

# LA CONSERVACIÓN DE OBJETOS METÁLICOS

Carla Álvarez Romero

Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València

**Autor de contacto:** Carla Alvarez Romero, carla.alvarez.romero@gmail.es

**RESUMEN:** Con este trabajo se pretende realizar una revisión de los tratamientos y técnicas de conservación y restauración utilizados en los últimos años sobre objetos de cobre y sus aleaciones, así como las técnicas empleadas para el control de dichas intervenciones, el testado de nuevos productos y el uso de nuevos materiales.

**PALABRAS CLAVE:** Cobre, limpieza, decoloración, inhibición, protección, control intervenciones.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los metales y la tecnología usada para trabajarlos han desempeñado un papel fundamental en el desarrollo de las civilizaciones. Su nivel social y económico se mide, principalmente, en base al nivel tecnológico usado y llega incluso a dar nombre a la ordenación cronológica de algunas etapas de la Historia como la Edad del Cobre o Calcolítico, la del Bronce o la del Hierro. Por este motivo los procesos metalúrgicos y los resultados de esta actividad son objeto de estudio desde diferentes áreas de conocimiento como verdaderos testimonios de civilizaciones pasadas.

El patrimonio metálico abarca una gran variedad de objetos de diferente naturaleza y tipología, y cada uno de ellos ha estado sometido a condiciones de conservación específicas desde su creación (enterramiento, subacuáticas o aéreas) hasta llegar al momento presente en el que se halla expuesto en condiciones medioambientales no siempre favorables. Encontramos desde pequeñas piezas en vitrinas de museos, pasando por grandes esculturas en el centro de ciudades expuestas a la contaminación ambiental, hasta objetos arqueológicos para los que se ha optado por mantener en el lecho marino donde se hallaron. En unas determinadas condiciones de exposición, factores como la luz, la temperatura, la humedad, el biodeterio o el propio deterioro antrópico pueden llegar a hacer que dichos materiales modifiquen su estructura química y física.

La mayoría de los metales no se encuentran en estado nativo en la naturaleza, los objetos metálicos son el resultado de una serie de procesos a los que se someten las materias primas constituyentes. En estos procesos las materias primas (minerales o menas conteniendo el elemento metálico en forma iónica) sufren transformaciones físico-químicas mediante diversas operaciones metalúrgicas que los reducen al estado metálico con propiedades físico-mecánicas apropiadas.

Por esta razón, las piezas metálicas tienen una gran tendencia a sufrir procesos de corrosión, ya que el metal es termodinámicamente inestable e intenta regresar a su estado original y volverse estable formando productos de oxidación o compuestos de fórmulas similares a las de los minerales de los que proceden modificando la forma, color y textura del objeto metálico (Figura 1).

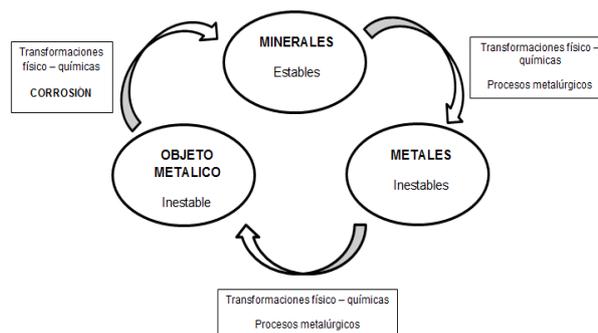


Figura 1. Ciclo de vida de un objeto metálico.

La corrosión de los diferentes metales ha sido estudiada de una manera muy amplia, siendo el principal objetivo de las restauraciones frenarla para que los objetos no acaben desapareciendo y puedan mantener su estructura y cohesión.

Esta preocupación ha existido desde la Antigüedad, como reflejan los escritos de numerosos autores como por ejemplo Pausanias, Vitruvio o Plinio. Los tratamientos consistían en la limpieza y posterior aplicación de grasa, y se realizaban únicamente en obras metálicas que tenían una cierta importancia, aunque también están constatadas en objetos metálicos cotidianos, como por ejemplo el uso de remaches para su reparación (Moreno y Dávila, 2009).

Gracias a los avances de la ciencia, se están aplicando nuevas técnicas, productos y materiales en restauración

y conservación los cuales se encuentran en constante revisión y estudio, siempre respetando los criterios de intervención definidos por la comunidad científica y desde el máximo respeto a la obra.

El objetivo de este trabajo es realizar una revisión de los tratamientos y técnicas de conservación y restauración que se han llevado a cabo en los últimos años sobre objetos de cobre y sus aleaciones, así como el control de dichas intervenciones y el testado de nuevos productos y materiales.

Esta investigación, centrada en establecer los antecedentes y el estado actual del arte en técnicas analíticas de control de tratamientos de limpieza de patrimonio metálico, constituye la primera fase de una investigación más amplia que se inscribe dentro del proyecto I+D “Aplicación de las técnicas nanoelectroquímicas y biotecnologías en el estudio y conservación del patrimonio en metal” Referencia: CTQ2014-53736-C3 adscrito al Programa estatal de fomento de la investigación científica y técnica de excelencia, subprograma estatal de generación del conocimiento, MINECO. (2015-2017).

En dicho proyecto se pretende explorar las capacidades de las técnicas nanoelectroquímicas (voltametría de micropartículas, microscopía electroquímica de barrido, microscopía de fuerza atómica hibridada con voltametría de micropartículas y microscopías electrónicas avanzadas (TEM, FESEM-FIB) en la caracterización y control de tratamientos de limpieza y biolimpieza de patrimonio metálico.

## 2. EL COBRE Y SUS ALEACIONES

El cobre, junto al oro, fue uno de los primeros metales en trabajarse en la Antigüedad. Puede aparecer en la naturaleza en estado nativo o extraerse de otros minerales mediante transformaciones físico – químicas (Montero, 2010:161).

Los minerales de los que se extrae el cobre son la cuprita (un óxido rojo de cobre con un contenido aproximado del 88,8% en cobre), la melaconita (óxido negro con alrededor de un 79,8% de cobre), la azurita (carbonato azul con un 65,5% de cobre) o la malaquita (carbonato verde con un 57,33% de cobre). Para tratar los óxidos y procesarlos sólo es necesario realizar una reducción, sin embargo los minerales sulfatados tienen un procesamiento más complejo, de lo que se puede deducir que las primeras menas en usarse fueron los óxidos y los carbonatos, y conforme fue aumentando el nivel tecnológico de las comunidades se comenzaron a usar otro tipo de minerales (Eiroa, 2006:119).

Los primeros objetos de cobre que se han encontrado datan de contextos neolíticos, en Afganistán, Pakistán,

Iraq y Anatolia sobre el 5000 a.C., y en Egipto (Naqada I) y Mesopotamia (El Obeid III – IV) alrededor del 3800 a.C. En Europa el trabajo en cobre comienza sobre el 4000 a.C. en los Balcanes y algo después en la península Ibérica. (Eiroa, 2006:120).

Es cuando se consigue reducir la casiterita, que se suele encontrar en rocas graníticas, cuando comienza a alearse el cobre con el estaño para producir bronce. Éste es más duro y menos frágil que el cobre, y además facilita la manufactura de la pieza, como por ejemplo evitar la formación de burbujas o el martilleado sin que se vuelva frágil (Renfrew y Bahn, 1993:311). Otro mineral con el que se puede alea el cobre para realizar bronce es el arsénico, aleación de la cual datan las primeras piezas de bronce encontradas en Israel hacia el 3200 a.C., aunque se piensa que el descubrimiento del bronce estannífero sería muy anterior, entre el 4000 y el 3500 a.C. (Eiroa, 2006:120).

Dependiendo de la cantidad de cobre y de estaño que compongan la aleación podemos encontrar bronce de diferentes colores, como rojos, amarillos o naranjas e incluso blancos (Tabla 1). La aleación con estaño tiene una serie de ventajas como son la mayor dureza y la menor temperatura de fusión, lo que implica una mayor facilidad a la hora de trabajarlo (Montero, 2010:171).

Tabla 1. Composición y color de los diferentes tipos de bronce.

