

# Técnicas metodológicas aplicadas a la conservación- restauración del patrimonio metálico

Ministerio  
de Cultura

Soledad Díaz Martínez  
Emma García Alonso





# Técnicas metodológicas aplicadas a la conservación-restauración del patrimonio metálico

Soledad Díaz Martínez  
Emma García Alonso

www.mcu.es

www.060.es

DIRECCIÓN Y COORDINACIÓN

Celia Diego Generoso

María Domingo Fominaya

Antonio J. Sánchez Luengo



MINISTERIO DE CULTURA

Edita:

© SECRETARÍA GENERAL TÉCNICA

Subdirección General

de Publicaciones, Información y Documentación

© De los textos y las fotografías: sus autores

NIPO: 551-11-041-4



MINISTERIO  
DE CULTURA

**Ángeles González-Sinde**

Ministra de Cultura

**Mercedes E. del Palacio Tascón**

Subsecretaria de Cultura

**Ángeles Albert**

Directora General de Bellas Artes y Bienes Culturales

# ÍNDICE

	<b>Pág.</b>
<b>Introducción</b> .....	7
<b>Los colores del cobre</b> .....	14
<b>La caracterización analítica de los metales y productos de corrosión</b> .....	38
<b>Ficha de tratamiento: un modelo</b> .....	42
<b>Algunas consideraciones sobre limpiezas</b> .....	46
<b>El contexto de la innovación tecnológica</b> .....	52
<b>Los inhibidores de la corrosión</b> .....	56
<b>Exposiciones temporales</b> .....	62
<b>Bibliografía</b> .....	69

# Introducción

El papel fundamental que han jugado los metales en la evolución de la humanidad está ampliamente demostrado por la utilización de los mismos desde épocas remotas. Sin duda las características que presentan los metales nativos, brillo y ductilidad o el cromatismo de las vetas del mineral metalífero, resultaban fácilmente diferenciables de los otros materiales de la corteza terrestre.

La evolución de los procesos metalúrgicos resulta determinante en la formación de las sociedades primitivas, que los utilizan para la obtención de herramientas que faciliten la supervivencia y el desarrollo de los grupos. El comercio está íntimamente unido al metal desde su aparición, además de los aspectos crematísticos, el metal y la metalurgia antigua poseen una amplia significación ritual.

La cronología sobre la utilización de los metales se remonta al horizonte cultural del Neolítico en el Próximo Oriente, aunque el objeto de cobre nativo más antiguo conocido hasta el momento es un colgante oval procedente de la gruta de Shanidar (Irán), datado en el año 8.700 a. C. Los objetos de cobre nativo martilleados en frío se generalizan a partir del 6.500 a.C. Se documentan algunos elementos, a menudo suntuarios, en la zona del Próximo Oriente, Çayönü Tepsi, tell Halula, tell Ramad, etc.

Uno de estos objetos en cobre, procede de un conjunto funerario del yacimiento arqueológico de tell Halula, se res-

tauró en el entonces IPHE, siendo sin duda el objeto metálico de cronología más antigua que se ha intervenido en el centro (Fig. 1).

Se trata de un adorno en forma de media luna, de 7 cm. de longitud, de cobre nativo casi puro, conformado por golpeado en frío. Estaba perforado y conservaba restos textiles en los extremos, sin duda parte de un collar que después de la pintura corporal, es el primer tipo de adorno que utilizó el hombre. Durante su uso debió distinguir jerárquicamente a quién lo portó, además de protegerlo de innumerables males reales (el cobre es un excelente bactericida) e imaginarios. El aspecto metálico, brillante y rojizo entonces, se ha transformado por los productos de corrosión, su estratificación se corresponde con los minerales formativos, cuprita y carbonatos, con zonas de sulfatos puntuales. Actualmente se encuentra parcialmente mineralizado y ópticamente predomina en la superficie el color verde de las sales de cobre.

