:



Además de producirse la formación de hidroxicluros anteriormente explicada con la introducción de oxígeno y humedad, los hidroxicluros al formarse aumentan desmesuradamente su tamaño, siendo capaces de ocasionar daños estructurales en la pátina

³⁴ LEYGRAF, C., [et al]. *Op. Cit.*

³⁵ *Ibíd.*

³⁶ Que controla una reacción química sobre sí mismo

³⁷ MARTUSCELLI, E. 2014. *Chimica, scienza e tecnologia dei materiali per la conservazione dei beni culturali*. Università' Suor Orsola Benincasa, Napoles. Italia.

original, y permitiendo que más oxígeno y humedad penetren entre los productos de corrosión, continuando así el proceso corrosivo.

Entre los deterioros que encontramos en los bronce arqueológicos fuertemente atacados por la acción de los cloruros, aparecen daños físicos: fragmentaciones, fisuras, pequeñas pérdidas estructurales, exfoliaciones y pérdidas puntuales de la superficie original. También se ocasionan daños químicos, entre los que podemos encontrar desde la formación de productos muy heterogéneos y porosos hasta la completa mineralización del metal. Tanto los daños estructurales como la mineralización, pueden conducir a la desaparición física del objeto.

Al ser almacenados y expuestos en los museos, las condiciones a las que se ven sometidos los objetos los hacen susceptibles a la reactivación del proceso de ataque por cloruros. Por ello, estas piezas reclaman la limpieza de estos cloruros activos mediante distintos métodos de decloración.

La decloración de estas piezas es el mayor problema en su restauración. Por ello, ha de apoyarse en todas las soluciones y estrategias necesarias: tratamientos mecánicos, químicos, ultrasonidos, métodos electroquímicos, láser de ablación, Plasma frío de hidrógeno, etc. El uso de inmersiones químicas, electroquímicas y otro tipo de técnicas de reducción como el Plasma de hidrógeno son las mejores opciones cuando se dispone de medios y formación para llevarlas a cabo³⁸.

Sin embargo, no es posible la eliminación total de cloruros en piezas de bronce arqueológicas. Éstos pueden ser el constituyente mayoritario de la pieza y el asiento de la pátina original, con lo que a día de hoy, la decloración no tiene una solución definitiva y en la actualidad siguen siendo imprescindibles las técnicas tradicionales. Por otro lado, el alto coste económico de la instrumentación, el tiempo empleado y la necesidad de personal especializado, hace que hoy en día pocos museos lleven a cabo los tratamientos necesarios³⁹.

Sólo las medidas de control y la conservación preventiva de las piezas arqueológicas podrán garantizar su supervivencia. Estas estrategias han de incluir el control medioambiental de sus

³⁸ ARGYROPOULOS, Vasilike [et al.]. A survey of the Types of Corrosion Inhibitors and Protective Coatings Used for the Conservation of Metal Objects From Museum Collections in the Mediterranean Basin. en: *Strategies for Saving Our Cultural Heritage*, Papers presented at the International Conference on Strategies for Saving Indoor Metallic Collections with a Satellite Meeting on Legal Issues in the Conservation of Cultural Heritage (25 Febrero - 1 Marzo 2007, Cairo) V. Argyropoulos, A. Hein and M. Abdel-Harith. 2007, TEI of Athens. 5 p. ISBN 978-96087753-7-4

³⁹ NORTH, N. A y Pearson, C. 1978. Washing methods for chloride removal from marine iron artifacts. *Studies in Conservation*, **23**, pp. 174-186.

espacios museísticos y los métodos preventivos de recubrimientos inhibidores y protectores frente a la corrosión.

3.3. LAS MEDIDAS DE PREVENCIÓN EN LOS MUSEOS

Ante la problemática de la exposición a nuevas condiciones contaminantes, los bronce arqueológicos afectados por cloruros activos requieren de un control exhaustivo de la humedad relativa y concentraciones de oxígeno, entre otros contaminantes, durante su permanencia en los espacios museísticos de exposición y almacenamiento⁴⁰.

Las técnicas de conservación preventiva son las que mejor garantizan la estabilidad de estos artefactos tras los procesos de dechloruración. Entre ellas es de gran importancia el control de las condiciones ambientales, los objetos atacados por cloruros deberían de ser expuestos o almacenados bajo microclimas estables en los que la humedad relativa y los contaminantes se mantengan bajo niveles mínimos. Sin embargo, en muchas ocasiones las piezas se encuentran expuestas o almacenadas sin ninguna medida de control para el medio ambiente. Aún hoy, muchos museos en Europa y en el extranjero no tienen políticas para adoptar tales planes de conservación y mantenimiento eficaces para sus edificios y colecciones⁴¹.

Para objetos de cobre y aleaciones con signos de corrosión activa, es conveniente mantener niveles por debajo del 35% de HR⁴². Por encima de este nivel, el fenómeno del “cáncer del bronce” se reactiva fácilmente. Lamentablemente, muchos museos no ofrecen un entorno controlado en términos de mantenimiento de la humedad relativa y la temperatura a valores estándar con fluctuaciones mínimas. Cuando el control ambiental es inexistente, estas instituciones mantienen unas condiciones de HR por encima del 40%.

La inspección permanente en los espacios museísticos también es una medida necesaria. La intensidad de la evaluación en espacios museísticos depende en gran medida de la adecuación de los edificios donde los objetos son almacenados o expuestos, cuyas condiciones no siempre son las óptimas. En aquellos edificios situados cerca del mar donde los aerosoles de sal son abundantes en la atmósfera, es donde más necesarias son las medidas de control

⁴⁰ LEYGRAF, C., et al. *Op. Cit.*

⁴¹ ARGYROPOULOS, V. BOYATZIS, S- GIANNOULAKI, M. 2013. *The role of standards in conservation method for metals in cultural heritage. Corrosion and Conservation of cultural Heritage Metallic Artefacts*. nº 65. Reino Unido.

⁴² LEYGRAF, C., et al. *Op. Cit.*

medioambiental y mantenimiento constante de las colecciones⁴³. Con una humedad relativa superior al 60%, junto a deposición de iones cloruro en la superficie metálica, hay altas posibilidades de iniciarse la corrosión electroquímica incluso en piezas que hasta entonces se consideraban sanas.

Aun con el control medioambiental, se hace necesario el apoyo con uso de recubrimientos inhibidores y protectores para reducir la degradación de los objetos metálicos patrimoniales. Adquieren además, mayor importancia, cuando las medidas de control ambiental son deficientes o inexistentes, y nos encontramos ante la problemática de la corrosión activa.

3.4. LA INHIBICIÓN COMO MÉTODO PREVENTIVO

Los inhibidores son sustancias químicas que, aplicadas sobre la superficie metálica, tienen por objeto estabilizar la misma durante un periodo de tiempo sin alterar los productos de corrosión⁴⁴. La aplicación de estos productos es considerado una medida de prevención frente a la corrosión, ya que tienen la función de ralentizar los procesos de corrosión, durante un periodo corto/medio de tiempo según la eficacia del producto y también dependiendo de las condiciones ambientales. Sin embargo, la protección de estas piezas no debe ser encomendada a la eficacia del tratamiento inhibidor de forma aislada, ya que ésta depende en gran medida de la combinación con otros tratamientos: la limpieza de los iones cloruro, el control medioambiental, el uso de protección, etc.

Entre las características deseadas para un buen inhibidor, se busca la mínima interacción, con poco o ningún cambio en el aspecto del objeto; eficacia con gran durabilidad y estabilidad, ser lo más reversible posible, baja toxicidad y ecológico, y fácil mantenimiento. El mantenimiento e inspección continua del estado de los inhibidores en la superficie metálica son necesarios, ya que, en caso de no ser mantenidas a lo largo del tiempo, las capas podrían fallar o causar mayores daños⁴⁵. Además, con el paso del tiempo la capa se vuelve menos reversible.

Entre las funciones que ha de tener un inhibidor aplicado sobre una superficie metálica son: ralentizar el flujo de electrones entre las áreas anódicas y catódicas del metal, formar una

⁴³ Ibíd.

⁴⁴ BALBO, A [et al.]. Effectiveness of corrosion inhibitor films for the conservation of bronzes and gilded bronzes, *Corrosion in Science* nº 59, (2012), pp. 204-212,

⁴⁵ SEASE, C. 1978. *Benzotriazole: a review for conservators*. *Studies in Conservation*, 23.EEUU. ISSN: 0039-3630.

prevención física, hidrófoba para la humedad, de modo que ésta no entre en contacto directamente con el metal y se forme el electrolito; y por último, regular el valor de pH del electrolito⁴⁶. La acción de los inhibidores actúa sobre los mecanismos de reducción anódica, catódica o en ambas reacciones al mismo tiempo. Atendiendo a esta clasificación, los tipos de inhibidores se diferencian en inhibidores catódicos (actúan sobre la zona catódica), inhibidores anódicos (actúan sobre la zona anódica) o del tipo mixto (actúan sobre la zona catódica y anódica)⁴⁷.

Los inhibidores actúan formando una capa de protección por combinación química, y actualmente se recomienda una mezcla conjunta. Además, se suelen utilizar en combinación con otro tipo de recubrimientos protectores, normalmente resinas acrílicas y/o ceras microcristalinas que aumentan la protección frente al medio agresivo⁴⁸.

La investigación sobre los inhibidores de la corrosión sobre patrimonio metálico parte de sus aplicaciones sobre la industria. Los más estudiados han sido el benzotriazol (BTA) y el 5-amino-2-mercapto-1,2,4-tiadiazol (AMT). Dugdale y Cotton (1963) fueron pioneros en su investigación y aplicación al trabajo, en 1963 cuando se propuso su uso para el tratamiento del llamado “cáncer del bronce”⁴⁹. Esta investigación fue la primera en demostrar que el BTA forma un complejo polimérico con el cobre que actúa como una barrera hacia la corrosión y que a su vez, el film que se forma es muy fino y resistente químicamente. También expuso que el BTA protegía al cobre de ambientes acuosos y gaseosos contaminados con dióxido de azufre, sulfuro de hidrogeno y niebla salina.

El BTA funciona al adsorberse químicamente sobre la superficie del metal, desplazando al agua, y formando diferentes complejos con el Cobre (I y II). Los estudios sobre su composición, estructura y orientación de la capa adsorbida no alcanzan unos resultados completos, y aún hoy día, los complejos de cobre y BTA no se comprenden completamente⁵⁰.

⁴⁶ DIAZ MARTINEZ, S. 2011. *Técnicas metodológicas aplicadas a la conservación-restauración del patrimonio metálico*. Madrid: Ed. Secretaria general técnica, nipo: 551-11-041-1.

⁴⁷ CANO, E., [et al]. 2011. *Corrosión y protección de metales para la construcción y el patrimonio cultural*, España: Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM)- CSIC.,

⁴⁸ *Ibíd.*

⁴⁹ DUGDALE, I. COTTON, J. B. 1963. *An electrochemical investigation on the prevention of staining of copper by benzotriazole*. *Corrosion Science* **3**, 2.

⁵⁰ CANO, E., [et al]. 2003. Copper corrosion inhibition by triphenylmethane derivatives in sulphuric acid media. *Corrosion Science*, **45**.

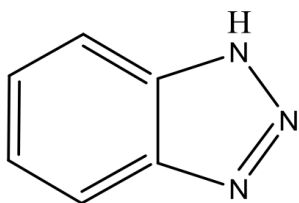


Figura 4. Estructura molecular del benzotriazol.
Fuente: Wuang, J. (2013)

En 1978 se realizó una investigación sobre la utilización del BTA en los objetos de cobre y sus aleaciones⁵¹, dando como resultado una gran popularidad en cuanto a su empleo. Sin embargo, poco después de popularizarse el uso del BTA, se alertó de su toxicidad, riesgos ambientales y sanitarios, habiendo algunos autores que afirman ser cancerígeno para las personas. Aunque estudios toxicológicos recientes desmienten estas afirmaciones, demostrando que el BTA tiene baja toxicidad, abundan los estudios en la búsqueda de alternativas seguras.

En este sentido, múltiples investigaciones se han realizado para testar la efectividad de diferentes alternativas al BTA, *Dugdale* y *Cotton* estudiaron triazoles, indazol, bencimidazol, indos y metilo benzotriazol⁵². *Garnokar et al.* (1988) propusieron el uso del 5-amino-2-mercapto-1,3,4 tiadiazol (AMT) como agente complejante capaz de eliminar el cloruro de la corrosión del bronce, ya que forma una capa polimérica en superficie capaz de inhibir el proceso de corrosión⁵³. *Faltermeier, et al.* (1999), investigaron con variantes a base de azufre y nitrógeno, BTA y AMT, y 2 aminopirimidina⁵⁴. *Balbo, A. et al.* (2012) probaron algunos derivados de tiazol y de imidazol y 3-mecaptopropil-trimetoxisilano como alternativas al BTA para bronce fundido expuesto a lluvia ácida, estos fueron probados en una solución concentrada de NaCl al 3,5% en peso, sin embargo, los mejores resultados se obtuvieron en la utilización de AMT⁵⁵.

Sin embargo, en la mayoría de los estudios, el BTA casi siempre resultaba ser el más efectivo, con los inconvenientes de ser menos eficaz en bronce que en cobre, y no ser capaz de formar complejos con el metal en ambientes de pH bajo⁵⁶. Distintos estudios han enfocado el

⁵¹ SEASE, C. Op. Cit.

⁵² DUGDALE, I. COTTON, J B. Op. Cit.

⁵³ GARNOKAR, M. C. PANDIT, V. GAYATHRI, P. SREENIVASA, T. A. 1988. *A novel method for conservation of copper-based artifacts. Studies in Conservation*, **33**. EEUU.

⁵⁴ FALTERMEIER, R. B. 1999. *A corrosion inhibitor test for copper-based artifacts. Studies in Conservation*, **44**. EEUU.

⁵⁵ BALBO, A [et al.]. 2012. Effectiveness of corrosion inhibitor films for the conservation of bronzes and gilded bronzes, *Corrosion in Science* nº **59**, pp. 204-212,

⁵⁶ *Ibíd.*

aprovechamiento de los efectos sinérgicos de diferentes inhibidores. *Golfomitsou et al.* (2004) llevaron a cabo una investigación sobre este tema, evaluando la eficiencia y los mecanismos de la combinación del BTA con AMT. Observó que con la combinación de AMT a 0,01 M y de BTA a 0,1 M en agua destilada se aumentaba la eficacia del tratamiento, con la ventaja adicional de requerir menos cantidad de inhibidor⁵⁷.

El AMT, a diferencia del BTA, hace complejos bajo ambientes de pH bajo. Además, el AMT puede funcionar tanto como inhibidor como agente en la limpieza (decloruración). La principal razón de las aplicaciones limitadas del AMT han sido las preocupaciones relacionadas con el potencial de acción de limpieza de este inhibidor; ya que en algunos casos, la retención de pátinas superficiales es preferible en ciertos casos como información del lugar de enterramiento. Por otro lado, estudios afirman que el AMT oscurece la superficie y tiene menor efectividad que el BTA⁵⁸.