BRONCES		
Cobre (Cu)	Estaño (Sn)	Color
10%	90%	Rojo
10 – 20%	90 – 80%	Naranjas / Amarillos
+20%	-80%	Blanco

Los bronce binarios (dos componentes en la aleación) se pueden alea con nuevos metales formando las denominadas aleaciones ternarias. El tercer elemento que se le añade al bronce normalmente es el plomo. Las aleaciones con plomo dotan de unas características diferentes a los bronce. Debido a la baja solubilidad del plomo, crea en el bronce muchos segregados, y hacen que el bronce plomado sea un material más blando y poco adecuado para trabajos mecánicos, pero tiene dos ventajas para la fundición de objetos: baja el punto de fusión de la aleación y se puede trabajar con mayor volumen de metal en la colada, y al tener un mayor rango de temperatura de solidificación puede adaptarse mucho mejor a la forma del molde. Uno de los mayores usos del bronce plomado es la estatuaria (Montero, 2010:176). También encontramos otros tipos de bronce ternarios en los que se añade, por ejemplo, zinc, muy usado para la fabricación de cañones, plata, aluminio,

que le dota de una buena resistencia a la corrosión debido al que el óxido de aluminio que se forma actúa como capa protectora, o incluso con silicona, muy usado en arquitectura.

El níquel y el cobre son completamente solubles el uno en el otro y presentan gran resistencia a la corrosión, que aumenta si se le añade pequeñas proporciones de hierro o manganeso. Esta aleación, originaria de China, es muy usada en monedas y también se hizo muy popular con el *Art Decó*, donde los elementos decorativos de la arquitectura se realizaban con estos metales. En arquitectura fue sustituida progresivamente por el aluminio y el acero inoxidable hacia 1950.

El zinc es otro de los metales con los que se puede alea el cobre. Esta aleación es llamada latón, y al igual que ocurre con las mencionadas anteriormente el rango de color del latón es muy variable, encontramos latones de color rojo cobre, hasta el amarillo o el blanco, siempre dependiendo de la cantidad de zinc que contenga.

El latón fue usado por los romanos para realizar acuñaciones y objetos de adorno, y en el siglo XVIII volvieron a ser muy populares, ya que, la aleación con alrededor de un 15% de zinc, es muy parecida en al color del oro y se usó en joyería, relojes, pitilleras e incluso botones. En la actualidad es muy usado para esculturas, y nos encontramos con aleaciones de latón con estaño, plomo, manganeso e incluso silicona.

El cobre también se puede alea con oro o plata. Estas aleaciones son tradicionales japonesas, *shakudo* es el nombre que recibe la aleación de cobre con oro, que se encuentra en un 4 – 5 %, y las aleaciones con plata, en la que la plata se encuentra en proporciones de cerca de un 25% recibe el nombre de *shibuichi*. Además de alearse con el cobre, otra forma de trabajar estos metales preciosos junto al cobre es mediante las amalgamas o los chapados, que consisten en patinar el objeto de cobre con alguno de estos dos metales para darle una apariencia diferente (Selwyn, 2004: 51 - 58).

Tabla 2. Principales aleaciones de cobre, porcentajes y usos.

	COBRE (%)	ESTAÑO (%)	OTROS	USOS
<b>BRONCES</b> (Cobre + Estaño)	88	10	2% zinc	Cañones
	85 - 75	15 - 25		Campanas
	80	20		<i>Speculum metal</i> Bronce blanco Usado como espejos por romanos y

				chinos
			1, 5 – 6% plomo	Estatuaria
			4% silicona	Arquitectura
<b>COBRE + NÍQUEL</b>	COBRE (%)	NÍQUEL (%)	OTROS	USOS
	88	+ 12		Níquel blanco
	95 - 80	5 - 20		Aleaciones comerciales
	75	25		Monedas
	65	17	18% níquel	<i>Plata Germana. Art Decó. (1900)</i>
<b>LATÓN</b> (Cobre + Zinc)	COBRE (%)	ZINC (%)	OTROS	USOS
	± 85	± 15		Joyería, relojes, pitilleras, botones. Siglo XVIII
			1% estaño	Objetos navales y cartuchos II Guerra Mundial
		Estaño, plomo, manganeso, silicona.	Esculturas	
<b>COBRE + ORO</b>	96 – 95 % cobre	4 – 5 % oro		<i>Shakudo</i> , chapados o amalgamas
<b>COBRE + PLATA</b>	75 % cobre	25 % plata		<i>Shibuichi</i> , hojas de plata

### 3. LA CORROSIÓN DEL COBRE

Debido a la propia naturaleza de las piezas y los elementos que la componen, es muy importante, a la hora de hacer cualquier tipo de intervención, conocer las patologías y los tipos de corrosión que nos vamos a encontrar en cada uno de estos objetos.

En el caso del cobre, los productos de corrosión más representativos que encontraremos en las piezas serán los óxidos, los carbonatos y los cloruros.

### 3.1. Óxidos de cobre

Estos productos de corrosión son muy comunes en metales antiguos e históricos con base cobre, y suelen formar pátinas estables y protectoras para los objetos.

- Cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). La cuprita es un óxido de cuproso de color rojizo que se suele formar por encima de la superficie metálica. Los átomos de oxígeno migran hacia el interior y los átomos metálicos hacia fuera, y es así como poco a poco se va formando la película. La cuprita se puede formar por la exposición al aire húmedo, durante el periodo que ha estado enterrado el objeto de bronce o durante el uso de la pieza (Scott, 1997).
- Tenorita ( $\text{CuO}$ ). Óxido cúprico de color negro, y al igual que la cuprita, insoluble en agua. A medida que la capa de cuprita se va espesando es cuando aparecen las pequeñas manchas de tenorita. Suele aparecer cuando el objeto ha estado en contacto con una fuente de calor, durante su vida útil o durante su enterramiento (Scott, 2002).

### 3.2. Carbonatos de cobre

Estos minerales son conocidos y usados desde la Antigüedad como pigmentos. Ambos tienen una composición muy parecida, y aparecen cuando el objeto ha estado enterrado o en contacto con el suelo (Díaz y García, 2011: 19 – 22).

- Azurita ( $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ). Es de color azul y normalmente aparece como pequeñas manchas. Ha sido usada tradicionalmente como pigmento azul y suele estar asociada a la malaquita.
- Malaquita ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ). Es un hidroxicarbonato de cobre de color verde oscuro más común que la azurita y más estable. Fue usada ya desde el antiguo Egipto para realizar fundiciones o como pigmento para dar color a los cristales.

### 3.3. Cloruros de cobre

De todos los tipos de corrosión que puede presentar el cobre, los cloruros son los más peligrosos para la conservación del objeto. Son conocidos como el “cáncer o la enfermedad del cobre”, lo cual implica un deterioro progresivo de las piezas debido a la existencia de cloruro cuproso (nantoquita) en la proximidad de la superficie metálica.

El cloruro cuproso puede permanecer estable hasta que en presencia de humedad y oxígeno se produce la reacción química, momento en el que el compuesto se

vuelve inestable y comienza la conversión en trihidroxicloruro de cobre. La pieza sufre un estrés físico que puede llevar la aparición de agrietamientos, fracturas o un aspecto pulverulento de color verde claro de la superficie.

La enfermedad del bronce puede hacer que un objeto que aparentemente es sólido se convierta en polvo. Aun así, la existencia de cloruros no implica necesariamente que la pieza sufra éste mal (Scott, 2002).

- Nantoquita ( $\text{CuCl}$ ). Cloruro cuproso muy inestable y de color verde pálido.
- Atacamita ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ). Su color puede variar desde el verde claro hasta el verde oscuro. Nunca aparece como una capa continua en el metal.
- Paratacamita ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$ ). Es de aspecto pulverulento y color verde claro.

Tabla 3. Principales productos de corrosión del cobre.

PRODUCTOS DE CORROSIÓN DEL COBRE		
ÓXIDOS	CARBONATOS	CLORUROS
Cuprita	Azurita	Nantoquita
Tenorita	Malaquita	Atacamita
		Paratacamita

## 4. LIMPIEZAS

Para poder intervenir cualquier pieza lo primero que se ha de hacer es un estudio exhaustivo de la misma, el contexto en el que ha estado, su historia, los productos de corrosión y patologías que presenta, el estado de conservación en el que se encuentra, tener en cuenta la información que se desea extraer de la pieza y la finalidad con la que se está realizando.