Y es que otra de las características de los metales es su rápida interacción con el medio, su transformación desde la superficie por un proceso genérico que conocemos como corrosión. La corrosión, que es un proceso sinérgico en el que actúan múltiples factores, transforma el metal atómico en metal iónico. Básicamente, si analizamos la estructura cristalina de un metal, descubrimos una serie de formas geométricas ordenadas de diferentes maneras en



Fig. 1 Adorno de cobre nativo del yacimiento arqueológico de tell Halula. Antes y después del tratamiento.

8

función de múltiples características (según sea la aleación, punto de fusión, enfriamiento, etc.). Esos cristales, formados o deformados por fases del proceso constitutivo, están a su vez compuestos por los átomos metálicos, que se caracterizan por tener un núcleo de protones y neutrones con una nube de electrones en constante movimiento a su alrededor. Este flujo de electrones, se combina con cierta facilidad con otros elementos del entorno, por ejemplo con el oxígeno, y eso origina un proceso corrosivo denominado oxidación. En el caso del hierro, el átomo de hierro metálico al combinarse con el oxígeno forma un metal iónico, una sal de hierro y oxígeno: el óxido de hierro producto de corrosión.

El metal atómico, el hierro obtenido por procesos de transformación térmica, reacciona con el medioambiente y forma óxido de hierro, que es una sustancia mineral mucho más estable. Por tanto las corrosiones son procesos de mineralización y son similares para todos los objetos metálicos.

La corrosión es un proceso cinético y sinérgico constante, sólo se detiene cuando la mineralización de los objetos metálicos se completa. El papel de los conservadores-restauradores en este ciclo, es el de minimizar los factores de corrosión y ralentizar el proceso, para conservar las estructuras metálicas inalterables el mayor tiempo posible.

## El origen de los forjadores

El misterismo y la magia fomentaron la mitología como base del esclarecimiento de algunos fenómenos y hechos que entonces no podían explicar de otra manera. Por otro lado, la mitología resultaba un elemento eficaz en el sistema de control social, utilizado por élites políticas y sacerdotales, combinando desde la antigüedad poder religioso y fáctico en una misma persona como en el caso de los faraones en Egipto o los caciques en la América precolombina. Esta mitología, íntimamente ligada a la vida de los dioses, regidores de las acciones naturales y humanas, derivó a una parte de la tecnología y materiales utilizados para representarlos.

La teoría heliocéntrica del sistema solar dio paso a la asociación de los elementos metálicos con los planetas conocidos. De esta manera, y al igual que en las estructuraciones sociales primitivas, el Sol está asociado al oro, la plata a la Luna, el cobre a Marte, y así consecutivamente, en función del valor del elemento metálico y la posición más alejada del planeta al centro solar, los diferentes metales. Metal y alquimia es quizás la relación más conocida entre el metal y el misterismo.

Los herreros en época neolítica y durante el arcaísmo antiguo estuvieron asociados al inframundo. El indispensable uso del fuego para desarrollar su actividad, las altas tempe-

raturas logradas en el proceso de forja y la intensa coloración del metal fundido o avivado, los asociaban con la actividad tectónica y el cromatismo del fuego y los volcanes.

Algunos artesanos muy especializados como los orfebres, conocedores de temas religioso-mitológicos, eran considerados como señores del fuego, vinculados al Hefesto griego o Vulcano latino. En la mitología vikinga, los pueblos nórdicos y germanos reverenciaban al mítico y potente dios Thor; Goibniu era el dios metalúrgico en la mitología Celta y, como todos los herreros divinos, proporcionaba armas a los demás dioses. Es decir, crean con el poder del trueno el armamento, que en mitología metalúrgica servirá para realizar sacrificios. Fuego, trueno, y sangre, asociados inevitablemente con la muerte y por tanto con el renacimiento. En sus representaciones casi siempre aparecen asociados al color rojo.