La acción inhibidora del AMT sobre el bronce consiste en la formación de complejos poliméricos insolubles con el cobre I y II de la aleación y sus productos de corrosión en superficie. Según *Varvara, S et al* (2012), la acción anticorrosiva del AMT se ve potenciada por pH más ácidos. En su estudio además, propone el uso de los tiadiazoles frente al BTA por mejorar sus efectos protectivos durante el tiempo bajo a ambientes ácidos, a diferencia del BTA, que pierde sus propiedades inhibidoras⁵⁹.

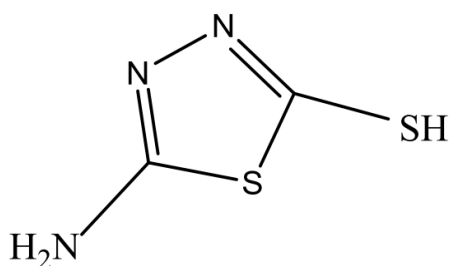


Figura 5 Estructura molecular del AMT.
Fuente: Wuang, J. (2013)

⁵⁷ GOLFOMITSOU, S. MERKEL, J. F. 2004. *Synergistic effects of corrosion inhibitors for copper and copper alloy archaeological artefacts*. Metal 04 Proceedings of the Interim Meeting of the ICOMCC Metal WG. Australia.

⁵⁸ FALTERMEIER, R. B. Op. Cit.

⁵⁹ Varvara, S. [et al]. 2013. Thiadiazole derivatives as inhibitors for acidic mediacorrosion of artificially patinated bronze. *Materials and Corrosion* , **65**, No. 12, pp. 1202-1213

Sus desventajas, sin embargo residen en su bajo pH, lo cual pone en riesgo la disolución de los productos de corrosión que conforman la pátina original del metal, entre ellos óxidos y carbonatos.

El parámetro usado para cualificar la propiedad de inhibición de corrosión es la eficiencia de inhibidor (IE), definida como⁶⁰:

$$IE \% = CR_{abs} - CR_{pre} \times 100$$

Siendo CR_{abs} y CR_{pre} la velocidad de corrosión del metal en ausencia y presencia del inhibidor respectivamente. Las tasas de corrosión se obtienen de diferentes formas, las más comúnmente usadas son las técnicas gravimétricas y electroquímicas.

Actualmente, las investigaciones activas de nuevas líneas están relacionadas con los inhibidores no tóxicos y los inhibidores verdes, extraídos a través de extractos de plantas naturales y que son biodegradables. Gran importancia han tomado la aplicación de ácidos carboxílicos lineales saturados y sus sales de sodio. Los inhibidores a base de carboxilato sódico y soluciones carboxilatadas están siendo desarrolladas por el Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) para hierro, cobre y sus aleaciones⁶¹.

En la actualidad, los inhibidores más extendidos son los de base acuosa. Entre estos, los más utilizados para el cobre y sus aleaciones, son el benzotriazol (BTA) y sus derivados. Generalmente se utilizan en soluciones hidroalcohólicas, o en etanol, bajo concentraciones no superiores al 3%⁶².

En cuanto a los métodos de aplicación de los productos inhibidores pueden producir diferente efectos en la superficie protegida. Hay algunos estudios que confirman que se obtienen mejores resultados aplicando el inhibidor por cepillado que mediante baño de inhibición⁶³. En el marco del proyecto europeo PROMET (2004), a través de una encuesta entre los conservadores y restauradores de la zona mediterránea para determinar qué tipo de recubrimientos eran empleados en sus tratamientos sobre objetos de cobre, hierro y aleaciones de plata; se obtuvo como resultado que, para objetos de bronce, una amplia

⁶⁰ CANO, E., [et al]. 2011. *Corrosión y protección de metales para la construcción y el patrimonio cultural*, España: Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM)- CSIC.,

⁶¹ ARGYROPOULOS, Vasilike et al. Op. Cit.

⁶² DIAZ MARTINEZ, S. Op. Cit.

⁶³ KOSEC, T. [et al]. 2010. *Investigation of the corrosion protection of chemically and electrochemically formed patinas on recent bronze*. *Electrochimica Acta*, **56**, 2. Suiza.

mayoría empleaban disoluciones de etanol con BTA aplicado mediante cepillado, inmersión o pulverización⁶⁴.

Por otro lado, están siendo investigados ampliamente los inhibidores basados en hidratos de carbono, debido a sus enormes grupos funcionales y a su capacidad para formar complejos con iones metálicos en superficie. Entre ellos se incluyen la pectina, quitosano o chitosán, carragenina, dextrina y ciclodextrina, y alginatos.

3.5. EL EMPLEO DE PELÍCULAS PROTECTORAS SOBRE BRONCE ARQUEOLÓGICO

Los polímeros sintéticos empleados para la protección de objetos de cobre y sus aleaciones frente a la corrosión son muy variados y se pueden clasificar en termoestables y termoplásticos. La práctica común es la aplicación de una resina acrílica sobre la que se aplica una película de cera microcristalina, para proteger a la resina de la radiación UV.

Las propiedades protectoras frente a la corrosión de estas resinas y ceras residen en su capacidad de formar una película hidrófoba en la superficie del metal, de modo que lo aísla de las variaciones de HR del entorno. Otras capacidades que se buscan de una resina protectora es su durabilidad frente a las condiciones adversas de humedad, Tª y exposición a los UV; una mínima alteración de la superficie original del objeto metálico, y por último, su capacidad de ser retirada con facilidad cuando sus funciones y aspecto se vean deterioradas por el tiempo (reversibilidad).

Las resinas metacrílicas más comunes son las de la gama comercial Paraloid®. Y de entre ellas, sin duda la más popular es el Paraloid® B-72.

El Paraloid B-72 es un copolímero de metil-metacrilato y etilacrilato. El ICI (Imperial Chemical Industries), fue el primero en introducir el metilmetacrilato en 1930, con el nombre de Perspex y fue comercializado posteriormente por la empresa Rohm and Haas. Sería en 1978 cuando adquiriera la composición actual de 70% de etil-metacrilato y un 30% metilacrilato. Entre sus ventajas, el Paraloid® B-72 es el más estable de los metacrilatos, presenta buena elasticidad, y resistencia a la oxidación, a la luz, a la hidrólisis y al calor moderado. Es bastante transparente, de buena resistencia mecánica y reversibilidad. Entre sus inconvenientes, común en otras

⁶⁴ ARGYROPOULOS, Vasilike et al. Op. Cit.

resinas sintéticas, está su tendencia a desarrollar efectos estáticos; no son conductoras de electricidad y tienden a acumular polvo⁶⁵.

Otra resina comúnmente empleada en la protección de objetos metálicos es el Paraloid®B-44. Este es un copolímero de Metil-metacrilato, y etilacrilato. Al formar película el Paraloid®B-44 es más duro que el B-72 y más viscoso en estado fluido. A lo largo del tiempo el Paraloid®B-44 forma una película flexible que amarillea y se hace menos reversible bajo la exposición prolongada a radiación UV. Sin embargo, recientes estudios han presentado al Paraloid®B-44 como el más apropiado para la conservación de los metales en ambientes interiores⁶⁶.

Debido a la desventaja de esta resina frente a la radiación UV, se formuló un producto comercialmente conocido como Inctalac®, el cual en su formulación presenta también la adición de benzotriazol, que actúa como filtro frente a las radiaciones. Sin embargo, el Inctalac es altamente irreversible, y experimenta variaciones cromáticas e inestabilidad a los factores medioambientales. Por ello, se desaconseja su empleo sobre todo para objetos sin un estricto control de mantenimiento y medioambiental⁶⁷.

A través de un estudio realizado por el Instituto de Patrimonio Histórico Español en 2008, se compararon los distintos polímeros acrílicos más empleados. Se concluyó que el más adecuado para la mayoría de tratamientos era el Paraloid®B-72⁶⁸.

Bajo el ámbito del proyecto europeo PROMET, Argyropoulos, V., et al. (2007) realizaron una encuesta a los museos de la cuenca mediterránea y Europa, en la que se preguntaba el producto empleado como protección para sus piezas metálicas de aleación de cobre, recolectando un total de 54 respuestas. Las estadísticas de este estudio ofrecieron la

⁶⁵ Información obtenida de la web Geiic Grupo Español de Conservación, Fichas Técnicas [Recurso en línea], disponible en: http://ns2.pezred.net/index.php?option=com_fichast&Itemid=83&tasko=viewo&task=view2&id=66 [consulta 24/06/2017]

⁶⁶ DIAZ MARTINEZ, S. Op. Cit.

⁶⁷ SHASHOUA, Yvonne et al., Protection of iron and steel in large outdoor industrial heritage objects. En: Nordic Association of Conservators Conference 2009: "Incredible Industry NKF - Preserving the evidence of industrial society (18ª : 2009, Museo Nacional de Dinamarca, Copenhague) 15 p.

⁶⁸ GONZÁLEZ, E y LEAL, J. 2008. Comportamiento de consolidantes de metales sometidos a envejecimiento acelerado. Bienes Culturales, *Revista del Instituto de Patrimonio Histórico Español* 8, pp. 223-231.

conclusión de que la película protectora más popular entre los museos, tanto europeos como mediterráneos, era el Paraloid® B-72⁶⁹.

En los últimos años se ido investigando en la protección del patrimonio metálico mediante la aplicación de nanocompuestos simples y mejorados⁷⁰. Los derivados de Sol-gel son muy prometedores, al ser capaces de obtenerse con ellos recubrimientos muy finos, hidrófobos, estables químicamente, y ofrecer mayor resistencia a la corrosión sobre sustratos metálicos. *Griguceviciene, A., et al* (2016), testaron alternativas de derivados de sol-gel basados en sílice y silicato de metilo modificados sobre bronce y latón, demostrando cualidades sumamente hidrófobas, y gran resistencia fotoquímica⁷¹.

3.6 SISTEMAS DE SIMULACIÓN DE LA CORROSIÓN POR CLORUROS Y TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA SU EVALUACIÓN

En las investigaciones donde se estudian la evolución de la corrosión y los efectos preventivos sobre metales arqueológicos, se requieren de muestras metálicas sobre las que efectuar la experimentación. Una solución podría ser testar sobre piezas arqueológicas originales de poca relevancia. Sin embargo, no siempre las hay disponibles, además de tener el inconveniente de poder difícilmente proporcionar repetitividad en las muestras. Los artefactos de bronce, al proceder de distintos ambientes de enterramiento, se componen de una gran variedad de productos de corrosión y proporciones de los mismos, Aun en artefactos del mismo lugar, forma y época, éstos pueden presentar un abanico de composiciones (*Masubichi y Nakai* (2003)). Por ello, la evaluación de los tratamientos es extremadamente compleja, haciendo que sea un reto el estudio, debido a las variables y siendo difícil la interpretación.

Otra opción es la de testar sobre muestras de metal corroídas artificialmente. El envejecimiento artificial permite reproducir los fenómenos que se desean estudiar de forma

⁶⁹ ARGYROPOULOS, Vasilike et al. Op. Cit.

⁷⁰ POLYMER-BASED Nanocomposites by Sol-Gel Routes, Applications of. En: Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Elsevier Science Ltd, 2001, p. 7561.

⁷¹ GRIGUCEVICIENE, A.,[et a]. 2016. Application of sol-gel method for the conservation of copper alloys. *Microchemical Journal* 124 () pp. 623-628

aislada, además de proporcionar una gran repetitividad de muestras bajo mismas condiciones. Por último, no suponen la destrucción de piezas originales.

Por el contrario, este método tiene el inconveniente de que los metales contemporáneos usados como probetas no son iguales en tecnología o composición al de los metales antiguos, haciendo que los resultados disten de los originales⁷². Las pátinas de corrosiones artificiales reproducidas distan de las originales, principalmente, por la ausencia de materiales exógenos y la heterogeneidad de los estratos. El grosor de la capa, sin embargo, no es necesariamente un aspecto diferenciador cuando se trata de reproducir una pátina artificial. Según confirman Luc Robbiola, y Richard Portier (2006), la penetración de la corrosión natural para las aleaciones modernas de cobre de menos de dos décadas, es típicamente de entre 10-100 μm , que se desarrolla en un periodo corto de tiempo (varias décadas)⁷³. Esto es para el caso de la pátina de tipo 1, en el caso de la de tipo 2, menos uniforme y deformante, ésta se genera de forma intermitente, según las variantes en cuanto a la agresividad del medio⁷⁴. Con ello, la suposición generalizada de que las pátinas gruesas implican necesariamente objetos recientes es incorrecta.

Tanto el uso de piezas originales como el de las muestras fabricadas artificialmente han sido ampliamente empleadas para evaluar y estudiar los mecanismos de actuación de la corrosión por cloruros y sistemas protectores sobre cobre y sus aleaciones.

Por otra parte, la reproducción artificial de la corrosión es posible mediante varios métodos químicos. Es muy empleado el uso de la inmersión en cloruro de amonio, NH_4Cl , el cual a su vez es utilizado en la patinación artificial de esculturas de bronce. Normalmente este producto es aplicado mediante pincelada al 33% en masa sobre el metal calentado previamente (200-300 °C). Entre los estudios en los que se ha optado por esta solución encontramos los trabajos de K. Marušić et al. (2009), T. Kosecetal (2010) y H. Otmačić Ćurković et al. (2012⁷⁵).

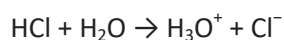
⁷² GOLFOMITSOU, S. MERKEL, J. F. 2007. *Understanding the efficiency of combined inhibitors for the treatment of corroded copper artefacts*. Metal 07 Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metal WG. Holanda.

⁷³ Robbiola, L. y Portier, R. A. Op. Cit.

⁷⁴ LEYGRAF, C., et al. Op.Cit.

⁷⁵ OTMACIĆ, H., [et al]. 2012. An electrochemical impedance study of the corrosion protection of artificially formed patinas on recent bronze. *Electrochimica Acta*, **83**, pp. 28– 39

No menos importancia tienen los trabajos donde se emplea el ácido clorhídrico (HCl) en forma vaporizada. Como es el caso de trabajo de Robert Faltermeier (1992), en el que emplea el HCl primero al 2 M y a continuación al 36% en peso para producir la corrosión en láminas de cobre⁷⁶; otro estudio más reciente es el de G. Di Carlo et al. (2017), que emplea el HCl 5% en peso⁷⁷. El ácido en disolución acuosa, libera el ion cloruro Cl⁻, en forma de gas accede al metal suspendido, y comienza la reacción corrosiva.



Otra opción también es el empleo de cloruro de cobre (II), CuCl₂ 1 M, normalmente por inmersión y posterior exposición en húmedo, en el mismo estudio G. Di Carlo et al. (2017) utilizó este producto. El cloruro de cobre (II) también se emplea para testar la resistencia de un metal a la corrosión, y se recoge su uso en la norma española de Ensayos de niebla salina, Ensayos de corrosión en atmósferas artificiales., (UNE-EN ISO 9227:2012)⁷⁸, para el ensayo concreto de niebla cuproacética (CASS).