No existe un procedimiento o “receta” para realizar la restauración del bronce, el tratamiento será específico para cada pieza: su antigüedad, el contexto en el que haya estado, su composición química y el estado de conservación en el que se encuentre.

Para poder determinar todos estos factores es necesario que antes de llevar a cabo su intervención, se estudie toda la documentación y se lleven a cabo estudios de la pieza ya que la restauración es un proceso irreversible y se podría perder gran parte de la información si esto no se realiza convenientemente.

## Clasificación

Atendiendo a su naturaleza, el tipo de productos y las herramientas utilizadas podemos establecer diferentes tipos de limpieza de objetos de bronce:

### a) Limpieza mecánica

Gracias a la limpieza mecánica vamos a poder sustraer gran parte de concreciones y suciedad que los recubren los materiales. Este tipo de limpieza es una de las más controlables por el restaurador y con ella se consiguen resultados excepcionales. Antes de realizar este tipo de limpiezas debemos conocer la consistencia física de la pieza, ya que si se ejerce demasiada presión se puede llegar a fracturar. También se ha de tener en cuenta que con este tipo de tratamientos se puede llegar a la pérdida de material por abrasión si no se para en el nivel de limpieza adecuado.

Los instrumentos empleados para este tipo de limpieza proceden del ámbito quirúrgico: bisturís, escalpelos, hisopos humectados o jeringuillas; tornos de brocas intercambiables que según el producto a eliminar tienen diferentes durezas y composición (corindón, caucho, cepillos metálicos, etc.); o sistemas de proyección de abrasivos de diversa naturaleza y granulometría, pueden ser tanto vegetales (Frigerio e Iglesias, 2013) como cáscaras de nueces o almendras, hasta microesferas de vidrio con un nivel abrasivo mayor.

### b). Limpieza química

Hay ocasiones en las que las acciones mecánicas no consiguen alcanzar el nivel de limpieza requerido para la pieza, por lo que hay que combinarlas con otro tipo de limpieza como puede ser la química. Ésta debe usarse en objetos que no estén muy mineralizados o tengan fisuras, ya que transforman compuestos insolubles en solubles y pueden llegar a producirse cambios en su composición química o fragmentarse. El mayor inconveniente es su difícil control. Después de cada limpieza química siempre se ha de eliminar el exceso del reactivo para evitar alteraciones indeseadas, y se deben aclarar y secar cuidadosamente.

Antes de realizar limpiezas de este tipo debemos de conocer a nivel químico la composición de los productos de corrosión que hay que eliminar, ya que dependiendo de éstas utilizaremos un producto de limpieza u otro. Los productos que más se usan son los disolventes orgánicos y los agentes complejantes.

- Disolventes. Los disolventes orgánicos, como por ejemplo el tricloroetileno o las cetonas, se pueden usar para eliminar depósitos superficiales, de tipo

lipídico o polímeros sintéticos procedentes de intervenciones anteriores (Meyer – Roudet, 1999: 99; Matteini, 2003).

- Agentes complejantes. Hay gran cantidad de agentes complejantes que se utilizan en la limpieza de bronce. Se suelen usar para eliminar productos de corrosión poco solubles y para que la acción de lavado del agua sea mayor. Dependiendo de la composición de la concreción que queramos eliminar escogeremos uno u otro.

Por ejemplo, para incrustaciones calcáreas que contienen el ión de calcio  $\text{Ca}^{2+}$  se puede utilizar citrato sódico, EDTA (sal tetrasódica), hexametáfosfato o tripolifosfato de sodio (STPP), usado generalmente en objetos arqueológicos (Sharma, Kharbade, 1994).

Para productos de corrosión que contienen iones de cobre  $\text{Cu}^{2+}$  se usa amoníaco, EDTA (sal tetrasódica), formiato o tartrato de sodio y potasio. (Meyer – Roudet, 1999: 100; Huda, 2002).

- Electroquímica. Durante los años 80 fueron muy usadas las limpiezas electroquímicas y electrolíticas para la limpieza de objetos de bronce. Pueden ser realizadas por inmersión o en sitios puntuales y se encuentran en constante revisión y estudio. (Rocca y Mirambet, 2010; Doménech *et al.*, 2009; Degryny, 2010; Doménech, 2010; Barrio *et al.*, 2009).

Se trata de una reacción espontánea que se produce cuando se ponen en contacto dos metales de distinto potencial electroquímico que se encuentran sumergidos en un electrolito. En este tipo de reacciones uno de los metales actúa como ánodo y otro como cátodo. El electrolito usado y su concentración dependerán del material a tratar.

Este tipo de limpiezas puede ser muy agresivo para las piezas, ya que no respeta los diferentes tipos de corrosión desapareciendo incluso las pátinas estables.

- Electrolítica. Es similar a la limpieza electroquímica pero en este caso la reacción que se produce viene dada por una corriente externa.

Se utilizan potenciostatos para poder mantener los parámetros seleccionados y mantenerlos estables, lo que permiten hacer limpiezas selectivas pudiendo aplicarse únicamente a ciertos productos de corrosión (Dubus *et al.*, 2010).

### c). Limpieza criogénica

También se la conoce como “limpieza con Dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ )” o “Iceblasting”. Se trata de un tipo de

limpieza térmica que ha sido muy utilizada en la industria y cada vez se utiliza más en la limpieza de bienes culturales. Los sistemas usados en la industria trabajan con un chorro a alta presión, pero para patrimonio se han tenido que modificar ya que no se puede trabajar a altas presiones. Se han diseñado máquinas de baja presión que utilizan pellets, partículas pequeñas de diferentes diámetros, de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) congelado a unos -80°C que se proyectan hacia la superficie a limpiar (Van der Molen *et al.*, 2010).

Las partículas de CO<sub>2</sub> pasan de estado sólido a gas (subliman) al contacto con la pieza penetrando por las fisuras que pudiera tener no dejando ningún residuo ya que se evaporan en la atmósfera. También se ha podido comprobar que realiza una acción bactericida y fungicida, ya que contribuye a ralentizar la proliferación de microorganismos. (Muñoz Viñas *et al.*, 2014:190).

#### d). Plasma frío

Esta técnica se está utilizando desde hace algunos años para el tratamiento de piezas metálicas (Borrós y Agulló, 2006; Lloret *et al.*, 2009). Consiste en una cámara de vacío donde se hace fluir un gas y en la que, con una descarga electromagnética de alta densidad, el gas se ioniza formando un plasma. Este último es muy reactivo y reacciona con las moléculas de las capas superficiales de los objetos.

El gas que más habitualmente se utiliza es hidrógeno (Díaz y García, 2011: 53). El hidrógeno reduce los compuestos orgánicos haciendo que sea mucho más fácil su eliminación mediante acciones mecánicas ya que están reblandecidos y también es capaz de eliminar óxidos, cloruros y otros productos de corrosión (Borrós *et al.*, 2005).

#### e). Limpieza con láser

Otra de las nuevas tecnologías que se están aplicando para la restauración del patrimonio metálico es el Láser. El fenómeno por el que limpia el láser es conocido como ablación, el cual comprende distintos procesos físico – químicos que intervienen en la pieza tratada. La ablación reúne multitud de fenómenos, la vaporización, la desorción, el sputtering, la eyección, el etching, el spallation, el daño, la generación de plasma, la emisión inducida o el blow – off (Barrio, 2010: 83).

Las primeras aplicaciones que tuvo el láser en la conservación y restauración de obras de arte fueron fachadas pétreas de edificios históricos, y en conjuntos arquitectónicos afectados, principalmente, por la contaminación atmosférica (Barrio, 2010: 80), pero cada vez con más asiduidad se aplica al patrimonio metálico.

El láser es usado tanto en fases de análisis y diagnóstico de las piezas como en tratamientos de limpieza. Cada vez aumentan más los estudios e investigaciones con este tipo de tecnología y se consiguen muy buenos resultados y usado adecuadamente, es muy inocuo para el material.