Los pueblos africanos no tienen definido un solo dios herrero. Algunos pueblos han venerado no sólo al herrero sino a sus instrumentos, como los martillos o los yunques. En la América precolombina desconocieron el uso del hierro hasta la llegada de los conquistadores, asociaban a semidioses a los fabricantes del armamento lítico, por las chispas que se producían en el proceso de la talla y los metalúrgicos orfebres estaban cerca de las élites sacerdotales.

Hasta época romana no existe una división clara entre herreros y orfebres, pues se asocian todos a forjadores de armas. Mircea Eliade relaciona a los herreros con una suerte de chamanes o hechiceros temidos y respetados a partes iguales. Son los que poseen la magia para fabricar armas, herramientas, y de ellos en parte depende el mantenimiento del clan. De cualquier manera, desde el inicio de la metalurgia, herreros y orfebres tienen una cierta aura mágica, quizás debida al hermetismo mantenido hacia los secretos de su profesión. Esto parece corresponderse, con el hecho de conservar su reconocido estatus social dentro de un núcleo determinado.

La verdad es que resulta difícil explicar por qué en zonas con recursos materiales suficientes y conocedores de la técnica metalúrgica, ésta no se generaliza como otras artesanías (cerámica, textil), reservándose los conocimientos metalúrgicos entre unos pocos. Hasta época visigoda, herreros y orfebres son itinerantes (cada legión romana llevaba sus herreros en los desplazamientos). Se ha constatado que cuando los visigodos se asientan en la Península, los orfebres y posiblemente herre-

ros continúan itinerantes, ya que existen pequeñas piezas que forman los ajuares metálicos, como hebillas, que sin ninguna duda se fabricaron con el mismo molde, pero aparecen en número relativamente alto y con una amplia dispersión geográfica. Algunos estudios de caracterización morfológica indican que las vetas metalíferas de donde se extrajo el mineral de fabricación son diferentes y a veces se corresponde con la cercanía de las minas a los poblados de los hallazgos. Esto confirma que estos artesanos llevaban consigo sus herramientas (pequeños moldes, yunques y demás instrumental) y realizaban in situ la pieza elegida por el consumidor.

Esta itinerancia nómada de los metalistas, prosigue hasta bien entrado el siglo XX con los fabricantes de campanas. Como oficio nómada derivado de los forjadores, recordemos los afiladores que hasta hace bien poco, continuaban desplazándose ofreciendo sus servicios.

En resumen, hay que resaltar la doble condición de los metalúrgicos, que lograban combinar técnica y magia. De esta dualidad se aprovecharon las clases dirigentes a las que proporcionaron los atributos distintivos y los útiles, que materializaban la ideología y religiosidad por medio de sacrificios rituales y, a la vez, permitían el desarrollo de la vida cotidiana con la producción de armas y herramientas.

## ¿Superficie original?

Las investigaciones sobre los aspectos metalúrgicos de los bienes culturales se contemplan tradicionalmente desde enunciados cronológicos, históricos, apreciaciones estéticas, funcionales o caracterizaciones analíticas. El estudio de los metales desde su determinación cromática y simbólica representa un paradigma dentro del contexto epistemológico relativo a la metalurgia. Pero son abundantes los ejemplos de objetos metálicos decorados con intencionalidad determinada; en realidad, dentro de los procesos de metalurgia y fabricación, la mayoría de las piezas recibe un tratamiento de acabado que determina su apariencia externa. Uno de los problemas fundamentales a la hora de realizar este tipo de estudio radica en que las películas originales, sobre todo de piezas antiguas, han sufrido dramáticas transformaciones debidas a los procesos corrosivos. Por tanto, y sin entrar en el controvertido



Fig. 2 Contaminación urbana debida a los gases y sobre todo a las partículas en suspensión en la ciudad de Madrid.