Durante los últimos años, numerosas técnicas analíticas han sido utilizadas para la caracterización de los productos de corrosión del bronce arqueológico atacado por cloruros, o muestras corroídas artificialmente, con objeto de definir estrategias de conservación y mejorar los procedimientos de restauración. Entre las técnicas utilizadas para tal fin encontramos la radiología convencional, la microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), Fluorescencia de Rayos X (FRX), Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS), la Difracción de Rayos X (DRX) y técnicas IBA (ion beam analysis), Espectroscopía Raman, Espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS), etc. Normalmente, estas técnicas se emplean de forma combinada y complementaria, entre dos o más técnicas⁷⁹, para obtener la máxima información del material a estudiar. Hoy en día, adquiere especial relevancia la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), una técnica muy útil para evaluar la eficacia protectora de recubrimientos e inhibidores, aunque en el ámbito del patrimonio cultural está menos

⁷⁶ FALTERMEIER, R. B. 1999. *A corrosion inhibitor test for copper-based artifacts*. *Studies in Conservation*, **44**. EEUU.

⁷⁷ CARLO, G. [et al]. 2017, Artificial patina formation onto copper-based alloys: Chloride and sulphate induced corrosion processes, *Appl. Surf. Sci.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.080>

⁷⁸ UNE-EN ISO 9227:2012 Ensayos de corrosión en atmósferas artificiales. Ensayos de niebla salina

⁷⁹ BARRIO MARTÍN, J. "LA CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DE LOS METALES ARQUEOLÓGICOS" en PROPUESTAS METODOLÓGICAS Y ARQUEOMETRÍA CONSERVATION AND RESTORATION OF ARCHAEOLOGICAL METALS: METHODOLOGICAL PROPOSALS AND ARCHAEOMETRY

generalizada y es más reciente⁸⁰. También es de gran importancia la técnica de Voltamperometría de micropartículas (VMP), muy adecuado para análisis arqueométricos, caracterización del metal base, de productos de corrosión, mapeo, autenticación y datación de objetos, etc., al ser además poco invasivo⁸¹.

⁸⁰ CANO, E., LAFUENTE, D., BASTIDAS, D.M. 2010. Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: a review . *Solid State Electrochem* **14**, pp. 381–391

⁸¹ COLLETI, F., [et al]. 2017. Archaeometric analysis of Roman bronze coins from the Magna Mater temple using solid-state voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. *Analytica Chimica, Acta* **955**, pp. 36-47

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. MATERIALES Y REACTIVOS

4.1.1. MATERIAL METÁLICO

El metal utilizado es un bronce comercial, CuSn6, de designación CW452K. Se trata de una aleación binaria de cobre y estaño de alrededor del 6% de estaño y el resto de cobre. Esta es una aleación representativa de buena parte del patrimonio arqueológico metálico y de la historia de la metalurgia durante la Edad de los Metales y la Edad Antigua.

El material ha sido producido por colada y proporcionado por la empresa alemana Metall Ehrnsberger. La aleación presenta bajas impurezas, en especial de los elementos de hierro, plomo y zinc (máx. 0.2%), siendo las más altas las de fósforo (0.01-0.4%). La composición química del metal se representa en la siguiente tabla:

Tabla 1. Composición química del bronce CuSn6. Información obtenida de la empresa Wuxi Taixie Metal Co. Ltd⁸².

Designación del material		Composición química en % (m/m)									Densidad g/cm ³
Simbólica	Numérica	Elemento	Cu	Fe	Ni	P	Pb	Sn	Zn	Total otros	aprox.
CuSn6	CW452K	mín.	Resto	-	-	0,01	-	5,5	-	-	8,83
		Máx.	Resto	0,1	0,2	0,4	0,02	7,0	0,2	0,2	

Algunas de sus propiedades físicas se muestran en la tabla 2:

Tabla 2. Propiedades físicas del bronce CuSn6. Información obtenida de la empresa Wuxi Taixie Metal Co. Ltd.⁸³

CuSn6 (CW452K)			
Densidad g/cm ³	8.83	Coefficiente de dilatación 10 ⁻⁶ /°C	18
Conductividad eléctrica (20-25 °C) x10 ⁶ S/m	7,4	Conductividad térmica W/(m.K)	66.8

El metal obtenido se presenta en forma laminada, con un grosor de 1mm y dimensiones de 300x300 mm.

⁸² Información extraída de Made-in-China.com. [Recurso en línea] disponible en: http://es.made-in-china.com/co_taixie/product_Copper-Alloy-Cw452k-C51900-C5191-Bronze-Strip_rsnusuiyg.html [consulta 27/06/2017]

⁸³ Ibíd

4.1.2. PRODUCTOS DE INHIBICIÓN

Los inhibidores empleados en el experimental han sido el benzotriazol (BTA) (CAS es 95-14-7) y el AMT (CAS es 2349-67-9). Estos 2 productos han sido los más utilizados actualmente en el ámbito de la conservación y restauración del patrimonio metálico, para objetos de cobre y sus aleaciones. Ambos productos han sido suministrados por las casa comercial CTS[®].

4.1.3. RESINAS DE PROTECCIÓN

Las recubriciones protectoras empleadas son también las más utilizadas en los museos para la protección de sus piezas metálicas. Estos son el Paraloid[®] B-72, Paraloid[®] B-44. Ambos productos han sido suministrados por las casa comercial CTS[®].

4.2. INSTRUMENTACIÓN

-Microscopio estereoscópico marca Leica, modelo S8APO, con cámara digital MC170HD.

-Cámara digital Nikon D-5100 con objetivos AF-S NIKKOR 18-55mm, y AF-S DX VR Micro 1:1 NIKKOR 40mm.

-Microscopio electrónico de barrido (SEM-EDX) Jeol JSM 6300 operado con software INKA. El microanálisis cuntitativo se realizó mediante el método ZAF para la corrección de los efectos interelementales. Las condiciones de trabajo fueron 20 kV de voltaje, $2 \cdot 10^{-9}$ A de corriente de haz y una distancia de 15 mm. Las muestras fueron sombreadas previamente con carbón grafito para eliminar los efectos de carga.

4.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.3.1. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS

Previamente a la confección de las probetas, la superficie de la plancha metálica fue lijada mediante lija al agua de grano 400, para obtener una superficie rugosa y erosionada que permita mayor interacción con los agentes corrosivos y mayor penetración de la corrosión.

Una vez lijada, a partir de la plancha fueron extraídas 100 placas de medidas 30x30 mm, mediante corte con una cizalla electromecánica modelo RGM1303 de la marca Durma (Figura 7). El tamaño y grosor de las placas se obtuvieron según las recomendaciones de la Norma

española UNE-EN ISO 8565:2011⁸⁴, 1 mm de grosor, y 30 mm cada lado, como puede observarse en la (Figura 7).

Una vez cortadas, se realizaron pequeñas perforaciones de alrededor de 4mm mediante una herramienta rotativa Dremel con punta de broca, incidiendo sobre la parte superior de las placas. De este modo se pudo obtener un punto de sujeción de las muestras mediante cableado, necesario para ser suspendidas mediante cables durante el ensayo de envejecimiento acelerado de la corrosión.



Figura 6. Corte de la plancha metálica mediante cizalla electromecánica. Autoría propia.



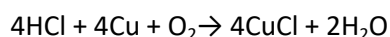
Figura 7. Probeta de bronce de referencia. Autoría propia.

4.3.2. ENVEJECIMIENTO ARTIFICIAL ACELERADO POR CORROSIÓN

Mediante este ensayo se ha pretendido simular los productos de corrosión generados sobre un bronce arqueológico clorurado. Concretamente, y de manera exclusiva, aquellos productos formados a partir del proceso denominado como “cáncer del bronce”. De esta forma, se pretende eliminar las variables provenientes de otros productos de corrosión de distinta naturaleza, los cuales, si bien son habituales en la mayoría de los casos de bronce antiguos, su presencia en las probetas puede ser obstáculo en la observación precisa del estudio.

Para el ensayo de corrosión artificial por cloruros, se ha propuesto el uso de ácido clorhídrico, HCl 37% en peso; como solución química corrosiva sobre las probetas a emplear. Esta decisión se fundamenta en la fórmula química de la corrosión natural del bronce arqueológico atacado en ambientes salinos:

⁸⁴ UNE-EN ISO 8565:2011: Metales y aleaciones. Ensayos de corrosión atmosféricas. Requisitos generales



Pese a que el ácido clorhídrico no se suele encontrar de forma natural alrededor del objeto enterrado, este en disolución acuosa es capaz de liberar iones cloruro Cl^- . Al llegar al metal recubierto por una película de agua en superficie, provoca la reacción del anión cloro con el catión Cu^+ , produciéndose el cristal conocido como nantoquita, CuCl , desencadenador de la enfermedad del bronce⁸⁵.

Basándose en este proceso, varios trabajos en el ámbito de la conservación de metales han empleado el ácido clorhídrico para generar corrosión artificial por cloruros. Entre ellos se encuentra el trabajo de Cándida Bermejo y Alma M^a Barberena presentado en las Actas del II Congreso de Conservación y Restauración del Patrimonio Metálico en Segovia en el año 2015⁸⁶; y más recientemente, el trabajo de *G. Di Carlo et al.* (2017), que próximamente será presentado por la revista *Applied Surface Science*⁸⁷.

Teniendo como objetivo la simulación de los productos de corrosión por cloruros propios de un bronce arqueológico, y de este modo optimizar el protocolo de su obtención, se planteó la previa realización de pruebas sobre pequeñas muestras sobrantes de la plancha de aleación.

En primer lugar, se testó el nivel de corrosión obtenido con la sumersión de las muestras en HCl , frente al obtenido con exposición a ambiente saturado de la evaporación de HCl .

Las muestras se introdujeron en placas petri, con la mitad del volumen colmado de HCl al 37%, y mientras unas eran sumergidas, otras permanecían emergidas sobre un soporte flotante de plástico. Se dejó envejecer durante 2 semanas.

Los mejores resultados fueron los obtenidos con la exposición en ambiente saturado. A continuación, se dispuso a testar el efecto que se obtuvo al sumergir las muestras en agua durante una semana tras la exposición al ambiente corrosivo.

Esto tenía como objeto el desarrollo de una pátina de corrosión de cuprita, habitual en bronce arqueológicos en ambientes salinos., La idea está fundamentada según la premisa de *J. Wang et al.* (2006), por la cual la cuprita (CuO_2) se desarrollaría a partir de la nantoquita (CuCl) bajo unas condiciones anóxicas junto a la presencia de humedad.

⁸⁵ LEYGRAF, C., [et al]. Op. Lit.

⁸⁶ BARRIO MARTÍN, J., Y CANO DÍAZ, E. 2015. Actas del II Congreso de Conservación y Restauración del Patrimonio Metálico. MetalEspaña 2015. Segovia, Real Casa de la Moneda.

⁸⁷ DI CARLO, G. et al., Op. Cit.

Tras una semana sumergida en agua, se obtuvieron resultados satisfactorios, confirmando la teoría de Wang y se estableció un método a emplear en las probetas.

Tras acabar con las pruebas, se dispuso el envejecimiento artificialmente de las probetas.

Para ello se utilizó un recipiente de vidrio rectangular de 2,5 l de volumen para contener las probetas colgantes mediante un sistema de cableado con 3 hilos de nylon de 1mm de grosor, de forma longitudinal, los cuales atravesaban los orificios de las probetas, y estos permanecían separados alrededor de 0,5 cm unos de otros (Figuras 8 y 9).

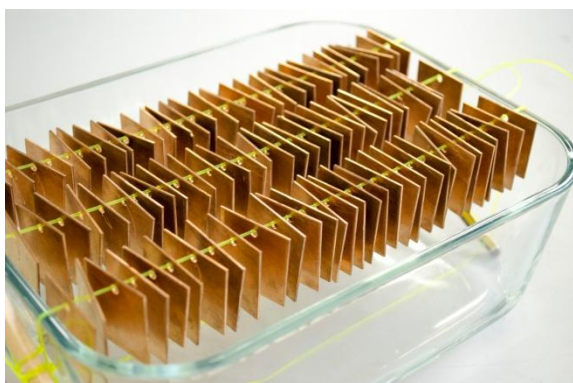


Figura 8. Mecanismo de suspensión de las probetas para el ensayo de envejecimiento por corrosión. Autoría propia



Figura 9. Mecanismo de suspensión de las probetas para el ensayo de envejecimiento por corrosión. Vista en planta. Autoría propia

Se introdujeron en el recipiente 400 mL de ácido clorhídrico al 10% en peso, y este fue cerrado con su respectiva tapa, y lo más herméticamente posible, mediante el sellado con masilla adhesiva y precintado con cinta adhesiva de las posibles aperturas que pudiera haber.

Las probetas fueron expuestas al ambiente corrosivo generado durante 31 días. Tras lo cual, se vació la solución ácida del recipiente y se rellenó con agua, de manera que las probetas anteriormente suspendidas se encontrasen sumergidas en agua. En estas condiciones permanecieron durante 13 días. Tras ello, se extrajeron y se secaron en una estufa de aire caliente a una temperatura progresiva de 22-80 °C durante 30 minutos por cada cara de las probetas. La estufa empleada es una estufa de secado y esterilización “Dry-Big” de voltaje trifásico de la marca J.P Selecta (Figuras 10 y 11).

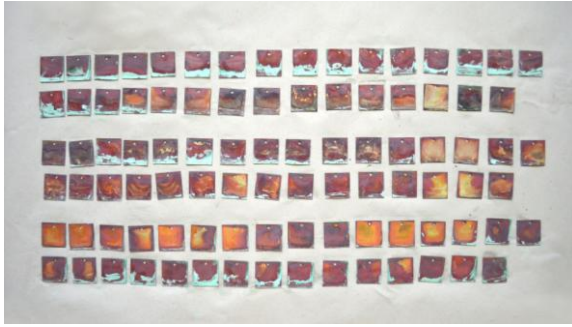


Figura 10. Probetas tras el envejecimiento por corrosión.
Autoría propia



Figura 11. Introducción de las probetas en la estufa.
Autoría propia

4.3.3. TRATAMIENTOS DE RECUBRICIÓN

Tras el envejecimiento corrosivo, las probetas fueron sigladas. A continuación se tomaron un total de 27 probetas para recibir los recubrimientos de inhibición. Para cada inhibidor se escogieron 3 proporciones distintas al igual que para la combinación de ambos inhibidores AMT+BTA; todas en soluciones hidroalcolicas al 50%. A su vez, cada proporción tenía una repetividad de x3, lo que hace un total de 27 probetas. (tabla 3)

Para el inhibidor AMT, se utilizaron proporciones al 1%, 2% y 3%, las probetas que reciben este tratamiento van sigladas con una "A" seguida de la numeración 1-3 referida a la proporción.