Hay numerosos estudios que demuestran la aplicación de esta técnica a material metálico en bronce, como pueden ser las intervenciones en la Puerta del Paraíso (Siano *et al.*, 2003), pruebas de limpieza realizadas en materiales arqueológicos (Pini *et al.*, 2000; Fortes *et al.*, 2008), en pennies (Abraham *et al.*, 2000) o en piezas de grandes museos como el Victoria & Albert Museum (Sokhan *et al.*, 2003).

#### f). Biolimpieza

La biolimpieza es una de las técnicas más novedosas dentro de la conservación – restauración del Patrimonio. Su finalidad es la búsqueda de tratamientos que sean menos intervencionistas para las piezas y efectivos (Bosch y Renalli, 2014). Se utilizan diferentes bacterias dependiendo del estrato que se quiera eliminar. Esto ya ha sido probado en la limpieza de pinturas murales obteniendo buenos resultados (Bosch *et al.*, 2010), y en el proyecto en el que se inscribe esta investigación se pretenden desarrollar tratamientos específicos de biolimpieza a objetos de bronce.

## 5. DECLORURACIÓN

La decloruración es uno de los principales problemas que existe hoy en día en la conservación de las piezas realizadas en bronce. Con dichos tratamientos se pretende transformar los cloruros en componentes más estables o bien eliminarlos. Es en las capas internas donde se encuentra el mayor problema ya que en las capas superficiales los tratamientos si son más efectivos.

Los métodos más usados para la decloruración de aleaciones de cobre son:

- Los sellados puntuales con óxido de plata (Ag<sub>2</sub>O), muy lentos y poco eficaces debido a la imposibilidad de sellar uno por uno todos los focos de cloruros (Baglioni y Bouzas, 1999; Frigerio e Iglesias, 2013).
- El sesquicarbonato de sodio (Na<sub>3</sub>H(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Es una sal doble de carbonato y bicarbonato de sodio que se disuelve en agua. Este tratamiento se ha usado tradicionalmente (MacLeod, 1987) y actúa transformando los cloruros de cobre en carbonatos básicos tanto en piezas que han estado enterradas como en piezas provenientes de medios subacuáticos (Pañ *et al.*, 1991). Los inconvenientes que presenta son que

pueden llegar a presentarse cambios de coloración en los metales y que se puede formar calconatrita.

- AMT (2 – Amino – 5 Mercapto – 1, 3, 4 – Tiadiazol). Se trata de un agente complejante con una apariencia física de polvo sólido amarillento soluble en agua caliente y en etanol. Forma compuestos insolubles con los iones de cobre y con sus productos de corrosión, y un compuesto estable con el cloruro cuproso. A consecuencia de su uso pueden formarse depósitos blanquecinos en superficie, aumentar la porosidad de la pieza y aparecer manchas amarillentas donde queden restos de cloruro cuproso o nantokita. Es muy tóxico, llegándose a pensar incluso que puede ser cancerígeno (Cura D'Arse *et al.*, 2007).

## 6. INHIBICIÓN, ESTABILIZACIÓN Y PROTECCIÓN

Para evitar el avance de los procesos de corrosión tanto por vía seca como por vía húmeda (Díaz, García, 2011: 56) es necesario aplicar un tratamiento que estabilice y proteja a las piezas. Los inhibidores son sustancias químicas que ayudan a que los metales mantengan su estabilidad.

Los productos de **inhibición** que más se utilizan para las aleaciones de cobre son:

- Benzotriazol (BTA) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>). Es un polvo cristalino soluble en etanol, benceno, dimetilformamida o tolueno y ligeramente soluble en agua. Puede actuar como inhibidor catódico o anódico, creando una barrera que impide la difusión de los iones cloruro y sulfato. Su eficacia va a depender en gran medida del pH, mostrando mayor efectividad con un pH alrededor de 7. Es volátil, desaparece con el tiempo, y si la pieza que se interviene contiene gran cantidad de cloruros no será efectivo. Produce cambios de coloración en el metal y es cancerígeno, con lo cual hay que manipularlo con extrema precaución (Sharma *et al.*, 2003; Lei *et al.*, 2014).
- 2-AMINO-5-MERCAPTO-1,3,4-TIADIAZOL (AMT). Se utiliza tanto en decloruraciones como en inhibiciones, si la pieza ha sido declorurada mediante este método ya no es necesaria la inhibición. La película protectora que forma este compuesto depende de los valores de humedad relativa del ambiente (Martínez, 2015). También se han ensayado diversos productos químicos que se valoran como alternativa a los inhibidores tradicionales. Para el cobre en concreto se han explorado las posibilidades de los fármacos antifúngicos. Los azoles son compuestos heterocíclicos aromáticos que se usan como inhibidores. Dentro de este grupo de compuestos sintéticos, los más experimentados han sido el ketoconazol, el nizoral, el

fluconazol o el clorotrimazol, de los que hay varios trabajos sobre el uso de éstos como inhibidores para objetos subacuáticos de base cobre (Gece, 2011; Tansuğ *et al.*, 2014; Appa y Narsihma, 2013).

- Bioprotectores. Algunas especies de hongos son capaces de transformar la corrosión del cobre en oxalatos, los cuales tienen una gran estabilidad química, y se están estudiando como posibles inhibidores.

- Aceites esenciales: Se piensa que la actividad de inhibición de la mayoría de los aceites esenciales es debido a la presencia de taninos de celulosa y compuestos policíclicos que ayudan a la formación de películas sobre la superficie del metal. Hay evidencias del uso de extractos de plantas como la celidonia para el control de la corrosión de metales desde 1930. Como inhibidor del cobre se ha investigado sobre una solución acuosa de miel (Bothi y Gopalakrishnan, 2008).

- Inhibidores Volátiles de la Corrosión (IVC o VCI). Estos inhibidores no están en contacto directo con el metal, sino que se encuentran en pastillas, plásticos, espumas o papel en ambientes cerrados. El vapor se condensa al contacto con el metal, se hidroliza y por la humedad libera los iones que protegen la pieza. (Cano y Lafuente, 2013).

Dependiendo del inhibidor elegido el método de aplicación sobre la superficie metálica será diferente, pero los más extendidos hoy en día son la aplicación con pincel, mediante cámara de vacío o con baños e inmersiones.

Además de la elección del producto adecuado es muy importante el control medioambiental del espacio en el que estará la pieza para disminuir la velocidad de corrosión.

Pero para conseguir el aislamiento completo de la corrosión y frenarla al máximo se han de sellar todos los poros y fisuras que el objeto metálico pueda llegar a tener, mediante la aplicación de un producto que cree una película cubriente a modo de barrera consiguiendo, de esta manera, que el metal no interactúe con el medio ambiente.

Para la **protección** del bronce se utiliza principalmente:

- Resinas acrílicas. Dentro de este grupo encontramos el Paraloid® – B72 (resina acrílica compuesta por un copolímero orgánico sintético a base de acrilato de metilo y metacrilato de etilo), el Paraloid® – B44 (un copolímero acrílico a base de metilmetacrilato en más de un 50% y un monómero no declarado) y el Inralac® (laca diseñada para los objetos de cobre compuesto por Paraloid® – B44 y benzotriazol) (Muñoz Viñas *et al.*, 2014). El Paraloid® – B72 se disuelve en tolueno y xileno, es muy flexible y

se puede usar tanto en piezas que vayan a estar en interiores o en exteriores, aunque el más indicado para metales es el Paraloid® – B44, realizado específicamente para este tipo de materiales. El Incralac® es una resina similar pero con BTA añadido que hace que sea especialmente resistente a los rayos UV. Se diseñó especialmente para la protección de piezas de cobre y sus aleaciones y es el más usado por los restauradores. Es soluble en xileno, tolueno, acetona y metanol, muy brillante según viene comercializada y al envejecer acaba amarilleando. Se han realizado numerosos estudios sobre el comportamiento de estas resinas como el de McNamara *et al.*, 2004 en el que comprueban como el biodeterioro afecta al Incralac® en ambientes al aire libre o como le afecta la lluvia ácida (Brunoro *et al.*, 2003).