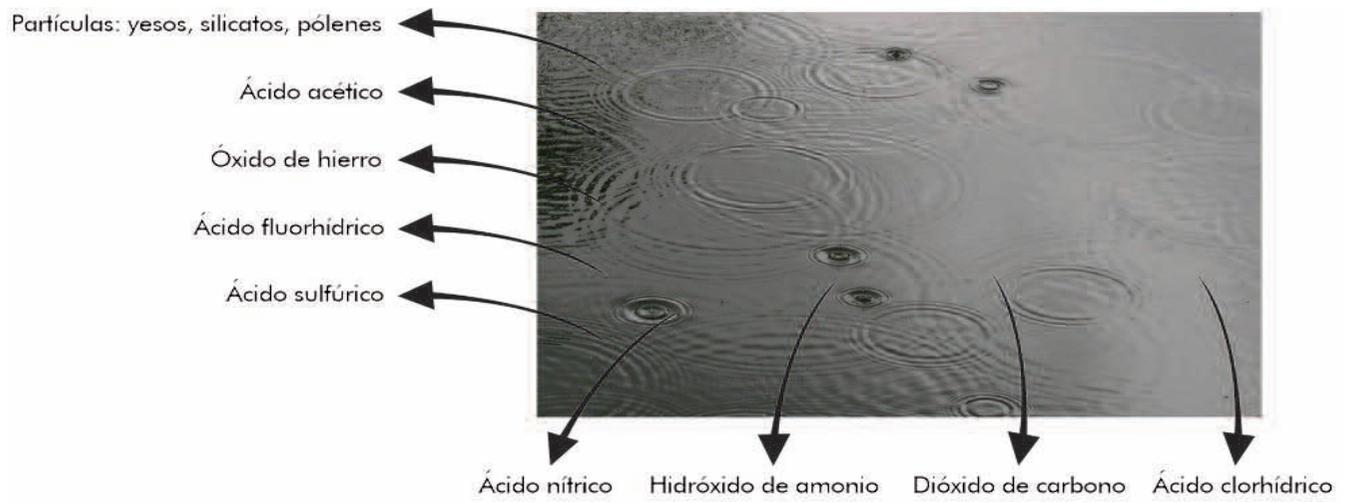


Fig. 3 Elementos contaminantes que forman la composición de una gota de lluvia ácida.