Para el inhibidor BTA, también se utilizaron proporciones al 1, 2 y 3%. Las probetas con este tratamiento comienzan su siglado con una "B".

La combinación de AMT + BTA sigue las siguientes proporciones: 1%:3%; 2%:3%; y 1%:2%, siendo siempre la proporción de AMT menor a la del BTA, debido al uso extendido de proporciones más bajas para AMT en los tratamientos de inhibición.

Previamente a la aplicación de las recubriciones, se limpió el reverso de las probetas con acetona para quitar los productos de corrosión más pulverulentos, mientras que en el anverso estos productos se conservaron, ofreciendo de este modo las 2 variantes.

Los inhibidores fueron aplicados mediante pincel, sobre la mitad izquierda del anverso y mitad derecha del reverso de cada probeta (Figura 12). Esto tiene como objeto poder hacer una comparación más directa en una misma probeta, ante la heterogeneidad de los productos de corrosión.

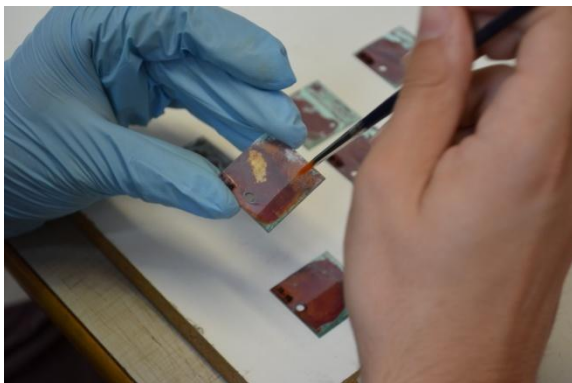


Figura 12. Aplicación de los inhibidores mediante pincel. Autoría propia

Para el test de recubrimientos protectores, o segunda protección, se tomaron un total de 12 probetas. Tanto para el Paraloid®B-72 como para el Paraloid®B-44 se emplearon proporciones del 3 y 6% en acetona, y cada proporción con una repetitividad de x3, dando un total de 12 probetas (Tabla 3).

Previamente, fue limpiado el reverso de las placas con acetona, y se les aplicó un recubrimiento inhibidor, de la misma manera que para las del test de inhibición. Sobre la superficie inhibida se aplicaron las distintas resinas. La solución escogida como inhibidor para estas probetas fue la combinación de AMT al 1%+BTA al 3%, siendo esta una solución estándar, por ser la más extendida actualmente en la conservación de piezas arqueológicas de cobre y sus aleaciones.

De igual forma fueron aplicadas las resinas a pincel sobre la mitad de la probeta, permitiendo una comparación más fiel.

4.3.4. ENSAYO DE ENVEJECIMIENTO POR HUMEDAD

Una vez fueron aplicados los distintos recubrimientos sobre las probetas, estas estaban en condiciones adecuadas para ser expuestas al ensayo de envejecimiento por humedad.

Con este ensayo se pretende poner a prueba el efecto protector e inhibidor de las recubriciones aplicadas sobre las probetas de metal, en ambientes de humedad relativa alta. Mediante un seguimiento en el que se observa la proliferación de los cloruros, de coloración verde-azulada, sobre la superficie del metal.

El envejecimiento ha consistido en la exposición a 3 ciclos de HR de 50, 65 y 85% respectivamente, y con aclimatación a cada uno de estos ambientes de al menos 24 h, siguiendo la Norma UNE_EN ISO 9142:2003⁸⁸.

El ensayo se ha realizado con una cámara de humedad con estructura de metacrilato de dimensiones 31 x 31 x 31 cm.

Para reproducir los ambientes de humedad se emplearon distintas sales, por un lado, nitrato de sodio extra puro, y por otro el carbonato de sodio extra puro; ambos del laboratorio Guinama.

Las probetas fueron introducidas en la cámara y colgadas con hilos de nylon de 0,35 mm, estos además sujetos al techo de la cámara mediante una rejilla de plástico y sistema de amarre con hilo de nylon de 1mm de grosor. Las probetas se quedaron suspendidas de modo que permanecían a una altura de alrededor de 15 cm respecto a la base de la cámara (Figura 13).

En el interior de la cámara además, era introducido un termohigrómetro portátil, de forma que se pudieran monitorizar los parámetros de humedad y temperatura durante los periodos de exposición. El aparato empleado ha sido un termohigrómetro digital portátil, ThermoPro Tp-50, con escala de medición de temperaturas entre -50 °C y +70 °C y escala entre 10%HR Y 99%HR con $\pm 1\%$ de precisión de humedad.



Figura 13. Sistema de exposición a envejecimiento mediante cámara de humedad.
Autoría propia

⁸⁸ UNE-EN ISO 9142:2003: Guía para la selección de condiciones de envejecimiento normalizadas de laboratorio para someter a ensayo juntas pegadas.

La exposición de las probetas comenzó con un ciclo de aclimatación a una HR ambiente de alrededor del $50\pm 5\%$ HR (según la Norma UNE) durante una duración de 168 h (1 semana); el siguiente ciclo, a una humedad del $65\pm 5\%$ HR durante otras 168 h, conseguida mediante la incorporación de una sal de nitrato de sodio saturada con agua. Por último, e tercer ciclo consistió en la exposición durante 336 h (2 semanas), a una humedad del $85\pm 5\%$ HR, este último nivel de HR obtenido mediante la incorporación de sal carbonato de sodio saturada. La temperatura, durante toda la duración de los ciclos, mantuvo unos niveles de $26\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, procurando así tener una sola variable, la de HR, según dicta la Norma UNE_EN ISO 9142:2003⁸⁹.

4.3.5. EVALUACIÓN DE LA INHIBICIÓN Y PROTECCIÓN.

4.3.5.1.1. Examen fotográfico

Se realizó un examen fotográfico de las muestras tras cada proceso: ensayos de envejecimiento tratamientos de recubrición, y periodos de exposición a humedad.

4.3.5.1.2. Evaluación bajo Estereomicroscopio Óptico

La observación bajo el microscopio estereoscópico aportó información visual sobre los distintos productos de corrosión generados sobre la superficie metálica de las probetas, así como la película formada por los complejos inhibidor-cobre.

4.3.5.1.3. Evaluación microscópica y análisis químico con SEM-EDX

Se realizó un análisis mediante SEM-EDX, para evaluar la morfología cristalina de los diferentes productos de corrosión y la composición química de estos. De tal forma que se permitiera la identificación de los cristales comparando con las imágenes obtenidas por microscopía óptica y fotografías.

La información microtopográfica y morfológica de los cristales se consiguió a través de las imágenes obtenidas a partir de los electrones secundarios, SE (Secondary Electrons).

Por otro lado, la figura obtenida con electrones retrodispersados, BSE (Back Scattered Electrons), junto a los espectros de RX, ofrecieron información semicuantitativa sobre la composición química de los productos de corrosión. Con ello se pretende caracterizar los

⁸⁹ Ibíd

productos de corrosión y, mediante las imágenes ópticas, establecer una relación directa según el aspecto visual.

El análisis se realizó con una de las probetas más representativas en cuanto a la variedad compositiva de los productos de corrosión. Previamente a la introducción, esta fue sombreada con una película conductora de carbono, para favorecer la conductividad del haz de electrones.

Tabla 3. Descripción de las probetas preparadas.

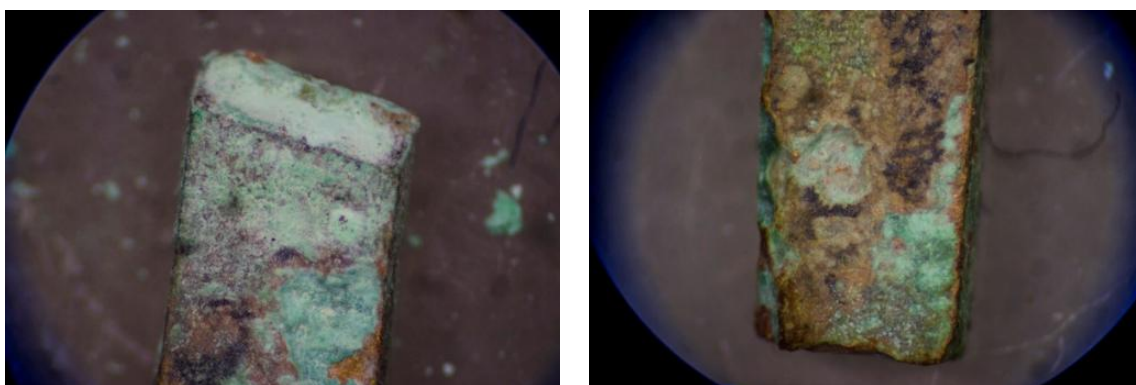
GRUPO	ENSAYO APLICADO	TRATAMIENTO RECUBRICIÓN	CONCENTRACIÓN APLICADA (%)	SIGLADO	Nº REPETICIONES	TOTAL PROBETAS
Muestras testigo	No reciben tratamiento de envejecimiento por HCl	No reciben	-	R1	3	6
				R2		
				R3		
	No reciben tratamiento de envejecimiento por HR	No reciben	-	P1-E1	3	
				P1-E2		
				P1-E3		
Probetas para test de inhibición	Son sometidas a los ensayos de envejecimiento artificial en ambiente corrosivo de HCl 10% y de envejecimiento en cámara de humedad HR.	AMT	1%	A1-E1	3	27
				A1-E2		
				A1-E3		
			2%	A2-E1	3	
				A2-E2		
				A2-E3		
			3%	A3-E1	3	
				A3-E2		
				A3-E3		
		BTA	1%	B1-E1	3	
				B1-E2		
				B1-E3		
			2%	B2-E1	3	
				B2-E2		
				B2-E3		
			3%	B3-E1	3	
				B3-E2		
				B3-E3		
		AMT+BTA	1%+3%	AB1-E1	3	
				AB1-E2		
				AB1-E3		
			2%+3%	AB2-E1	3	
				AB2-E2		
				AB2-E3		
			1%+2%	AB3-E1	3	
				AB3-E2		
				AB3-E3		
Probetas para test de protección	Son sometidas a los ensayos de envejecimiento artificial en ambiente corrosivo de HCl 10% y de envejecimiento en cámara de humedad HR:	Paraloid®B-44 (previamente inhibidas con AMT 1%+BTA 3%)	3%	A1-T1	3	12
				A1-T2		
				A1-T3		
			6%	AB1-T1	3	
				AB1-T2		
				AB1-T3		
		Paraloid®B-72 (previamente inhibidas con AMT 1%+BTA 3%)	3%	B1-T1	3	
				B2-T1		
				B2-T3		
6%	AB2-T1	3				
	AB2-T2					
	AB3-T2					

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. PRUEBAS DEL ENSAYO DE CORROSIÓN

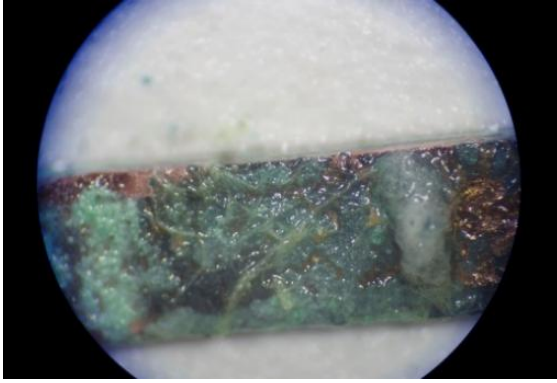
En este apartado se presentan y discuten los resultados obtenidos tras las pruebas de inmersión en ácido clorhídrico HCl frente a las de exposición en ambiente saturado del mismo ácido:

En primer lugar, tras la exposición bajo ambiente en HCl, se aprecia el ataque del metal por la acción de los cloruros, manifestado de manera puntual en forma de cráteres, picaduras, y corrosión generada por debajo de la superficie con pérdida de volumen del metal base. Esto se observa en las figura 14 y 15. A estos deterioros les acompañan una serie de depósitos de productos de corrosión por cloruros, donde predominan los de color verde-azulados, y aspecto pulverulento de color verde manzana. Estos depósitos se evidencian alrededor de los cráteres y picaduras, además de erupciones puntuales.

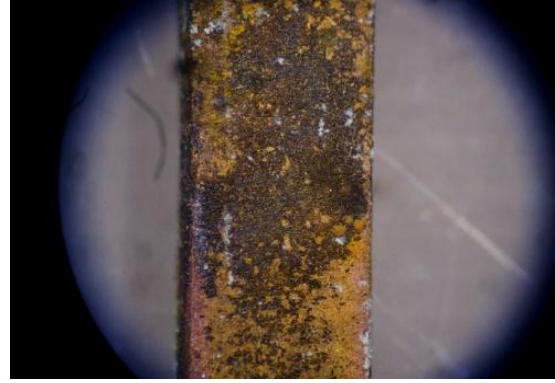


Figuras 14 y 15. Observación bajo lupa binocular de las muestras corroídas a ambiente HCl. Autoría propia

Además de estos productos, también se han generado depósitos blancos, gris-verdosos, de cierta continuidad, y también asociados a las picaduras y cráteres, junto a los productos azulados, pero por debajo de ellos, como puede apreciarse en la figura 14. Este producto sería la nantoquita, uno de los primeros compuestos en formarse en el proceso de corrosión por cloruros. La nantoquita tiene un aspecto blanquecino, translúcido y ceroso en seco, y es extremadamente higroscópico. Al humectar la muestra, los productos blanquecinos se hidratan, formándose una sustancia gelificada casi líquida, lo que podría ser indicativo de la presencia de cloruro de cobre (nantoquita), como puede verse en la figura 16.



Figuras 16. Observación bajo lupa binocular donde se visualiza nantoquita hidratada. Autoría propia



Figuras 17. Observación bajo lupa binocular de una muestra corroída bajo inmersión en HCl. Autoría propia

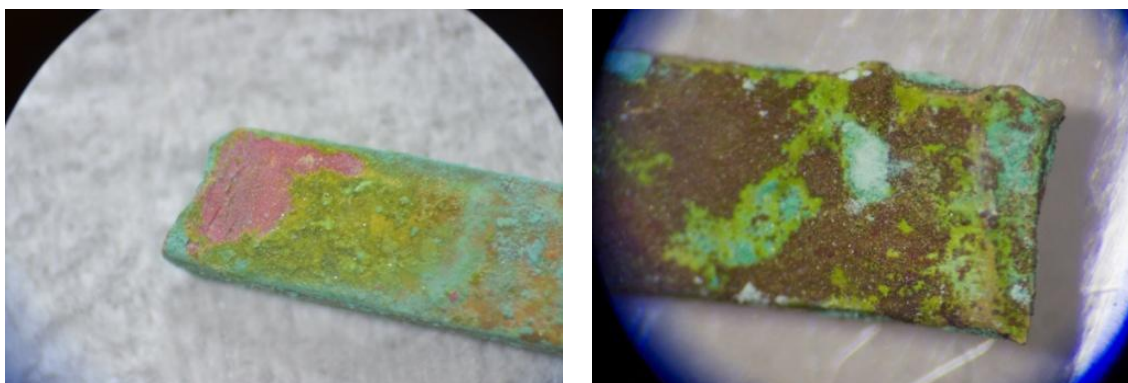
Por otro lado, en el caso de la exposición de las pequeñas muestras bajo inmersión en HCl (10% en peso), no se han obtenido resultados satisfactorios. Los productos generados sobre estas muestras han consistido en pátinas de corrosión prácticamente homogéneas no deformantes, de entre tonos oscuros y amarillo-rojizos, de apariencia costrosa y agrietamiento generalizado por encima de la superficie del metal, como puede observarse en la figura 17. Los productos generados en el metal y sus características son ajenos, o impropios a las de un bronce arqueológico afectado por cloruros. En este caso no hay evidencia de la presencia de nantoquita ni hidroxicloruros. Tampoco de alteraciones deformantes, ataques agresivos sobre el metal en forma de cráteres, picaduras, etc.