- Ceras microcristalinas. Es el nombre genérico de formulaciones sintéticas parecidas a las ceras naturales pero más estables. Se comercializan en diferentes formas, con diferentes grados de dureza y diferentes puntos de fusión. Se usan normalmente diluidas en White Spirit. Son hidrorrepelentes y menos brillantes que las resinas acrílicas, pero oscurecen al envejecer y son bastante irreversibles. No están aconsejadas para piezas que vayan a estar en el exterior (Letardi *et al.*, 2016; Muñoz Viñas *et al.*, 2014: 94).

- Resinas alquídicas. Las cuales son elaboradas mediante la deshidratación de un alcohol que se combina con un ácido.

- Resinas naturales. Se han realizado estudios en las que las resinas naturales actúan como protectores para los objetos de cobre como el de Wang *et al.*, 2008, en el que se usa la goma laca modificada con diamina alifática y etanol como disolvente y se consigue ralentizar la velocidad de la corrosión de dicho metal.

- Sol – Gel. Este método produce películas vítreas que protegen a los metales creando barreras protectoras frente a la oxidación (Castro *et al.*, 2000: 705). Son utilizados principalmente en metales que van a estar al exterior, ya que pueden llegar a ser relativamente impermeables, prácticamente no son tóxicas, pero son poco reversibles. Estos sistemas de protección pueden estar realizados con bases de diferentes compuestos y hoy en día se estudian llegando a ser una verdadera alternativa a los métodos tradicionales. Su principal inconveniente es su elevado coste (Kiele *et al.*, 2014; Kiele *et al.*, 2016; Zucchi, 2013). Uno de estos productos es el Ormocer® (ORganically MODified CERamics), realizado mediante la técnica de Sol – Gel y que dependiendo de los compuestos de partida sus propiedades llegan a ajustarse a las necesidades particulares de cada pieza (Pilz y Römich, 1997; Balek *et al.*, 1997).

- Polímeros biodegradables. Las nuevas investigaciones están intentando usar productos biodegradables también en el ámbito de la conservación y restauración, como es el caso del ácido poliláctico (PLA) (Giuntoli *et al.*, 2014), un producto comparable con el polietileno que tiene numerosos usos dentro de la industria como pueden ser envases o juguetes.

## 7. EL CONTROL DE LAS INTERVENCIONES

Otro de los puntos a tener en cuenta para la elección de un tratamiento u otro, además de la problemática específica del objeto y de las características de cada uno de los materiales a emplear, es cómo éstos últimos van a interactuar con la pieza en un futuro, su estabilidad y si va a suponer algún problema añadido.

Para ello hay estudios, como los envejecimientos acelerados, en los que se someten a las piezas, o los productos que van a ser testados, a factores de degradación como la humedad, la temperatura o la radiación para ver cómo reaccionan y cuáles son las ventajas e inconvenientes de usarlos (González y Leal, 2008: 223), o técnicas analíticas que nos pueden ayudar a tomar la decisión más adecuada.

Muchas de estas técnicas instrumentales son las mismas que se han aplicado para realizar los estudios de caracterización de los objetos, el tipo de corrosión y el estado de conservación en el que se encontraba la pieza antes de su tratamiento.

Se pueden dividir en dos grandes grupos, las técnicas analíticas que proporcionan información acerca de las características físicas y morfológicas de las piezas y los cambios que experimentan éstas durante las intervenciones, y las técnicas analíticas que proporcionan información acerca de las características y cambios en propiedades químicas.

A nivel físico o morfológico, las técnicas de las que nos podemos servir para realizar el seguimiento de un tratamiento de limpieza y conservación de una pieza metálica son:

- La lupa binocular y el microscopio óptico, son muy usados por los restauradores en el momento que se están haciendo la intervención, principalmente para comprobar que mediante las limpiezas no se está realizando ningún daño en la superficie (Matteini *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2013).

- Colorímetros y brillómetros, para controlar si al realizar las intervenciones se ve afectado el color original de los metales o si al realizar la protección final, principalmente, las superficies quedan

excesivamente brillantes. Luciano *et al.*, 2009 realizaron este tipo de estudios en el Monumento ai Mille, el cual se encuentra en un ambiente marino cerca de la costa, otro ejemplo es el del Baptisterio de Florencia, en el que Letardi *et al.*, 2016 hicieron una serie de análisis entre las que se encuentra la colorimetría para comprobar el estado de las restauraciones que se habían llevado con anterioridad.

A nivel químico encontramos multitud de técnicas, que nos dan información de los nuevos materiales que tras los tratamientos componen las piezas. También son usadas para el testado de nuevos productos, del estado actual de productos usados en intervenciones llevadas a cabo hace años, y de la forma en la que éstos interactúan en diferentes ambientes, temperaturas, humedad o incluso cómo se comportan con el paso del tiempo.

- Con los potenciostatos podemos conocer la velocidad a la que se corroen las piezas y también son usados para conocer la eficacia de tratamientos de inhibición y protección (Dubus *et al.*, 2010).

- Para comprobar si las decloruraciones han sido eficaces se utilizan los test de corrosión activa en cámara de humedad, aunque no es muy aconsejable en determinadas piezas, ya que se corre el riesgo de que puedan aparecer focos de cloruros (Díaz y García, 2011: 51). Además de estos test también se realizan estudios de concentración de sales residuales, técnica empleada por Matteini *et al.*, 2003 mediante cromatografía iónica para comprobar si la decloruración que se había llevado a cabo en la Puerta del Paraíso de Ghiberti había sido adecuada y en qué estado se encontraban ahora los cloruros.

- Gracias a las técnicas espectroscópicas se puede observar si se han producido cambios químicos como la migración de iones o la formación de nuevas especies complejas. Hay diversas técnicas que se aplican al estudio del patrimonio metálico y que, hoy en día, constituyen una herramienta indispensable en los tratamientos de conservación por la gran cantidad de información que aportan. Algunas de las más conocidas son la espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR) (Giuntoli *et al.*, 2014; Salvadó *et al.*, 2005), la espectroscopia Raman (Vandenabeele *et al.*, 2007) o la espectrofotometría ultravioleta visible (UV/Visible), pero hay muchas otras que también se aplican, como la espectroscopia de descomposición inducida por láser (Acquaviva *et al.*, 2004), la espectroscopia electroquímica de impedancia (Ramírez y Cano, 2015; Letardi *et al.*, 2016) o la espectroscopia de plasma inducido (Siano y Agresti, 2015).

- Técnicas de microscopía: microscopio electrónico de barrido con microanálisis de rayos x (SEM-EDX) y microscopio de fuerza atómica (AFM). Son técnicas muy usadas y nos proporcionan tanto

información química como morfológica de las piezas. Además de darnos composiciones químicas elementales, se pueden usar por su gran resolución como microscopio, ya que se consiguen imágenes con mayores aumentos que con la microscopía óptica. En la bibliografía podemos encontrar numerosos trabajos en los que estas técnicas han sido usada para el control de las intervenciones realizadas en piezas de bronce (McNamara *et al.*, 2004; Matteini *et al.*, 2003; Gigante *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2013) y para el estudio de los productos empleados en las intervenciones (Kiele *et al.*, 2014; Giuntoli *et al.*, 2014)

- La difracción de rayos X (DRX) como con la fluorescencia de rayos X (XRF) podemos obtener información cualitativa, cuantitativa (XRF) y estructural (XRD) de las sustancias cristalinas para poder comprobar si la corrosión sigue activa y que compuestos se están formando debido a la actividad. Estas técnicas fueron usadas para la caracterización del monumento funerario del Papa Sixto IV de Antonio del Pollaiuolo que forma parte de los museos Vaticanos (Gigante *et al.*, 2012), el estudio de la corrosión de la Puerta del Paraíso (Siano *et al.*, 2003) o la variación de compuestos que suelen estar presentes en las pátinas de los bronceos antes y después de la limpieza con láser en una campana del siglo VII (Buccolieri *et al.*, 2013). Además también nos pueden ayudar a comprobar si el material ha sufrido alguna restauración de la que no se tenga constancia, como es el caso de una estatuilla de la XII dinastía que representa a Horus niño del Museo Nacional de Cultura histórica de Pretoria en la que gracias a estas técnicas se pudo ver que había sido intervenido con anterioridad (Smith *et al.*, 2011).