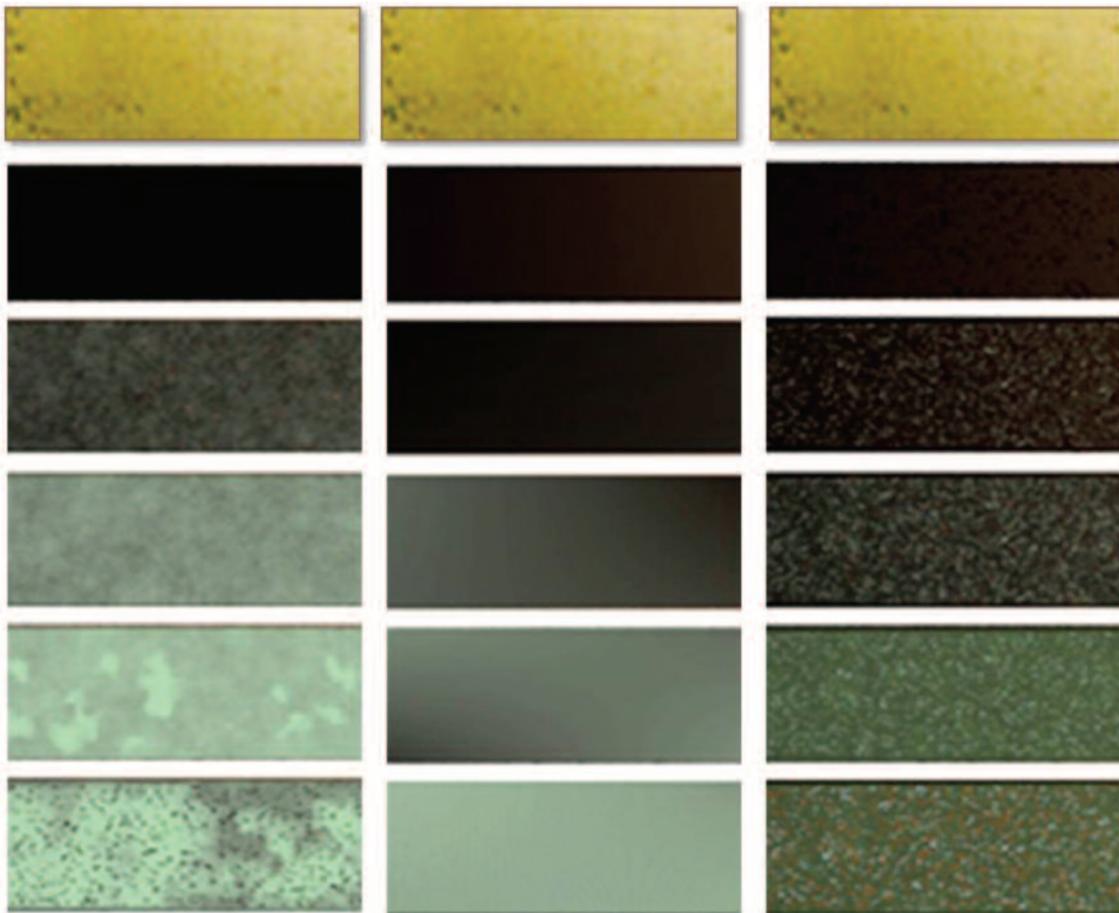


Fig. 4 Evolución de los procesos corrosivos de una aleación de base cobre en diferentes medios. En la columna de la izquierda en un medio urbano, en el centro en un medio rural y a la derecha en un ambiente con alto contenido en ion cloro (zona costera).



Fig. 5 Deyección de las aves, compuestos muy ácidos.

tema de determinar cuál es la superficie original de los metales (sobre todo de los arqueológicos, que resultaría el enunciado de una ecuación irresoluble aun con el apoyo de la física, química o los criterios deontológicos de conservación), exponer el valor cultural, estético y simbólico del cromatismo en los metales, obviamente resulta una tarea llena de dificultades.

La causa principal de alteración es el devastador efecto de la pandemia originada por la contaminación urbana, que resulta una catástrofe *in crescendo* para los bienes culturales, primero porque todos sin excepción caen bajo su influencia, segundo porque se trata de un problema globalizado e irresoluble (Fig.2).

Como ejemplo veamos la composición de una diminuta gota de lluvia ácida (que es la común en las zonas urbanas e industriales), y calculemos que en una ciudad como Madrid, si sumásemos el efecto de esta lluvia, concluiríamos que toneladas de ácido sulfúrico, clorhídrico, nítrico, partículas en

suspensión (Fig. 3), etc., caen anualmente sobre esta capital (esta ciudad emite un 5% de la contaminación total del país). A eso sumémosle las deyecciones de las aves, el crack térmico con fortísimas insolaciones en verano, las fases de helicidad en los crudos días invernales; como resultado tenemos unos elementos metálicos al exterior muy alterados e inestables (Figs. 4 y 5).

## El estudio simbólico de las pátinas

Resulta muy difícil realizar un estudio simbólico de las pátinas de los metales. En la mayoría de los casos, útiles y esculturas tienen como principal forma de expresión la tridimensionalidad, el volumen y el espacio, quedando el cromatismo en otro plano comunicativo. Además, en el caso de los metales, la ma-



**Fig. 6** Cabeza de latón con decoración pintada de óxido de hierro rojo, perteneciente a la Cultura Yoruba. El sustrato metálico, dorado en origen, se patinó con un tono pardo negruzco y se decoró con líneas rojas de óxido de hierro (a modo de antifaz). En la actualidad esos tonos se combinan con los de los depósitos terrosos, la suciedad generalizada y los diferentes tonos verdes originados por los procesos corrosivos.

yoría de las veces no presentan su aspecto original, por haberse modificado éste con los procesos corrosivos.