Como resultado, la exposición de las muestras a ambiente clorurado por HCl ha conseguido reproducir parte de los productos de corrosión por cloruros típicos de un bronce arqueológico bajo ambiente salino.

Sin embargo, la cuprita, cuya aparición es típica en el mecanismo de alteración del bronce, no se evidencia en la superficie de los metales tratados. Su ausencia puede deberse a la cantidad de oxígeno presente durante el proceso corrosivo, ya que el oxígeno puede ser determinante para la transformación de la nantoquita en hidroxicloruros en vez de en óxido cuproso. En los broncees arqueológicos, al haber permanecido enterrados bajo niveles de oxígeno casi inexistentes, el proceso de transformación de la nantoquita por la acción de la humedad ha sido principalmente en un ambiente anóxico.

Por este hecho, para la formación del mineral se planteó la inmersión en agua tras la exposición en ambiente corrosivo. Tras este proceso, se desarrolló, por encima de la superficie

del metal, un estrato de color oscuro-rojizo, consolidado y de distribución uniforme con solidez y granulado, insoluble al agua. Estas son las características propias de la cuprita, como puede verse en la figura 18. Igualmente, además de la pátina de cuprita, están presentes los depósitos de hidroxicluros y la nantoquita, esta última por debajo de la pátina de corrosión, como puede verse en la figura 19.



Figuras 18 y 19. Observación bajo lupa binocular donde se visualiza el estrato de cuprita junto a los cloruros.
Autoría propia

Con estos resultados, la inmersión en agua tras el envejecimiento por HCl se ha determinado como un método eficaz para generar la pátina de cuprita (Cu_2O) y por ende, para crear las condiciones asemejadas a las de un bronce arqueológico con cloruros activos.

5.2. EVALUACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN POR MO y SEM-EDX

El uso de la Microscopía Óptica (MO) y la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX), ayudó en la identificación de los productos y a establecer correlaciones entre su morfología y composición. A través de ambas técnicas se ha podido comprobar que en la superficie de las probetas aparece un abanico variado de productos minerales (figura 20). De entre ellos destacan los de tonos rojizos-anaranjados o morados de corrosión uniforme, atribuidos a la cuprita, observable en la figura 21. Junto a ellos aparecen entrelazados, o por encima, los depósitos de polvo más o menos consolidados de tono pálido verde-azulados, atribuidos a hidroxicluros, mostrados en la figura 22.



Figura 20. Probeta corroída artificialmente por cloruros. Autoría propia.



Figura 21. Estrato de cuprita observada por estereomicroscopio a 80x. Autoría propia.

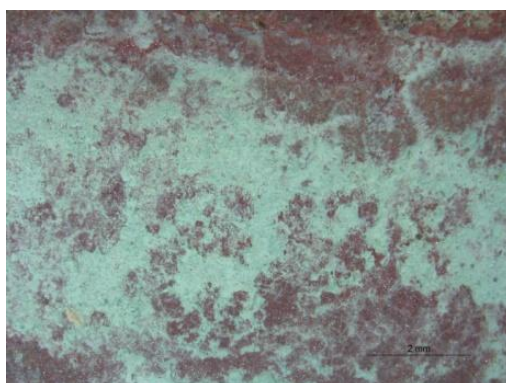


Figura 22. Depósitos de hidroxicloruros a través del estereomicroscopio a 10x. Autoría propia.

También se aprecian otros productos de corrosión menos comunes, que pueden ser distintas combinaciones de compuestos, la aparición de otros nuevos, o la manifestación bajo otras condiciones, como son distinto nivel de cristalización o acumulación. Entre ellos encontramos áreas negras, justo por encima del metal y bajo las pátinas de corrosión, observables en la figura 23. Por último, aparecen también productos de tonos grises o verde-grisáceos, con forma de granulado, vítreo y brillante, por debajo del estrato rojizo uniforme. También se observan en la figura 24.



Figura 23. Pátina negra a través del estereomicroscopio a 80x. Autoría propia



Figura 24. Observación de corrosión verde-grisácea a través del estereomicroscopio a 32x.

Además de todo lo anterior, con la observación mediante microscopía óptica, se pudieron visualizar las distintas formas de deterioro de la superficie, como son la formación de cráteres y picaduras, casi todas ellas evidenciadas por el aumento de volumen típico de los hidroxiclорuros paratacamita y clinoatacamita, mostrados en la figura 25. El nivel de crecimiento de estos cráteres y picaduras es más evidente en las zonas de acumulación de los cloruros y donde la humedad puede acumularse. Así, en la figura 26 puede observarse cómo el aumento de volumen de los cristales sigue los surcos del lijado de la superficie. Los hidroxiclорuros se han desarrollado aglomerándose en determinadas zonas, principalmente en las inferiores de los bordes de la probeta, donde el metal es más atacado.

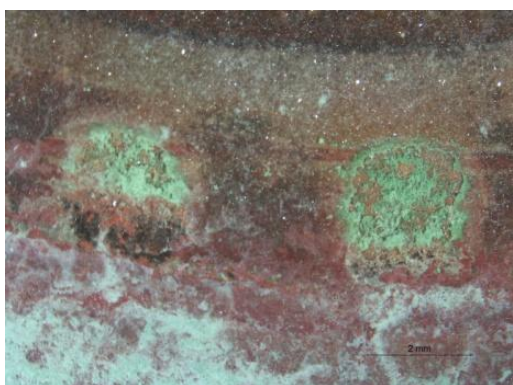


Figura 25. Observación de cráteres a través del estereomicroscopio a 10x. Autoría propia



Figura 26. Observación del crecimiento de los hidroxiclорuros por medio de estereomicroscopio a 50x. Autoría propia

Por otro lado, también se observó a través de la MO un caso aislado de cristales de atacamita de forma localizada, distinguiéndose por un color verde intenso y translúcido, como se puede apreciar en la figura 27. Este cristal tiene estructura cristalina ortorrómbica. La presencia de la atacamita en los bronce arqueológicos es menos común que los hidroxiclорuros paratacamita y clinoatacamita, y su desarrollo, en lugar de otros hidroxiclорuros, viene determinado por las condiciones de pH, T^a y concentración de iones Cl^- libres.



Figura 27. Observación de cristales de atacamita a través del estereomicroscopio a 32x. Autoría propia

A través del examen SEM-EDX de la muestra B1-T3, envejecida bajo corrosión, se pudo apreciar la microtopografía de los cristales y el tamaño de los mismos, y a través de su morfología algunos pudieron ser identificados. Otros, en cambio, aparecen entremezclados, o bajo distintos sistemas de cristalización. Para identificar la composición química de los productos de corrosión, los análisis elementales por EDX fueron llevados a cabo sobre diferentes zonas de la probeta, donde se distinguían diferencias morfológicas y cromáticas. Los principales elementos detectados en los análisis elementales han sido el Cu, Cl y O, y en menor medida el Sn.

En el caso de la observación en SEM de las imágenes obtenidas por electrones secundarios sobre el bronce desnudo, se pudo distinguir la estructura dendrítica, típica de una pieza de bronce fundido, mostrada en la figura 28.

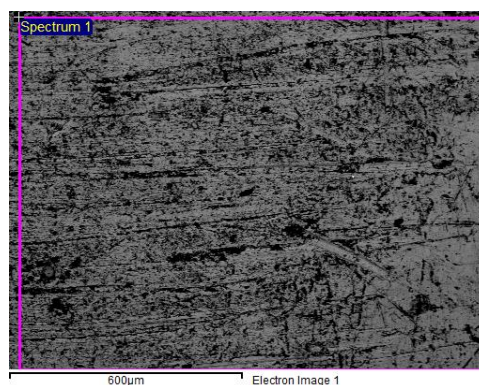


Figura 28. Observación por SEM de la superficie del metal desnudo, imagen obtenida a través de electrones secundarios, 100x. Autoría propia.

En las zonas donde el predominio de la cuprita era manifiesto, las imágenes de electrones secundarios por SEM fueron capaces de revelar su estructura cristalina. En el caso de la cuprita son característicos sus cristales de pequeños cubos, como se puede observar en la figura 29. A través de los espectros de área proporcionados por el EDX a través de las imágenes obtenidas por electrones retrodispersados del SEM, en aquellas zonas donde se sospecha predominancia de la cuprita, el Cl se presenta en una baja proporción ($\approx 1.84\%$), y la del O en alrededor del 10%, y con prácticamente el resto Cu. Teniendo en cuenta esto, la relación de proporción O/Cu se acerca a la estrictamente propia de la cuprita ($O/Cu=0,126$). Con estos resultados de composición química, donde el Cl presenta baja proporción, o inexistente, y con niveles de O son de alrededor del 10%, la cuprita es el producto mayoritario.

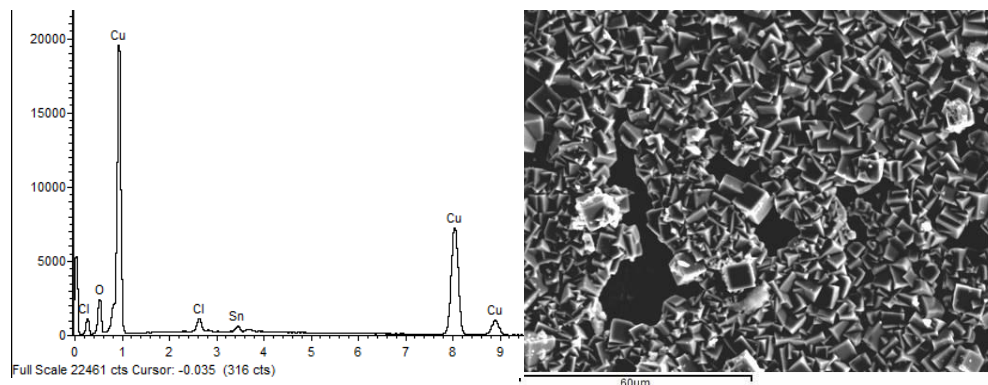


Figura 29. Observación por SEM, imagen por electrones secundarios, y espectro EDX, sobre cristales de cuprita. 1000x. Autoría propia.

Por el contrario, el contenido de Cl puede ser indicativo de la presencia de nantoquita y/o trihidroxicloruros (atacamita, paratacamita y clinoatacamita). Este es el caso de aquellas zonas verdes o verde-azuladas pálidas. Los contenidos de Cl rondan el 20-30% en peso y el O el 15% en peso, como se muestra en la figura 30.

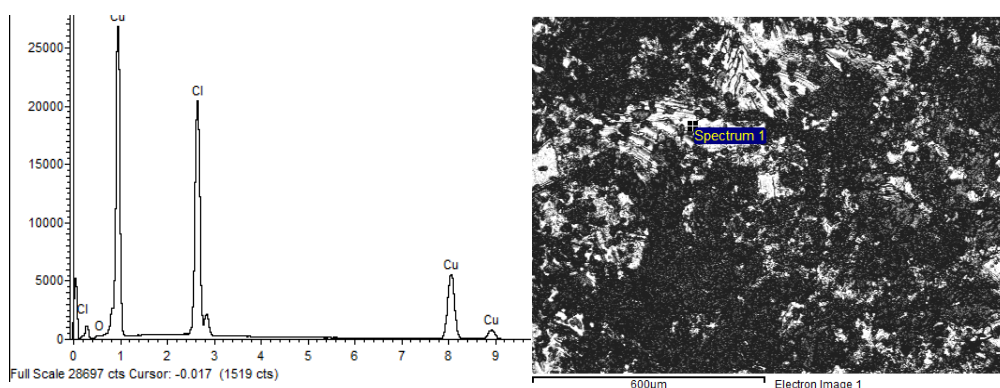


Figura 30. Observación por SEM, imagen por electrones retrodispersados, y espectro EDX, sobre hidroxloruros. 100x. Autoría propia.

Contenidos más altos de Cl pueden indicar presencia de nantoquita (CuCl), de color verde-blanquecino y aspecto ceroso. Esta es difícil distinguir de forma aislada en superficie, de modo que aparece acompañada por la cuprita o los hidroxloruros, y se acumula tanto en superficie como en el interior de la pátina de cuprita. En una zona de color gris con textura granulada y vítrea, la cuprita y nantoquita fueron identificadas. A través de dos mediciones puntuales se señalan grandes fluctuaciones en el contenido de Cl. Se observó, además, por medio de la M.O la presencia de CuCl a través de picaduras en forma triangular en la pátina, mostradas en la figura 31. Estas manifestaciones son típicas de la nantoquita⁹⁰.

⁹⁰ WANG,J., [et al]. Op. Cit., pp. 6294–6303

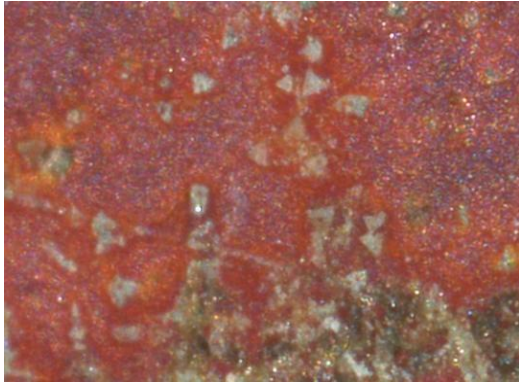


Figura 31. Observación de picaduras de nantoquita sobre la cuprita a través del estereomicroscopio a 80x. Autoría propia



Figura 32. Observación del crecimiento de hidroxloruros sobre la cuprita a través del estereomicroscopio a 80x. Autoría propia

Por otro lado, altos contenidos de O, por encima del 10%, con la presencia de Cl, (alrededor del 15%), pueden corresponder a la presencia de cristales de hidroxloruros ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$). Los hidroxloruros aparecen junto a otros productos como la cuprita, por encima de ellos, tal y como muestra la figura 32.