- Cromatografías. Estos análisis están basados en la separación de compuestos de una mezcla y la posterior identificación de cada uno de ellos. Se puede usar en el estudio de las sustancias usadas como inhibidores y protectores y las alteraciones que sufren con el paso del tiempo. La cromatografía de iones (Siano *et al.*, 2003; Matteini *et al.*, 2003; Lanterna, 1995) es usada tanto para caracterizar el material que compone la obra como para caracterizar el tipo de corrosión existente, pero también es usada para probar nuevos productos que se van a aplicar en los objetos de cobre y bronce (Giuntoli *et al.*, 2014).

- Técnicas electroquímicas: Se ha incorporado recientemente para el estudio de muestras metálicas de patrimonio (Doménech-Carbó, *et al.*, 2009; Doménech-Carbó, 2010), y puede ser usado en la identificación, especiación y cuantificación de componentes electroactivos en sólidos muy poco solubles. Esta técnica ha demostrado una alta sensibilidad con mínimas cantidades de muestra. La voltamperometría de micropartículas ha permitido el análisis de las capas de productos de corrosión que estaban estratificados (Doménech-Carbó *et al.*, 2010) también la datación de

metales arqueológicos (Doménech-Carbó *et al.*, 2012, 2014). Esta novedosa técnica ha sido usada en el trabajo de Martínez Lázaro (2015: 123 – 125) para la identificación de los productos de corrosión existentes en un casco de bronce.

Cada una de las técnicas descritas son complementarias, en los estudios de los objetos metálicos no sólo se usa una de ellas, si no que dependiendo de la información que queramos obtener podemos usar una, otra o varias.

## 8. CONCLUSIONES

La duración en el tiempo de las piezas metálicas ha sido una preocupación existente desde la Antigüedad donde ya se realizaban diversos tipos de protecciones. Hoy en día sigue siendo caso de estudio y de nuevas investigaciones. Se estudian tanto nuevos materiales como nuevas técnicas que suponen grandes avances tanto para el estudio como para la conservación de las piezas metálicas. Éstas nuevas técnicas han supuesto una auténtica revolución y ha propiciado que se creen equipos multidisciplinares en los que muchos ámbitos de la ciencia tienen cabida.

A la hora de realizar cualquier intervención sobre las piezas, los criterios de restauración actuales deben de estar siempre presentes. Se ha de documentar cada paso, desde fotos iniciales de las piezas hasta los productos, técnicas y análisis que se han usado durante el proceso de restauración y el estudio del material. Todos los productos usados deben de ser compatibles con la pieza original, reversibles y siempre se ha de dar preferencia a técnicas en las que la muestra necesaria sea mínima o inexistente.

Para la conservación de los materiales, después de la intervención, se han de tener en cuenta tanto los materiales que componían la pieza en un origen, como los materiales que se han empleado en las intervenciones y que ahora también forman parte de la naturaleza de estos objetos.

## AGRADECIMIENTOS

La presente investigación está financiada con el proyecto I+D: “Aplicación de las técnicas nanoelectroquímicas y biotecnologías en el estudio y conservación del patrimonio en metal” Referencia: CTQ2014-53736-C3 cofinanciado con fondos FEDER adscrito al Programa estatal de fomento de la investigación científica y técnica de excelencia, subprograma estatal de generación del conocimiento, MINECO. (2015-2017).

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abraham, M.; Northver, P. & Grime, G. (2000): “Incorporation of laser ablation into a proton probe system to study laser ablation of corrosion products and enhance the probe’s analytical capabilities” in *Journal of Cultural Heritage*, 1: S317 – S324.

Acquaviva, S.; De Giorgi, M.L.; Marini, C. & Poso, R. (2004): “Elemental analyses by laser induced breakdown spectroscopy as restoration test on a piece of ordnance” in *Journal of Cultural Heritage*, 5: 365 – 369.

Appa, B.V. & Narsihma, M. (2013): “Formation, characterization and corrosion protection efficiency of self – assembled 1-octadecyl-1H-imidazole films on copper for corrosion protection” in *Arabian Journal of Chemistry*.

Baglioni, R. y Bouzas, A. (1999): “El Hypnos de Almedinilla: metodología y proceso de investigación, intervención y montaje” en *PH*, 28: 43 – 62.

Balbo, A.; Chivari, C.; Martini, C. & Monticelli, C. (2012): “Effectiveness of corrosion inhibitor films for the conservation of bronzes and gilded bronzes” in *Corrosion Science*, 59: 204 – 212.

Balek, V.; Málek, Z.; Cásenský, B.; Niznanský, D.; Šubr, J.; Vecerníková, E.; Römich, H. & Pilz, M. (1997): “A new approach to characterization of barrier properties of ORMOCER protective coatings” in *Journal of Sol – Gel Science and Technology*, 8: 591 – 594.

Barrio Martín, J. (Ed.) (2006): *Innovación tecnológica en conservación y restauración del Patrimonio*. Universidad Autónoma de Madrid.

Barrio, J.; Chamón, J.; Pardo, A.I. & Arroyo, M. (2009): “Electrochemical techniques applied to the conservation of archaeological metals from Spain: a historical review” in *Journal of Solid State Electrochem*, 13: 1767 – 1776.

Barrio, J. (2010): “La tecnología Láser aplicada a los procesos de conservación y restauración de objetos metálicos arqueológicos” en *Patrimonio Cultural de España. Patrimonio e innovación*, 4: 79 – 97.

Barrio Martín, J. (2013): “Principios de conservación en una tecnología de restauración innovadora en el Patrimonio Arqueológico. Aplicación en el Proyecto ARQUEOLÁSER” en *Ge – conservación*, 4: 146 – 164.

Borrós, S.; Robbiola, L.; Esteve, M.; Pugés, M. y Alcayde, M.J. (2005): “Reducción mediante plasma frío de hidrógeno en un protocolo de restauración –

conservación de objetos metálicos de interés arqueológico” en *Afinidad: revista de química teórica y aplicada*, Vol. 62, 519: 513 – 519.

Borrós, S. y Agulló, N. (2006): “La técnica de plasma frío como herramienta en restauración y conservación de material arqueológico” en Barrio, J. (ed.) *Innovación tecnológica en conservación y restauración del Patrimonio*. Universidad Autónoma de Madrid.

Bosch, P.; Regidor, J.L.; Doménech, M.T. y Montes, R. (2010): “Ensayos de biolimpieza con bacterias en pinturas murales” en *Arché. Publicación del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la UPV*, 4 - 5: 117 – 124.

Bosch, P. & Renalli, G. (2014): “The safety of biocleaning technologies for cultural heritage” in *Frontiers in Microbiology*, 5: 155.

Bothi, P. & Gopalakrishnan, M. (2008): “Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media. – A review” in *Materials Letters*, 62: 113 – 116.

Brunoro, G.; Frignano, A.; Colledan, A. & Chiavari, C.. (2003): “Organic films for protection of copper and bronze against acid rain corrosion” in *Corrosion Science*, 45: 2219 – 2231.

Buccolieri, G.; Nassisi, V.; Buccolieri, A.; Vona, F. & Castellano, A. (2013): “Laser cleaning of a bronze bell” in *Applied Surface Science*, 272: 55 – 58.

Cano, E. & Lafuente, D. (2013): “Corrosion inhibitors for the preservation of metallic heritage artefacts” en *Corrosion and Conservation of Cultural heritage Metallic Artefacts*, 65: 570 – 594.

Cano, E.; Crespo, A.; Lafuente, D. & Ramirez, B. (2014): “A novel gel polymer electrolyte cell for in – situ application of corrosion electrochemical techniques” in *Electrochemistry Communications*, 41, 16 – 19.

Castro, Y.; Ferrari, B.; Moreno, R. y Durán, A. (2000): “Recubrimientos sol – gel obtenidos por deposición electroforética (EPD) sobre metales” en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 39, 6: 705 – 710.

Costa, V. & Texier, A. (2010): “Restoration of cultural heritage: evaluation of the compatibility between metals and sealing products” in *Journal of Solid State Electrochem*, 14: 403 – 405.

Cura D’Art, J.; Souza, L.; De Bellis, V.M. & Lins, V. (2007): “ A note on the products of the reaction of AMT with bronze and with three corrosion products of

bronze” in *Studies in Conservation*, Vol. 52, 2: 147 – 153.