Por otro lado, las pátinas tienen un valor estético cuando son estables. Sirven para ocultar elementos distorsionantes de los procesos de fabricación, remaches, juntas, etc. y embellecen las piezas. Presentan valor funcional protegiendo los núcleos metálicos de las agresiones medioambientales. Y añaden un valor científico, puesto que transmiten una amplia información a nivel artístico, de caracterización material y a nivel sensorial, contribuyendo a su autenticidad.

La coloración de los metales está relacionada directamente con el tipo de metal o de aleación utilizado para su fabricación. Está determinada también por el sistema de acabado o patinado artificial (que en general tiende a aproximarse a las pátinas naturales) y por el medio en el que está expuesto (Fig. 6). También este tono primigenio de los metales se transforma por interacción con el medio y forma una pátina (en el caso del hierro el proceso es tan acelerado que se produce en la fase de fabricación, según va enfriándose se oxida).

Otra manera de obtener cambios cromáticos en los metales, procede básicamente de los tratamientos decorativos utilizados en el proceso de fabricación. Se enfatiza el cromatismo de algunas zonas, con la incrustación de diversos materiales o metales diferentes. La composición de las pátinas,

Por tanto, es variadísima; está en función de la morfología de los sustratos y de sus elementos compositivos, pero básicamente presentan estructuras diferenciadas con los núcleos metálicos, puesto que son componentes minerales, orgánicos, sintéticos o la mezcla de todos, y que caracterizan su composición.

Pero el aspecto superficial de los metales, lo que entendemos como pátina, es una cubierta homogénea formada en la superficie e implantada como resultado de los procesos naturales, antrópicos y del paso del tiempo. Más concretamente, el origen de las pátinas metálicas se atribuye a los tratamientos de protección que se aplicaban de manera rutinaria en la antigüedad, para proteger e igualar las superficies, y que se combinaban con las reacciones fisicoquímicas entre el metal y el medioambiente, los procesos biológicos y los de envejecimiento natural.

Caracterizar el sustrato original, determinar la interfase de patinado que presentaba durante su vida útil y las modificaciones que muestran en superficie por los procesos corrosivos sufridos desde entonces, es uno de los capítulos esenciales de este texto ya que, habitualmente, la mezcla de pátinas y compuestos corrosivos forma una única capa superficial que determina nuestra percepción hacia los objetos de metal.

# Los colores del cobre

14 Los fenómenos de corrosión de los metales se manifiestan con una imparable tendencia a formar compuestos de fórmulas idénticas a las de los minerales de los que proceden, mucho más estables.

Por eso es interesante hacer una comparación entre las imágenes de estos minerales que encontramos en la naturaleza y las diversas alteraciones que presentan los objetos. Hay una extensa variedad de compuestos, cada vez más comunes en las publicaciones, resultado de análisis cada vez más complejos.

Un mismo mineral puede presentar distintas tonalidades y texturas, por lo que su identificación visual, salvo en unos pocos casos inconfundible, nos puede inducir a error (Fig. 1).

## ÓXIDOS

Cuprita (Fig. 2)

Fórmula:  $\text{Cu}_2\text{O}$

Nombre: óxido de cobre (I)

Sistema de cristalización: cristales octaédricos, cúbicos o dodecaédricos

Color: rojo, naranja, morado

La cuprita aparece por exposición al aire húmedo, tanto en atmósferas exteriores como en suelos, aunque en ambientes ligeramente ácidos.



**Fig. 1** Generalmente los objetos de museos no presentan una única alteración lo que complica bastante su identificación.