Entre los más comunes de los trihidroxloruros están la paratacamita y la clinoatacamita, que a nivel macroscópico tiene aspecto pulverulento, y a nivel cristalino, una estructura romboédrica y monoclinica respectivamente. En las imágenes por electrones secundarios del SEM, se aprecian estos productos en forma de partículas esféricas, como se puede observar en la figura 33.

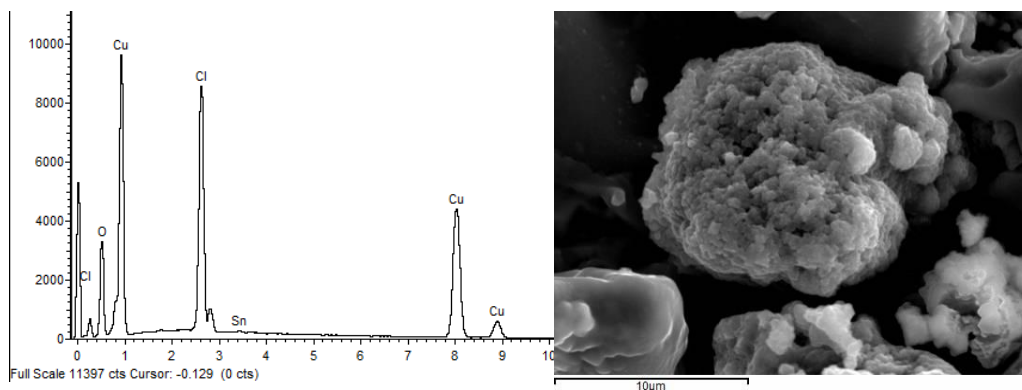


Figura 33. Observación por SEM, imagen por electrones secundarios, y espectro EDX, sobre hidroxloruros. 5000x. Autoría propia.

Por último, en cuanto a la presencia de estaño, Sn, en los análisis EDX aparece escasamente, y casi exclusivamente en las mediciones de área y a bajos niveles ($\approx 2\%$ en peso)(figura 34). Su presencia se asocia a la de la cuprita, con contenidos de Cl bajos ($\approx 1,86\%$) y de O por encima

del 10%. Con estas proporciones, la presencia de Sn podría indicar la formación de óxidos de estaño, como SnO_2 . Sin embargo, ni a nivel microscópico ni macroscópico se han conseguido visualizar rasgos propios de los productos de corrosión del estaño. Es preciso aclarar que el estaño no tiene la capacidad de difundirse a través de las capas de corrosión, como sí hacen el oxígeno o los iones de cloro Cl^- y cobre Cu^+ .

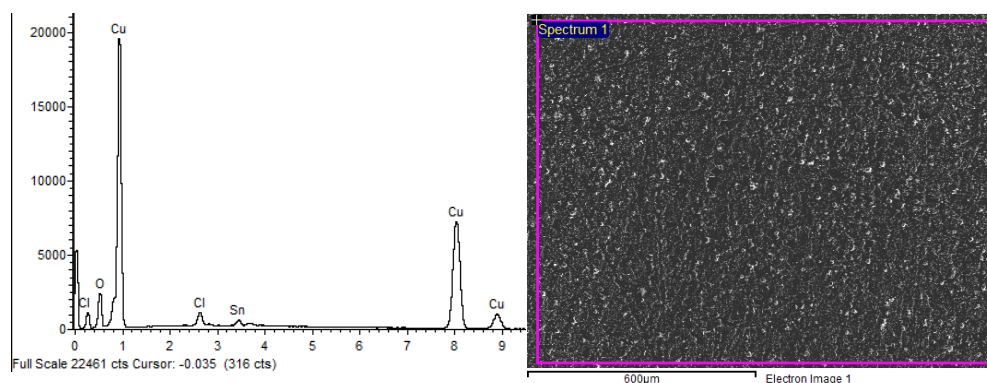


Figura 34. Observación por SEM, imagen por electrones retrodispersados, y espectro EDX, sobre pátina gris. 100x. Autoría propia.

Con los resultados analíticos expuestos y micrografías presentadas, se puede afirmar que sobre las probetas se han reproducido los mecanismos de corrosión propios del “cáncer del bronce”. Sin embargo, también se ha observado que las condiciones y nivel alcanzado de la corrosión difieren en ciertos aspectos con las alcanzadas en las pruebas previamente realizadas. Estas diferencias pueden ser vistas como defectos si con ello pueden reducir la calidad del experimento. Estos defectos son expuestos a continuación.

En primer lugar, la corrosión no ha sido homogénea, esto es acorde con las condiciones de una pieza real. Sin embargo, algunas probetas presentan superficies muy heterogéneas entre sí bajo diferentes niveles de corrosión, y algunas con productos de difícil identificación. Con ello, la repetitividad del ensayo puede ser puesta en entredicho. Para solventar esto, fueron descartadas aquellas probetas menos semejantes al resto y que no presentaban las características de corrosión esperadas.

Por otro lado, el estrato de cuprita desarrollado para la mayoría de las probetas parece ser de menor grosor ($\approx 1\mu\text{m}$), y solidez, que las formadas en las pruebas. Siendo para algunos casos incluso un estrato frágil y quebradizo. Por tanto, no es sencillo determinar si este hecho es indicativo de una mayor penetración de los cloruros, aunque un aumento del grosor de los productos de corrosión es deseable.

Ante esto, para mejorar las condiciones de futuros ensayos de envejecimiento, se han planteado tomar las siguientes medidas:

- Aumentar la concentración del gas en la cámara de envejecimiento, con ello es posible que se aumente el nivel y la profundidad de la corrosión.
- Del mismo modo para tal fin, aumentar los tiempos de exposición al ambiente ácido y el tiempo de sumersión en agua.
- Así mismo, rayar y erosionar con mayor intensidad la superficie del metal.
- Por último, con un aumento del alcance de la corrosión, juzgar si es necesario realizar un tratamiento de decloruración de las probetas, como se realizaría para un bronce arqueológico afectado por cloruros activos.

A pesar de los inconvenientes descritos, el nivel obtenido se consideró adecuado para la realización del experimento, ya que un número adecuado de probetas alcanzaron las condiciones deseadas para realizar los ensayos.

5.3. EXAMEN COMPARATIVO DE LOS INHIBIDORES

La evaluación del efecto protector frente a la corrosión de los inhibidores y películas protectoras a través de M.O pudo revelar datos positivos. La aplicación de los inhibidores y películas protectoras en la mitad de la muestra permitió visualizar cambios directos entre una zona y otra. La comparación entre las diferentes probetas, sin embargo, fue más compleja por depender los resultados de las condiciones propias de cada probeta. Para estos casos, el empleo aislado de los análisis organolépticos resulta insuficiente, y por ello, deberían de ser acompañados de distintas técnicas analíticas, además de ampliar la muestra estudiada, incrementando el número de las probetas de los ensayos.

Aún así, por lo general los mejores resultados observados se obtuvieron con la aplicación combinada de ambos inhibidores, BTA y AMT.

En las probetas inhibidas con BTA, sólo en un caso se pudieron observar cambios entre la zona inhibida y la no protegida, concretamente con el porcentaje de BTA al 2%. En la figura 36 se observa una discontinuidad de los depósitos de cloruros en la zona límite de la aplicación. Una mirada en detalle de la zona inhibida muestra los hidroxicloruros en pequeños granos que se resisten a eclosionar por la acción inhibidora del BTA. Esto se observa en la figura 37. La zona sin proteger, en cambio, presenta depósitos densos y uniformes observables a nivel macroscópico. En la mayoría de las probetas, sin embargo, los cambios no fueron apreciados.

Es extraño ver cómo la proporción que ha funcionado es la del 2%, no siendo así las del 3%. Esto parece sugerir que las distintas condiciones de las probetas y sus niveles de corrosión son los que pueden realmente determinar el efecto que van a tener sus protecciones. Aun así, el hecho de que sólo una probeta demuestre resultados positivos puede sugerir que, en general, el producto no está funcionando con la suficiente eficacia. Por ello, incrementar el número de repeticiones de las probetas sería adecuado para obtener resultados más esclarecedores en futuros estudios. Especial interés podría tener el estudio de la eficacia del BTA bajo condiciones ácidas, y en comparación con el AMT, en probetas envejecidas.

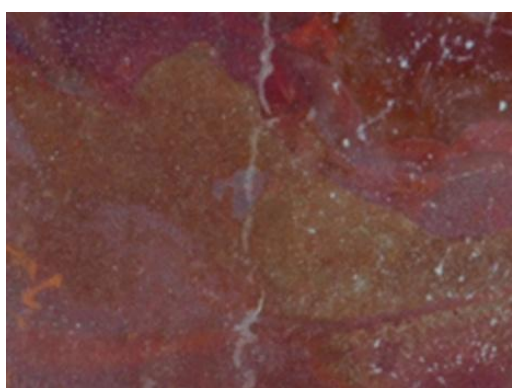


Figura 35. Superficie de la muestra B2-E1 anterior al envejecimiento por humedad relativa. Imagen al estereomicroscopio x10 Autoría propia.

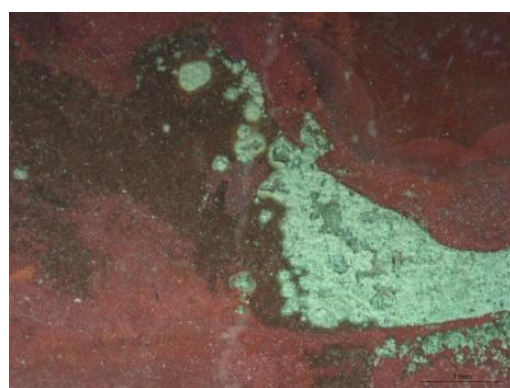


Figura 36. Superficie de la muestra B2-E1 posterior al envejecimiento por humedad relativa. Imagen al estereomicroscopio x10 Autoría propia.

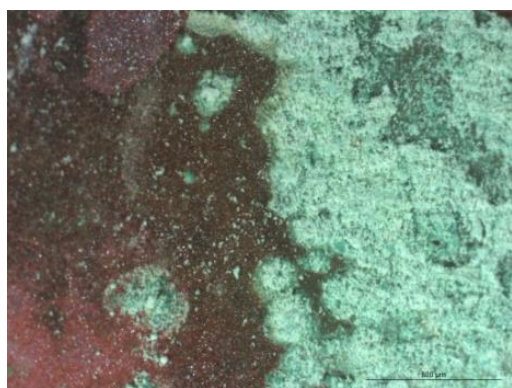


Figura 37. Detalle de la muestra B2-E1 donde se observa e contraste del efecto de la inhibición. Imagen a estereomicroscopio x32 Autoría propia.

En el caso del AMT, aplicado de forma aislada, no se ha observado ningún cambio significativo entre la zona inhibida y la no protegida, bajo ninguna de las proporciones de aplicación probadas. Se puede observar cómo la continuidad de la corrosión no es interrumpida, tal y como muestra la figura 38. Con ello, se puede deducir que el inhibidor no parece haber protegido el metal. De nuevo, sin embargo, sólo con los resultados obtenidos, no es suficiente para llegar a conclusiones definitivas sobre su actuación. Como se ha comentado

anteriormente, sería preciso realizar otros estudios, como podría ser la evaluación de la eficacia del AMT en superficies de pH bajo en comparación al BTA.

Sin embargo, en el caso de las recubrimientos combinados de BTA y AMT, sí se han observado cambios, y con ello, efectos positivos de la acción inhibitoria de los productos aplicados. De hecho, se han observado cambios positivos para casi todas las probetas. Lo cual puede ser indicativo de la eficacia y ventajas que supone la acción sinérgica por combinación de ambos productos inhibitorios.

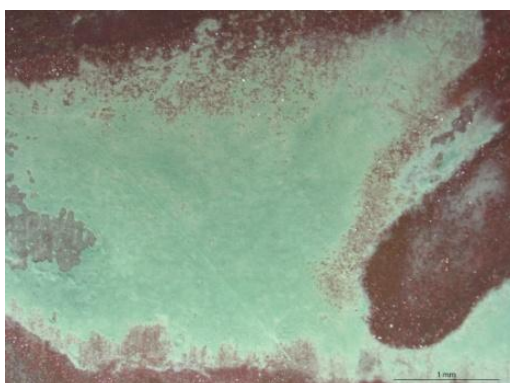


Figura 38. Superficie de la muestra A1-E2 posterior al envejecimiento por humedad relativa. El efecto inhibitorio de la mitad de la muestra no se aprecia. Imagen al estereomicroscopio x12.5 Autoría propia.

Como se puede observar, se aprecia discontinuidad en cuanto a la uniformidad y densidad de la corrosión pulverulenta, entre la zona no protegida y la zona inhibida (figura 39). En las zonas inhibidas, la corrosión aparece, pero se ha desarrollado con evidente resistencia. La diferencia de los depósitos de corrosión en una zona u otra se distinguen según la uniformidad; en las zonas no inhibidas, estos depósitos tienen una forma definida y pronunciada, mientras que en la zona inhibida, la corrosión es más difusa y contenida. Este hecho se puede observar en la figura 40.



Figura 39. Superficie de la muestra AB3-E2 posterior al envejecimiento por humedad relativa. Donde se aprecia el efecto inhibitorio de la mitad de la muestra. Imagen al estereomicroscopio x10 Autoría propia.

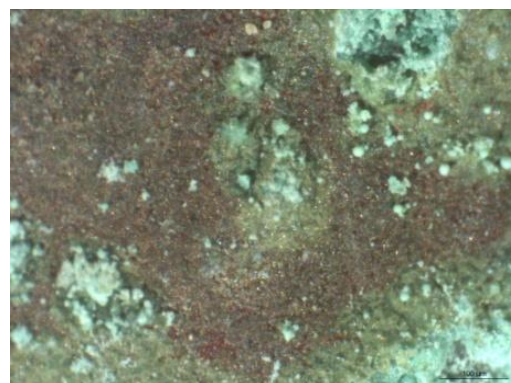


Figura 40. Detalle de la muestra AB3-E2, zona inhibida. Imagen al estereomicroscopio x80 Autoría propia.

Aunque no ha sido el tema de estudio planteado, se han querido comentar los cambios cromáticos observados sobre la superficie de la pátina rojiza por parte de los inhibidores. Tanto para el BTA como el AMT los cambios son prácticamente inapreciables, como se demuestra en la figura 42. En cambio, para el uso combinado de ambos, se observa un marcado oscurecimiento de la superficie, así como la saturación del color, observable en la figura 43. Para corroborar estos datos con precisión y objetividad, sería preciso un estudio colorimétrico para este tipo de piezas.

El examen comparativo de los inhibidores ha ofrecido resultados positivos apreciables con la aplicación combinada de BTA+AMT, y con ello, se refuerza la consideración de su efectividad. No se consiguió distinguir, sin embargo, diferencias entre las distintas proporciones de ambos compuestos. Por ello, sería oportuno en futuros estudios centrarse en los efectos sinérgicos bajo distintas proporciones de la combinación de los inhibidores de forma concreta y más amplia.