Dávila Buitrón, C. y Barril Vicente, M. (1996): “La necrópolis de Navafria de Clares (Guadalajara): estudio y restauración de dos piezas peculiares” en *Boletín del Museo Arqueológico Nacional*, Tomo 14, 1 – 2: 39 – 54.

Degrigny, C. (2010): “Use of electrochemical techniques for the conservation of metal artefacts: a review” in *Journal of Solid State Electrochem*, 14: 353 – 361.

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

Dillmann, P.; Béranger, G.; Piccardo, P. & Matthiesen, H. (eds.) (2007): *Corrosion of metallic heritage artefacts. Investigation, conservation and prediction for long – term behavior*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T. & Costa, V. (2009): *Electrochemical methods in archaeometry, conservation and restoration*, Springer.

Doménech, A.; Doménech, M.T. & Martínez, I. (2008): “Electrochemical identification of bronze corrosion products in archaeological artefacts. A case study” in *Microchimica Acta*, 162: 351-359.

Doménech Carbó, A. (2010): “Electrochemistry for conservation science” in *Journal of Solid State Electrochem*, 14: 349 – 351.

Doménech, A.; Doménech, M.T. & Martínez, I. (2010): “Layer-by-layer identification of copper alteration products in metallic works of art using the voltammetry of microparticles approach” in *Analytica Chimica Acta*, 680: 1-9.

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

Doménech, A.; Doménech, M.T.; Peiró, M.A.; Martínez, I. & Barrio, J. 2012: “Application of the voltammetry of microparticles for dating archaeological lead using polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy” in *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16: 2349-2356.

Doménech A.; Doménech, M.T.; Capelo, S.; Pasies, T. & Martínez, I. (2014): “Dating archaeological copper/bronze artifacts using the voltammetry of

- microparticles” in *Angewandte Chemie International Edition*, 53: 9262-9266.
- Doménech Carbó, M.T. (2008): “Novel analytical methods for characterising binding media and protective coatings in artworks” en *Analytica Chimica Acta*, 621: 109 – 139.
- Dubus, M.; Kouril, M; Nguyen, T.; Prosek, T. & Saheb, M.(2010): “Monitoring copper and silver corrosion in different museum environments by electrical resistance measurement” in *Studies in Conservation*, Vol. 55, 2: 121 – 133.
- Eiroa, J.J. (2006): *Nociones de Prehistoria General*, Ariel Prehistoria, Barcelona.
- Esteve, J., Alonso, M. y Borrós, S. (2001): “Método para la restauración de planchas calcográficas de cinc mediante la técnica de plasma frío” en *Goya: Revista de Arte*, 283 – 284: 308 – 312.
- Fortes, F.J.; Cabalín L.M. & Laserna, J.J. (2008): “The potential of laser – induced breakdown spectrometry for real time monitoring the laser cleaning of archaeometallurgical objects” in *Spectrochimica Acta Part B*, 63: 1191 – 1197.
- Frigerio Vidal, C. y Iglesias Campos, M.A. (2013): “El monumento al General José Gervasio Artigas: la conservación – restauración de escultura conmemorativa en bronce en ambiente urbano” en *Ge – conservación*, 4: 48 – 64.
- Garbacz, H.; Fortuna – Zalesna, E.; Marczak, J.; Koss, A.; Zatorska, A.; Zukowska, G.Z.; Onyszczyk, T. & Kurzydowski, K.J. (2001): “Effect of laser treatment on the surface of copper alloys” in *Applied Surface Science*, 257: 7369 – 7374.
- García, M.A. (2008): “Técnicas cromatográficas aplicadas al estudio de Bienes Muebles” en *La Ciencia y el Arte. Ciencias experimentales y conservación del Patrimonio Histórico*, Ministerio de Cultura, Madrid.
- Gece, G. (2011): “Drugs: a review of promising novel corrosion inhibitors” in *Corrosion Science*, 53: 3873 – 3898.
- Gigante, G.E.; Ridolfini, S. & Ferro, D. (2012): “Diagnostic investigations and statistical validation of EDXRF mapping of the burial monument of Pope Sixtus IV by Antonio Pollaiuolo (1493) in the Vatican” in *Journal of Cultural Heritage*, 13: 345 – 351.
- Giuntoli, G.; Rosi, L.; Frediani, M.; Sacchi, B.; Salvadori, B.; Porcinai, S. & Frediani, P. (2014): “Novel coatings from renewable resources for the protection of bronzes” in *Progress in Organic Coatings*, 77: 892 – 903.
- González, E. y Leal, J. (2008): “Comportamiento de consolidantes de metales sometidos a envejecimiento acelerado” en *Bienes culturales: revista del Instituto del Patrimonio Histórico Español*, 8: 223 – 232.
- Huda, K. (2002): “A note on the efficacy of ethylenediaminetetra – acetic acid disodium salt as a stripping agent for corrosion products of copper” in *Studies in Conservation*, Vol. 47, 3: 211 – 216.
- Kiele, E.; Lukseniene, J.; Griguzeviciene, A.; Selskis, A.; Senvaitiene, J.; Ramanauskas, R.; Raudonis, R. & Kareiva, A. (2014): “Methy – modified hybrid organic – inorganic coatings for the conservation of copper” in *Journal of Cultural Heritage*, 15: 242 – 249.
- Kiele, E.; Senvaitiene, J.; Griguzeviciene, A.; Ramanauskas, R.; Raudonis, R. & Kareiva, A. (2016): “Application of sol – gel method for the conservation of copper alloys” in *Microchemical Journal*, 124: 623 – 628.
- Lanterni, G. (1995): “Multidisciplinary scientific analysis on restoration of a renaissance masterpiece: Verrocchio’s L’Incredulita di san tommaso, outdoor bronze group of or ammichele church in Florence. A case history” in *Thermochimica Acta*, 269/270: 729 – 742.
- Lee, H.; Cho, N. & Lee, J. (2013): “Study on surface properties of gilt – bronze artifacts after Nd: YAG laser cleaning” in *Applied Surface Science*, 284: 235 – 241.
- Lehmann, E.H.; Vontobel, P.; Deschler – Erb, E. & Soares, M. (2005): “Non – invasive studies of objects from cultural heritage” in *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 542: 68 – 75.
- Lei, Y.H.; Sheng, N.; Hyono, A.; Veda, M. & Ohtsuka, T. (2014): “Effect of benzotriazole (BTA) addition on Polypyrrole film formation on copper and its corrosion protection” in *Progress in Organic Coatings*, 77: 339 – 346.
- Letardi, P.; Salvadori, B.; Galeotti, M.; Cagnini, A.; Porcinai, S.; Santagostino, A. & Sansonetti, A. (2016): “An in situ multi – analytical approach in the restoration of bronze artefacts” in *Microchemical Journal*, 125: 151 – 158.
- Lloret, S.; Sandalinas, C.; González, C. y Borrós, S. (2009): “La colección de exvotos ibéricos del museo Frederic Marès: metodología de examen, análisis y tratamiento” en Barrio, J. y Cano, E. (eds.). *Congreso de Restauración y Conservación de Patrimonio*