Fig. 2 Cristal de cuprita.

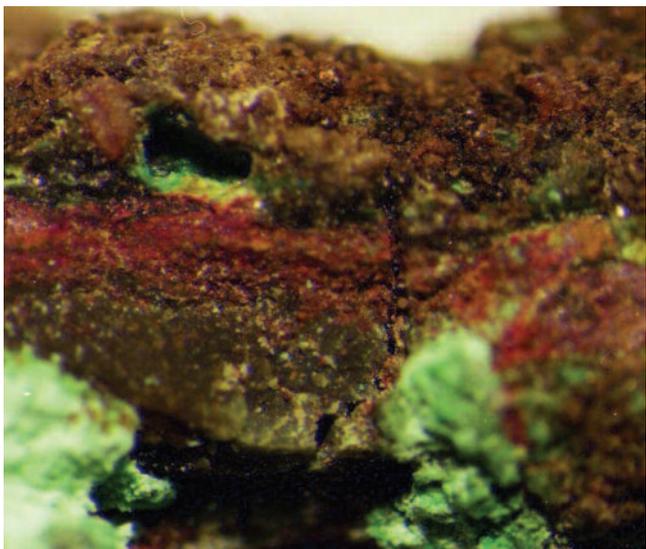
En la mayor parte de los casos es la alteración inmediata a la superficie metálica y generalmente la primera que se forma. Puede presentarse en forma fibrosa, en cristales, compacta, o en vetas en los bronce de fundición (Figs. 3, 4 y 5).

Puede formar películas uniformes muy adherentes y compactas que se amoldan y revelan todos los detalles decorativos, aparecer como parte de una corrosión deformante o surgir de manera aislada en depósitos con los cristales muy marcados.

15



Fig. 3 Recubrimiento homogéneo de cuprita sobre una cruz medieval, debido a la permanencia del objeto en un interior libre de contaminantes.



**Figs. 4 y 5** Diferentes formaciones de cuprita.

Otras veces se dispone en estratos o bandas cíclicas, donde alternan otros compuestos con capas de cuprita (fenómeno Liesegang).

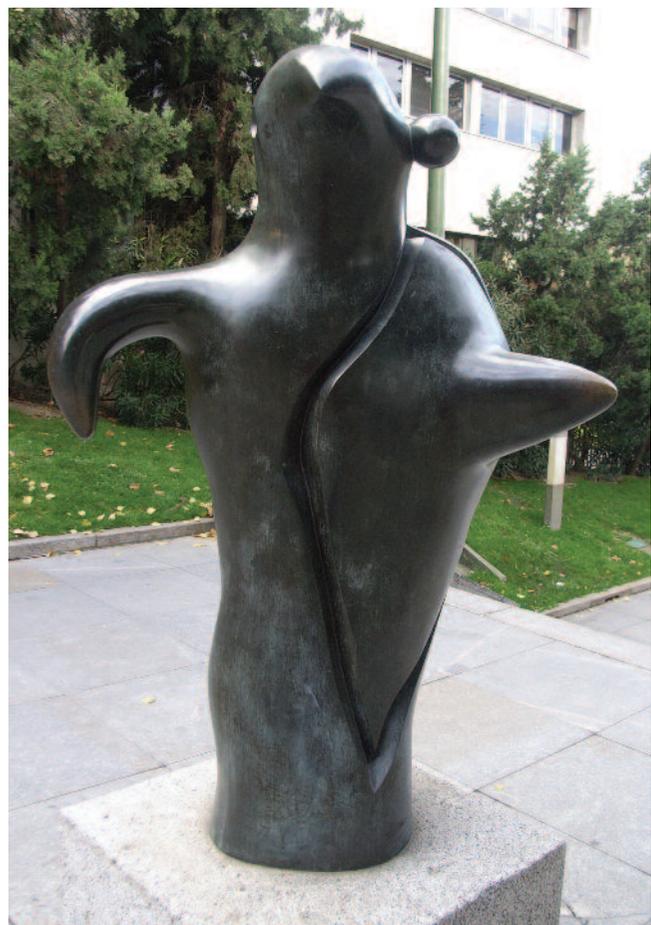
Es una práctica común, tras la fundición del objeto, inducir artificialmente una alteración de cuprita para dar los acabados de los bronce contemporáneos. No obstante, sea cual sea el acabado, una vez colocados al exterior comienzan a su vez a desarrollar sus propios compuestos, que dependerán fundamentalmente de las condiciones del medio (Fig. 6).