Figura 41. Foto general de la muestra A1-E2 tras el tratamiento de inhibición. Autoría propia.



Figura 42. Detalle de una muestra B3-E2, tratada a la mitad con benzotriazol al 3%. Imagen al microscopio estereoscópico x10. Autoría propia.



Figura 43. Detalle de una muestra AB1-E2, tratada a la mitad con BTA 3% + AMT 1%. Imagen al microscopio estereoscópico x25. Autoría propia.

5.4. EXAMEN COMPARATIVO DE LOS RECUBRIMIENTOS PROTECTORES

Bajo el examen comparativo de los recubrimientos protectores, con previa inhibición de BTA 3%+AMT 1%, la efectividad de las recubriciones resultó más evidente.

Comparando la eficacia de la protección frente a la corrosión, los mejores resultados se han obtenido en las probetas con las mayores proporciones de resina acrílica, al 6%. En ellas, la discontinuidad de la corrosión se hace patente entre la zona no protegida frente a la zona recubierta, como muestra la figura 44. El corte marcado de la continuidad de los hidroxidocloruros es apreciado, como puede observar en la figura 45, y con ello, se puede determinar la efectividad de la recubrición.



Figura 44. Superficie de la muestra AB3-T2 posterior al envejecimiento por humedad relativa. El efecto protector se hace patente. Imagen al estereomicroscopio x20. Autoría propia.

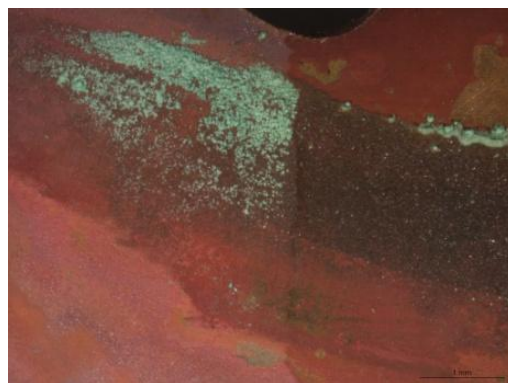


Figura 45. Superficie de la muestra AB2-T1 posterior al envejecimiento por humedad relativa. Se aprecia la zona protegida. Imagen al estereomicroscopio x10. Autoría propia.

En las zonas protegidas por el film, aún no observándose depósitos uniformes a nivel macroscópico, si se observa a nivel microscópico sí se aprecian pequeñas partículas aisladas que parecen resistirse a eclosionar. Esto es mostrado en la figura 46.

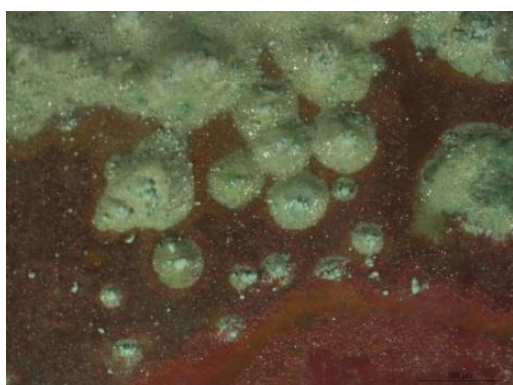


Figura 46. Detalle del crecimiento de hidroxidocloruros sobre la la zona protegida de la muestra AB3-T2. Imagen al estereomicroscopio x20. Autoría propia.

En el caso de las muestras protegidas al 3% para ambas resinas, un número menor de probetas presenta estos cambios, y en todo caso, las diferencias entre zona protegida y no protegida son menos evidentes, mostrado en la figura 47.

Comparando el uso del Paraloid® B-72 y el Paraloid® B-44, las diferencias de la efectividad entre ambos son casi inapreciables. Se percibe, en todo caso, que los mejores resultados son los obtenidos por el Paraloid® B-72. Sin embargo no pueden ser considerados resultados concluyentes. Para llegar a resultados más fiables, el empleo de un mayor número de repeticiones de probetas es necesario, además del uso de diferentes técnicas analíticas.

Paralelamente, comentando los cambios cromáticos observados sobre la pátina, estos cambios han sido bastante intensos, con un fuerte oscurecimiento de la pátina rojiza tras la aplicación de ambas resinas y bajo ambos porcentajes empleados (3 y 6%), como se puede observar en la figura 48.



Figura 47. Muestra AB2-T1, se observa la zona protegida frente a la no protegida. Imagen al estereomicroscopio x10. Autoría propia.



Figura 48. Muestra AB3-T2, se presencia el film protector. Imagen al estereomicroscopio x10. Autoría propia.

6. CONCLUSIONES

El presente estudio ha permitido establecer una metodología de trabajo sencillo y asequible en el que se reproducen con éxito, por medio del envejecimiento acelerado, los mecanismos de corrosión del denominado “cáncer del bronce” sobre probetas de bronce al estaño. Esta metodología podría ser útil para futuros estudios en el ámbito de la evaluación de recubrimientos protectoras frente a la corrosión por cloruros.

Los resultados obtenidos en los exámenes visuales comparativos de los inhibidores y films protectores han demostrado la importancia de la inhibición para ambientes no controlados. Con ellos, se pone de manifiesto la eficacia de la combinación de BTA+AMT para la inhibición del proceso corrosivo en bronce arqueológicos. En el uso de resinas como films protectores, este estudio demuestra su efectividad, y se revela que, ya que la efectividad es relativamente proporcional al grosor y penetración de las resinas, los porcentajes idóneos han de establecerse bajo un equilibrio con su capacidad de alterar el aspecto de la pátina del metal.

Sin embargo, ante los resultados obtenidos, se hace evidente que el uso de un mismo ensayo transversal para todos los tipos de recubrimientos ofrece resultados poco precisos, y en algunas soluciones. No se ha observado ningún cambio apreciable positivo por estar bajo condiciones excesivamente severas, como es el caso del AMT y el BTA de forma aislada.

Apoyándose en los resultados obtenidos en el presente estudio, se podrían proponer mejoras en los procedimientos de envejecimiento, para así favorecer la simulación artificial de los complejos procesos de la corrosión del bronce por la acción de cloruros activos. Estas mejoras han de ser acompañadas con una mayor indagación en el entendimiento de los mecanismos químicos desarrollados durante la corrosión. Entre las posibles mejoras en los ensayos de envejecimiento estarían:

- Prolongar los tiempos de exposición al ambiente corrosivo
- Aumentar la concentración del ácido clorhídrico (HCl)
- Controlar otras condiciones como el pH del ambiente corrosivo.

Con todo esto, se podría conseguir probablemente mayor profundidad y agresividad de la corrosión, así como generar los productos típicos del fenómeno corrosivo denominado como “cáncer del bronce”.

Por otro lado, los exámenes visuales no han sido capaces de determinar la mejor proporción para el uso combinado de los inhibidores al ser todas igualmente eficaces. Por ello, sería adecuado, a la hora de realizar los exámenes comparativos en futuros estudios, efectuar una evaluación más periódica y progresiva bajo unas condiciones menos intensas de corrosión.

Además, con esta investigación se determina que son necesarios futuros ensayos con mayor extensión, empleo de técnicas analíticas y mejoras en la metodología experimental que permitan obtener resultados más precisos, objetivos y eficientes. Estas mejoras pueden incluir:

- Incrementar el número de muestras, con al menos una repetición de x5, y mejorar la repetitividad del estudio.
- Incluir análisis cuantitativos mediante técnicas analíticas de la inhibición y protección de las recubrimientos, como podría ser análisis de espectroscopía F-TIR, espectroscopía de fotoelectrones emitidos por RX (XPS), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), o voltamperometría de micropartículas (VMP), entre otros.
- Incluir análisis colorimétricos y brillométricos
- Incorporar en el estudio la valoración del grado de corrosión alcanzado o, en contraste, inhibido por los diferentes tratamientos mediante una escala numérica. Por ejemplo: 0 para una resistencia inapreciable y 10 para una resistencia muy eficaz, adjudicando valores graduales intermedios. Con ello, aún admitiendo el grado de subjetividad, permitiría el acompañamiento del estudio con diseños estadísticos. Proporcionando así conclusiones más rotundas que las aquí presentadas. Sería preciso, sin embargo, el incremento del número de muestras, como ha sido apuntado anteriormente.

La investigación iniciada en el presente trabajo pretende servir como base para futuros estudios sobre el tema de la protección del bronce arqueológico clorurado bajo ambientes no controlados. A raíz de los resultados obtenidos, se han propuesto vías de investigación específicas con el fin de resultar de utilidad para la mejora de los métodos de conservación y restauración de estas piezas. Los estudios propuestos son:

- El estudio de las proporciones idóneas en la combinación de inhibidores AMT+BTA, y sus impactos visuales sobre el metal.
- La evaluación de los beneficios en el uso de AMT frente al BTA, bajo ambientes ácidos, y/o, su reversibilidad, tras su envejecimiento.
- El estudio de las proporciones idóneas de las resinas acrílicas usadas como films protectores de la corrosión, en función de su impacto sobre la superficie del metal.

7. ÍNDICE DE IMÁGENES Y TABLAS

Figura 1. Caldero de bronce del yacimiento de Salamis (Chipre).....	8
Figura 2. Ataques por cloruros sobre bronce arqueológico.....	13
Figura 3. Ataques por cloruros sobre bronce arqueológico.....	13
Figura 4. Estructura molecular del benzotriazol.....	19
Figura 5. Estructura molecular del AMT.....	20
Figura 6. Corte de la plancha metálica mediante cizalla electromecánica.....	30
Figura 7. Probeta de bronce de referencia.....	30
Figura 8. Mecanismo de suspensión de las probetas para el ensayo de envejecimiento por corrosión.....	32
Figura 9. Mecanismo de suspensión de las probetas vista en planta.....	32
Figura 10. Probetas tras el envejecimiento por corrosión.....	33
Figura 11. Introducción de las probetas en la estufa.....	33
Figura 12. Aplicación de los inhibidores mediante pincel.....	34
Figura 13. Sistema de exposición a envejecimiento mediante cámara de humedad.....	35
Figura 14. Observación bajo lupa binocular de las muestras corroídas a ambiente HCl.....	39
Figura 15. Observación bajo lupa binocular de las muestras corroídas a ambiente HCl.....	39
Figura 16. Observación bajo lupa binocular donde se visualiza nantoquita hidratada.....	40
Figura 17. Observación bajo lupa binocular de una muestra corroída bajo inmersión en HCl.....	40
Figura 18. Observación bajo lupa binocular del estrato de cuprita junto a los cloruros.....	41
Figura 19. Observación bajo lupa binocular del estrato de cuprita junto a los cloruros.....	41
Figura 20. Probeta corroída artificialmente por cloruros.....	42
Figura 21. Estrato de cuprita observada por estereomicroscopio a 80x.....	42
Figura 22. Depósitos de hidroxicluros a través del estereomicroscopio a 10x.....	42
Figura 23. Pátina negra a través del estereomicroscopio a 80x.....	42
Figura 24. Observación de corrosión verde-grisácea a través del estereomicroscopio a 32x.....	42
Figura 25. Observación de cráteres a través del estereomicroscopio a 10x.....	43
Figura 26. Observación del crecimiento de los hidroxicluros por medio de estereomicroscopio a 50x.....	43
Figura 27. Observación de cristales de atacamita a través del estereomicroscopio a 32x.....	43
Figura 28. Observación por SEM de la superficie del metal desnudo, imagen obtenida a través de electrones secundarios, 100x.....	44
Figura 29. Observación por SEM, imagen por electrones secundarios, y espectro EDX, sobre cristales de cuprita. 1000x.....	45
Figura 30. Observación por SEM, imagen por electrones retrodispersados, y espectro EDX, sobre hidroxicluros. 100x.....	45
Figura 31. Observación de picaduras de nantoquita sobre la cuprita a través del estereomicroscopio a 80x.....	46
Figura 32. Observación del crecimiento de hidroxicluros a través del estereomicroscopio a 80x.....	46
Figura 33. Observación por SEM, y espectro EDX, sobre hidroxicluros. 5000x.....	46
Figura 34. Observación por SEM, y espectro EDX, sobre pátina gris. 100x.....	47
Figura 35. Superficie de la muestra B2-E1 anterior al envejecimiento por humedad relativa. Imagen al estereomicroscopio x10.....	49
Figura 36. Superficie de la muestra B2-E1 posterior al envejecimiento por humedad relativa. Imagen al estereomicroscopio x10.....	49
Figura 37. Detalle de la muestra B2-E1. Imagen al estereomicroscopio x32.....	49

Figura 38. Superficie de la muestra A1-E2 posterior al envejecimiento por humedad relativa. Imagen al estereomicroscopio x12.5.....	50
Figura 39. Superficie de la muestra AB3-E2 posterior al envejecimiento por humedad relativa. Imagen al estereomicroscopio x10.....	50
Figura 40. Detalle de la muestra AB3-E2, zona inhibida. Imagen al estereomicroscopio x80.....	50
Figura 41. Foto general de la muestra A1-E2 tras el tratamiento de inhibición.....	51
Figura 42. Detalle de una muestra B3-E2, tratada a la mitad con benzotriazol al 3%. Imagen al microscopio estereoscópico x10.....	51
Figura 43. Detalle de una muestra AB1-E2, tratada a la mitad con BTA 3% + AMT 1%. Imagen al microscopio estereoscópico x25.....	51
Figura 44. Superficie de la muestra AB3-T2 posterior al envejecimiento por humedad relativa. Imagen al estereomicroscopio x20.....	52
Figura 45. Superficie de la muestra AB2-T1 posterior al envejecimiento por humedad relativa. Se aprecia la zona protegida. Imagen al estereomicroscopio x10.....	52
Figura 46. Detalle del crecimiento de hidroxiclорuros sobre la zona protegida de la muestra AB3-T2. Imagen al estereomicroscopio x20.....	52
Figura 47. Muestra AB2-T1. Imagen al estereomicroscopio x10.....	53
Figura 48. Muestra AB3-T2,. Imagen al estereomicroscopio x10.....	53
Tabla 1. Composición química del bronce CuSn6.....	28
Tabla 2. Propiedades físicas del bronce CuSn6.....	28
Tabla 3. Descripción de las probetas preparadas.....	38
Tabla 4 .Comparación de las propiedades físicas del Paraloid®B-72 y Paraloid®B-44.....	67

8. BIBLIOGRAFÍA

- ARGYROPOULOS, Vasilike [et al.].** A survey of the Types of Corrosion Inhibitors and Protective Coatings Used for the Conservation of Metal Objects From Museum Collections in the Mediterranean Basin. en: *Strategies for Saving Our Cultural Heritage, Papers presented at the International Conference on Strategies for Saving Indoor Metallic Collections with a Satellite Meeting on Legal Issues in the Conservation of Cultural Heritage (25 Febrero - 1 Marzo 2007, Cairo)* V. Argyropoulos, A. Hein and M. Abdel-Harith. 2007, TEI of Athens. 5 p. ISBN 978-96087753-7-4
- ARGYROPOULOS, V. BOYATZIS, S- GIANNOULAKI, M.** 2013. *The role of standards in conservation method for metals in cultural heritage. Corrosion and Conservation of cultural Heritage Metallic Artefacts.* nº 65.ReinoUnido.
- ASHKENAZI, D. TAL, O. TAXEL, I.** 2015. Archeometallurgical characterization of late Roman- and Byzantine-period Samaritan magical objects and jewelry made of copper alloys. *Materials Characterization* **102**, pp. 195-208.
- ASHKENAZI, D. BUNIMOVITZ, S. STERN, A.** 2016. Archaeometallurgical investigation of thirteenth–twelfth centuries BCE bronze objects from Tel Beth-Shemesh, Israel. *Journal of Archeological Science: Reports* **6**, pp. 170-181.
- BALBO, A [et al.].** 2012. Effectiveness of corrosion inhibitor films for the conservation of bronzes and gilded bronzes, *Corrosion in Science* **59**, pp. 204-212.
- BARRIO MARTÍN, J.** “la conservación y restauración de los metales arqueológicos” en *Propuestas metodológicas y arqueometría. Conservation and restoration of archaeological metals: methodological proposals and archaeometry*
- BARRIO MARTÍN, J., Y CANO DÍAZ, E.** 2015. Actas del II Congreso de Conservación y Restauración del Patrimonio Metálico. *MetalEspaña 2015.* Segovia, Real Casa de la Moneda.
- CANO, E., [et al].** 2003. Copper corrosion inhibition by triphenylmethane derivatives in sulphuric acid media. *Corrosion Science*, **45**.