- Metálico, Metalespaña 08*. CENIM-CESIC y UAM, Madrid, 143 – 152.
- Luciano, G; Leardi, R. & Letardi, P. (2009): “Principal component analysis of colour measurements of patinas and coating systems for outdoor bronze monuments” in *Journal of Cultural Heritage*, 10: 331 – 337.
- MacLeod, I. D. (1987): “Conservation of corroded copper alloys: a comparison of new and traditional methods for removing chloride ions” in *Studies in Conservation*, Vol. 32, 1: 25 – 40.
- Matteini, M.; Lalli, C.; Tosini, I.; Giusti, A. & Siano, S. (2003): “Laser and chemical cleaning test for the conservation of the Porta del Paradiso by Lorenzo Ghiberti” in *Journal of Cultural Heritage*, 4: 147s – 151s.
- Martínez Lázaro, I. (2015): Estudios integrados de procesos analíticos y conservativos de bronce arqueológico. Aplicación a un casco Montefortino y materiales afines. Tesis doctoral. Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, Universidad Politécnica de Valencia.
- Marušić, K.; Otmačić – Ćurković, H.; Horvat – Kurbegović, Š.; Takenouti, H. & Stupnišek – Lisac, E. (2009): “Comparative studies of chemical and electrochemical preparation of artificial bronze patinas and their protection by corrosion inhibitor” in *Electrochimica Acta*, 54: 7106 – 7113.
- McNamara, C.J.; Breuker, M.; Helms, M.; Perry, T.D. & Mitchell, R. (2004): “Biodeterioration of Inralac used for the protection of bronze monuments” in *Journal of Cultural Heritage*, 5: 361 – 364.
- Meyer – Roudet, H. (Coord.) (1999): *A la recherche du métal perdu*, Ed. Errance, Paris.
- Monnier, J.; Bellot – Gurlet, L.; Baron, D.; Neff, D.; Guillot, I. & Dillmann, P. (2011): “A methodology for Raman structural quantification imaging and its application to iron products” in *Journal of Raman Spectroscopy*, 42: 773 – 781.
- Montero Ruiz, I. (Coord.) (2010): *Manual de Arqueometalurgia, Cursos de formación permanente para arqueólogos*, Madrid.
- Moreno, M.A. y Dávila, C. (2009): “¿Qué aporta la documentación de las restauraciones antiguas de objetos metálicos a la conservación actual?”. Barrio, J.; Cano, E. (eds.). *Congreso de Restauración y Conservación de Patrimonio Metálico, Metalespaña 08*. CENIM-CESIC y UAM, Madrid: 250 - 266.
- Muñoz Viñas, S.; Osca Pons, J. y Gironés Sarrió, I. (2014): *Diccionario de materiales de restauración*, Ed. Akal S.A., Madrid.
- Païn, S.; Bertholon, R. & Lacoudre, N. (1991): “La déchloruration des alliages cuivreux par électrolyse à fiable polarisation dans le sesquicarbonate de sodium” in *Studies in Conservation*, Vol. 36, 1: 33 – 43.
- Pilz, M. & Römich, H. (1997): “Sol – gel derived coatings for outdoor bronze conservation” in *Journal of Sol – Gel Science and Technology*, 8: 1071 – 1075.
- Pini, R.; Siano, S.; Salimbeni, R.; Pasquinucci, M. & Miccio, M. (2000): “Test of laser cleaning on archeological metal artefacts” in *Journal of Cultural Heritage*, 1: S129 – S137.
- Ramírez, B. y Cano, E. (2015): “Evaluación in situ de recubrimientos protectores para patrimonio cultural metálico mediante espectroscopía de impedancia electroquímica” en *Ge – conservación*, 8: 6 – 13.
- Renfrew, C. & Bahn, P. (1993): *Arqueología. Teorías, métodos y práctica*, Ed. Akal, S.A., Madrid.
- Rocca, E. & Mirambet, F. (2010): “The electrochemical techniques for the diagnosis and restoration treatments of technical and industrial heritage: three examples of metallic artefacts” in *Journal of Solid State Electrochem*, 14: 415 – 423.
- Romero, J.J. y García Solé, J. (2008): “El láser para restauración de obras de arte” en *La Ciencia y el Arte. Ciencias experimentales y conservación del Patrimonio Histórico*, Ministerio de Cultura, Madrid.
- Salimbeni, R.; Pini, R. & Siano, S. (2003): “A variable pulse with Nd: YAG laser for conservation” in *Journal of Cultural Heritage*, 4: 72s – 76s.
- Salvadó, N.; Buti, S.; Tobin, M.J.; Pantos, E.; Prag, A.J. & Pradell, T. (2005): “Advantages of the use of SR-FT-IR microspectroscopy: applications to cultural heritage” in *Analytical Chemistry*, 77: 3444 – 3451.
- Scott, D.A. (1997): “Copper compounds in metals and colorants: Oxides and hydroxides” in *Studies in Conservation*, Vol. 42, 2: 93 – 100.
- Scott, D.A. (2002): *Copper and Bronze in Art. Corrosion, colorants, conservation*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles.
- Selwyn, L. (2004): *Metals and Corrosion. A handbook for the conservation professional*, Canadian Conservation Institute, Canada.

- Sharma, V.C. & Kharbade, B.V. (1994): “Sodium tripolyphosphate – a safe sequestering agent for the treatment of excavated copper objects” in *Studies in Conservation*, Vol. 39, 1: 39 – 44.
- Sharma, V.C.; Singh, T. & Shankar Lal, U. (2003): “Method for stabilization of leaded bronzes affected by corrosion of lead” in *Studies in Conservation*, Vol. 48, 3: 203 – 209.
- Siano, S.; Salimbeni, R.; Pini, R.; Giusti, A. & Matteini, M. (2003): “Laser cleaning methodology for the preservation of the Porta del Paraiso by Lorenzo Ghiberti” in *Journal of Cultural Heritage*, 4: 140s – 146s.
- Siano, S & Agresti, J. (2015): “Archaeometallurgical characterization of Donatello’s Florentine copper alloy masterpieces using portable laser – induced plasma spectroscopy and traditional techniques”, *Studies in Conservation*, Vol. 60, S1: S106 – 119.
- Smith, A.; Botha, H.; de Beer, F.C. & Ferg, E. (2011): “The examination, analysis and conservation of a bronze Egyptian Horus statuette” in *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 651: 221 – 228.
- Sokhan, M.; Gaspar, P.; McPhail, D.S.; Cummings, A.; Cornish, L.; Pullen, D.; Hartog, F.; Hubbard, C.; Oakley, V. & Merkel, J.F. (2003): “Initial results on laser cleaning at the Victoria & Albert Museum, Natural History Museum and Tate Gallery” in *Journal of Cultural Heritage*, 4: 230s – 236s.
- Tansuğ, G.; Tüken, T.; Giray, E.S.; Findikkiran, G.; Siğircik, G.; Demirkol, O. & Erbil, M.(2014): “A new corrosion inhibitor for copper protection” in *Corrosion Science*, 84: 21 – 29.
- Van der Molen, R.; Joosten, I.; Beentjes, T. & Megens, L. (2010): “Dry – ice blasting for the conservation cleaning of metals” in Mardikian, P.; Chemello, C.; Watters, C. & Hull, P. (eds.) *Metal 2010. Proceedings of the interim meeting of the ICOM – CC metal working group*, Charleston, South Carolina, USA: 135 – 143.
- Vandenabeele, P.; Edwards, H.G.M & Moens, L. (2007): “A decade of Raman Spectroscopy in art and archaeology” in *Chemical Reviews*, 107(3): 675 – 686.
- Volfovsky, C. (Coord.) (2001): *La conservation des métaux*, CNRS Ed., Paris.
- Wang, J.; Chen, L. & He, Y. (2008): “Preparation of environmental friendly coatings based on natural shellac modified by diamine and its application for copper protection” in *Progress in Organic Coatings*, 62: 307 – 312.
- Zucchi, F. (2013): “Sol – gel coatings for the preservation of metallic heritage artefacts” in *Corrosion and Conservation of Cultural heritage Metallic Artefacts*, 65: 540 – 551.
- [http://ge-iic.com/index.php?option=com\\_fichast&Itemid=83&task=view&task=view2&id=3](http://ge-iic.com/index.php?option=com_fichast&Itemid=83&task=view&task=view2&id=3)
- [http://ge-iic.com/index.php?option=com\\_fichast&Itemid=83&task=viewlso&task=view&id=10](http://ge-iic.com/index.php?option=com_fichast&Itemid=83&task=viewlso&task=view&id=10)
- [http://ge-iic.com/index.php?option=com\\_fichast&Itemid=83&task=view&task=view2&id=54](http://ge-iic.com/index.php?option=com_fichast&Itemid=83&task=view&task=view2&id=54)
- [http://ge-iic.com/index.php?option=com\\_fichast&Itemid=83&task=view&task=view2&id=66](http://ge-iic.com/index.php?option=com_fichast&Itemid=83&task=view&task=view2&id=66)
- [http://ge-iic.com/index.php?option=com\\_fichast&Itemid=83&task=view&task=view2&id=91](http://ge-iic.com/index.php?option=com_fichast&Itemid=83&task=view&task=view2&id=91)
- <http://www.proyectocremel.es/index.html>