- CANO, E., LAFUENTE, D., BASTIDAS, D.M.** 2010. Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: a review . *Solid State Electrochem* **14**, pp. 381–391
- CANO, E., [et al].** 2011. *Corrosión y protección de metales para la construcción y el patrimonio cultural*, España: Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM)- CSIC.,
- CARLO, G. [et al].** 2017, Artificial patina formation onto copper-based alloys: Chloride and sulphate induced corrosion processes, *Appl. Surf. Sci.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.080>
- COLLETI, F., [et al].** 2017. Archaeometric analysis of Roman bronze coins from the Magna Mater temple using solid-state voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. *Analytica Chimica, Acta* **955**, pp. 36-47
- CRADDOCK, P.T.** 1978. The composition of the copper alloys used by the Greek, Etruscan and Roman civilizations.3. The Origins and Early Use of Brass. *Journal of Archaeological Science*, **5**. pp. 1-16.
- DAVAMI, P. OUSBASHI, O.** Metallography and microstructure interpretation of some archaeological tin bronze vessels from Iran. *Materials Characterization*, **97**, pp. 74-82
- DIAZ MARTINEZ, S.** 2011. *Técnicas metodológicas aplicadas a la conservación-restauración del patrimonio metálico*. Madrid: Ed. Secretaria general técnica, nipo: 551-11-041-1.
- DUGDALE, I. COTTON, J B.** 1963. *An electrochemical investigation on the prevention of staining of copper by benzotriazole*. *Corrosion Science* **3**, 2.
- FALTERMEIER, R. B.** 1999. *A corrosion inhibitor test for copper-based artifacts*. *Studies in Conservation*, **44**. EEUU.
- FIGUEIREDO, E.** 2014. Investigating Early/Middle Bronze Age copper and bronze axes by micro x-ray fluorescence spectrometry and neutron imaging techniques. *Spectrochimica Acta Part B*, **122**. (2016), pp. 15-22.
- GARNOKAR, M. C. PANDIT, V. GAYATHRI, P. SREENIVASA, T. A.** 1988. *A novel method for conservation of copper-based artifacts*. *Studies in Conservation*, **33**. EEUU.

- GAUDENZI ASINELLI, M. MARTINÓN-TORRES, M.** 2016. Copper-alloy use in a Tyrrhenian medieval town: The case of Leopoli-Cencelle (Italy). *Journal of Archeological Science: Reports* **7**. pp. 597-608.
- GIUMLIA-MAIR, A.R.** 2005. Copper and copper alloys in the southeastern Alps: an overview. *Archaeometry* **47** (), pp. 275–292.
- GOLFOMITSOU, S. MERKEL, J. F.** 2004. *Synergistic effects of corrosion inhibitors for copper and copper alloy archaeological artefacts*. Metal 04 Proceedings of the Interim Meeting of the ICOMCC Metal WG. Australia.
- GOLFOMITSOU, S. MERKEL, J. F.** 2004. *Understanding the efficiency of combined inhibitors for the treatment of corroded copper artefacts*, Proceedings of the Interim Meeting of the ICOMCC Metal Metal WG, p. 38–43,
- GOLFOMITSOU, S. MERKEL, J. F.** 2007. *Understanding the efficiency of combined inhibitors for the treatment of corroded copper artefacts*. Metal 07 Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metal WG. Holanda.
- GONZÁLEZ, E y LEAL, J.** 2008. Comportamiento de consolidantes de metales sometidos a envejecimiento acelerado. Bienes Culturales, *Revista del Instituto de Patrimonio Histórico Español* **8**, pp. 223-231.
- GRIGUCEVICIENE, A.,[et a].** 2016. Application of sol-gel method for the conservation of copper alloys. *Microchemical Journal* **124**, pp. 623-628
- JIMÉNEZ ÁVILA, A.** 2004. El trabajo del Bronce en el Orientalizante Peninsular: algunas cuestiones referidas a la tecnología en Actas del congreso: Ámbitos tecnológicos, ámbitos de poder. La transición Bronce Final-Hierro en la Península Ibérica. Junta de Extremadura, Madrid.
- KHIATI, Z [et al.].** 2011. Corrosion inhibition of copper in neutral chloride media by a novel derivative of 1,2,4-triazole, *Corrosion in Science* **53**, pp. 3092-3099,
- KOSEC,T. [et al].** 2010. *Investigation of the corrosion protection of chemically and electrochemically formed patinas on recent bronze*. *Electrochimica Acta*, **56**, 2. Suiza.

- LECHTMAN, H., KLEIN, S.** 1999. The production of copper–arsenic alloys (arsenic bronze) by cosmelting: modern experiment, ancient practice, *Journal of Archaeological Science* , **26**, pp. 497–526
- LEYGRAF, C., [et al].** 2016. *The Atmospheric Corrosion chemistry of Copper. Appendix E, en Atmospheric Corrosion, Second Edition.* John Wiley & Sons.
- MARTUSCELLI, E.** 2014. Chimica, scienza e tecnologia dei materiali per la conservazione dei beni culturali. Università Suor Orsola Benincasa, Napoli. Italia.
- NERANTZIS, N.** 2012. Shaping Bronze by Heat and Hammer: An Experimental Reproduction of Minoan Copper Alloy Forming Techniques. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* **12**, pp. 237–247
- NORTH, N. A y PEARSON, C.** 1978. Washing methods for chloride removal from marine iron artifacts. *Studies in Conservation*, **23**, pp. 174-186.
- OTMAC̃IC, H., [et al].** 2012. An electrochemical impedance study of the corrosion protection of artificially formed patinas on recent bronze. *Electrochimica Acta*, **83**, pp. 28– 39
- POLYMER-BASED NANOCOMPOSITES BY SOL-GEL ROUTES**, Applications of. En: Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Elsevier Science Ltd, 2001, p. 7561.
- SEASE, C.** 1978. *Benzotriazole: a review for conservators.* *Studies in Conservation*, 23.EEUU. ISSN: 0039-3630.
- SELWYN, L [et al.].** 1999. The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akaganeite. *Studies in Conservation*, **44**, pp. 217-232,.
- SOUISSI, N., [et al].** 2007. Corrosion behaviour of Cu–10Sn bronze in aerated NaCl aqueous media – Electrochemical investigation. *Corrosion Science* **49** , pp. 3333–3347
- ROBBIOLA, L. Y PORTIER, R.** 2006. A global approach to the authentication of ancient bronzes based on the characterization of the alloy–patina–environment system. *Journal of Cultural Heritage* **7** 1–12. Laboratoire de métallurgie structurale ENSCP, 11, Paris.

- ROBBIOLA, L. [et al].** 2008. Characterisation of anodic layers on Cu–10Sn bronze (RDE) in aerated NaCl solution. *Corrosion Science*, **50**, pp. 2205–2215
- ROVIRA, S., MONTERO-RUIZ, I.** 2013. Iberia: technological development of prehistoric metallurgy, en: S. Burmeister, S. Hansen, M. Kunst, N. Muller-Scheeßel (Eds.), *Metal Matters*, Verlag Marie Leidorf GmbH, Rahden, pp. 231–239.
- SHASHOUA, Yvonne [et al.],** Protection of iron and steel in large outdoor industrial heritage objects, en: Nordic Association of Conservators Conference 2009: “Incredible Industry NKF - Preserving the evidence of industrial society (18ª : 2009, Museo Nacional de Dinamarca, Copenhagen) 15 p.
- THORNTON, C.P.** 2007. Of brass and bronze in prehistoric Southwest Asia, *Metals and Mines: Studies in Archaeometallurgy*, pp. 189–201.
- UNE-EN ISO 9142:2003.** Guía para la selección de condiciones de envejecimiento normalizadas de laboratorio para someter a ensayo juntas pegadas.
- UNE-EN ISO 8565:2011.** Metales y aleaciones. Ensayos de corrosión atmosféricas. Requisitos generales
- UNE-EN ISO 9227:2012.** Ensayos de corrosión en atmósferas artificiales. Ensayos de nieva salina
- VALÉRIO, P., [et al].** 2010. Technological continuity in Early Iron Age bronze metallurgy at the south-western Iberian Peninsula—a sight from Castro dos Ratinhos, *J. Archaeol. Sci*, **37**, pp. 1811–1819.
- VARVARA, S. [et al].** 2013. Thiadiazole derivatives as inhibitors for acidic mediacorrosion of artificially patinated bronze. *Materials and Corrosion*, **65**, No. 12, pp. 1202-1213
- WANG, J., [et al].** 2006. Formation processes of CuCl and regenerated Cu crystals on bronze surfaces in neutral and acidic media, *Appl. Surf. Sci*, **252**, pp. 6294–6303
- WANG, J., WU, Y., LIU, J.** 2013. Effectiveness of Corrosión Inhibitors on Bronze and Cast Iron with Prefilming Treatment, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8**, pp. 4631–4640

RECURSOS EN LÍNEA

Wuxi Taixie Metal Co. Ltd. Aleación de cobre C51900 Cw452k C5191. Detalles del producto. [En línea] disponible en: <http://es.made-in-china.com/co_taixie/product_Copper-Alloy-Cw452k-C51900-C5191-Bronze-Strip_rsnusuiyg.html> [consulta 27/06/2017]

Información obtenida de la web Geiic Grupo Español de Conservación, Fichas Técnicas [Recurso en línea], disponible en: http://ns2.pezred.net/index.php?option=com_fichast&Itemid=83&tasko=viewo&task=view2&id=66 [consulta 24/06/2017]

9. AGRADECIMIENTOS

Agradecer a mis tutoras, la Dra. Montserrat Lastras y la Dra. Dolores Julia Yusá por su dedicación, orientación y medios aportados para la realización del presente trabajo.

Gracias a mi familia y amigos por no dejar de apoyarme y animarme en todo momento.

10. ANEXO

A continuación se exponen los datos técnicos de los productos inhibidores y protectores utilizados en el presente estudio⁹¹:

BTA

El Benzotriazol, también 1,2,3-benzotriazol, consiste en un compuesto heterocíclico derivado del nitrógeno, de fórmula $C_6H_5N_3$. Su número de registro CAS es 95-14-7.

Su apariencia es la de pequeños granos de color entre amarillo y beige, de peso específico de 119 g/mol. Es soluble en agua, etanol, benceno, cloroformo dimetilformamida y tolueno. Y su estabilidad se mantiene hasta los 200 °C.

Su acción sobre el cobre consiste en hacer enlace químico con el Cu I y II, formando un complejo polimérico, Cu-BTA, insoluble al agua.

Entre sus desventajas está el ser un compuesto volátil, al ser inestable en condiciones ácidas, desaparece con el tiempo, y puede producir cambios en la superficie del metal.

En cuanto a su toxicidad, está siendo actualmente revisada. Aunque se cree que puede ser potencialmente cancerígeno. Entre otros riesgos está su toxicidad por ingestión e inhalación, y por irritación de la piel. Por ello es preciso el uso de guantes.

AMT

El AMT, 5-amino-2-mercapto-1,3,4 tiadiazol, es un compuesto sulfurado derivado de los triazoles, de fórmula $C_2H_3N_3S_2$. Su número de registro CAS es 2349-67-9.

Se presenta como un polvo cristalino de color amarillo-blanquecino, con un peso específico 133.19 g/mol

Presenta mayor solubilidad en etanol que en agua (2 g/L), siendo mucho menos soluble en agua que el BTA (20 g/L), aunque su solubilidad se ve incrementada con la subida de temperatura. Es estable hasta alcanzar los 245 °C de temperatura.

Su acción inhibidora sobre el bronce consiste en la formación de complejos poliméricos insolubles con el cobre I y II de la aleación y sus productos de corrosión en superficie. Su acción anticorrosiva se ve potenciada con pH ácidos.

En cuanto a su toxicidad, al igual que en el BTA, existen sospechas de que este compuesto sea cancerígeno, de modo que su inhalación debe ser evitada.

⁹¹ La información presentada ha sido extraída de las siguientes fuentes:

- .cts.europe en <<https://www.ctseurope.com/es/scheda-prodotto.php?id=24>>
- Rohm and Haas 2007, en:
<<http://www.conservationssupportsystems.com/system/assets/images/products/B72tech.pdf>>
- FALTERMEIER, R. B. 1999. Op. Cit.

Paraloid® B-72

Resina termoplástica a base de metilacrilato-etilmetacrilato. Es soluble en xileno, acetona, tolueno, white spirit y alcohol isopropílico, y ligeramente soluble en etanol.

Sus propiedades físicas con comparadas con las del Paraloid® B-44 en la tabla 4.

Paraloid® B-44

Es un copolímero de Metil-metacrilato, y etilacrilato. Es soluble en tolueno, xileno, ésteres y cetonas, y poco soluble en alcoholes e hidrocarburos alifáticos.

Sus propiedades físicas comparadas con las del Paraloid® B-72 aparecen en la tabla 4.

Tabla 4. Comparación de las propiedades físicas del Paraloid®B-72 y Paraloid®B-44

Propiedades físicas	Resinas	
	Paraloid®B-72	Paraloid®B-44
Tª transición vítrea (°C)	40 °C	60 °C
Dureza (Knoop en kg/mm ²)	10-11	15-16
Densidad (g/cm ³)	1,15	1,18
Viscosidad (cP)	100-1000	850-1700
Índice de refracción	1.487	1.479