Bajo la denominación de “bronce negro” encontramos una serie de objetos con la superficie a base de cuprita oscura que aparecen con cierta frecuencia en las civilizaciones egipcia, griega, minoica y romana, por lo tanto también en España, y que ocasionalmente están asociados a decoraciones de oro, plata o cobre.

La hipótesis de una coloración intencionada con objeto de proporcionar mayor realce a las decoraciones o simplemente para formar una superficie especialmente cuidada, aunque se puede deducir de las escasas fuentes antiguas en las que se mencionan los metales, es difícil de demostrar por medio de análisis, al ser los compuestos supuestamente inducidos muy similares a los desarrollados naturalmente .

Lo cierto es que en ocasiones vemos en bronce arqueológicos alteraciones desacomodadamente uniformes y satinadas, aunque ignoramos si son resultado de inducir al metal a un cambio químico. A veces las aleaciones empleadas en la elaboración de esos excepcionales objetos son muy ricas en plomo y posiblemente ese metal intervenga positivamente en el brillo y la calidad de la superficie; puede ser también una cierta proporción de plata o de oro o de alguna impureza intencionada o bien un trata-

16



**Fig. 6** Sobre un patinado inducido de cuprita se empiezan a formar los primeros sulfatos y cloruros, típicos de un ambiente exterior.



Fig. 7 Detalle de la cabeza del Mellephebo de Antequera, donde apreciamos su excepcional superficie oscura, casi negra, salpicada de zonas de cuprita roja.

miento superficial. Sea como sea, las condiciones del medio en estos casos han sido también especialmente afortunadas (Fig. 7).

Las aleaciones japonesas llamadas en general *irogane* son posteriores, ya que surgen a partir del siglo XIV, y pueden ser de varios tipos. Las más estudiadas son las denominadas *shakudo* (a base de cobre con un 3-5% de oro, y en ocasiones también plata), y las *shibuichi* (cobre y plata con un pequeño porcentaje de oro y a veces de hierro).

La coloración superficial de cuprita que se obtiene, morado oscuro casi negro en el primer caso y gris o marrón en el segundo, sólo aparecerá después de hervir el objeto en una solución acuosa a base de acetato de cobre, sulfato de cobre y alumbre. A este tratamiento posterior se le da el nombre de *nikomi-chakushoku*. Las alteraciones obtenidas son compactas y de gran adherencia al soporte (Fig. 8).

#### Tenorita o melaconita (Fig. 9)

Fórmula: CuO

Nombre: óxido de cobre (II) u óxido cúprico

Sistema de cristalización: monoclinico, prismático

Color: negro, gris acerado

La tenorita se forma cuando el objeto se calienta lentamente hasta alcanzar temperaturas elevadas y en presencia de un pH alcalino. Puede presentarse en forma terrosa, uniforme o escamosa.

Se inicia siempre a partir de la cuprita, nunca sobre el cobre puro, y frecuentemente aparece asociado con ella.

Es un compuesto raro de las pátinas naturales, asociado a objetos arqueológicos. Generalmente su presencia indica que el objeto durante su vida útil estuvo sometido al calor, que ha formado parte del ajuar en rituales de cremación o que ha sufrido un incendio. Algunos bronce de Pompeya y Herculano, aparecieron con esta superficie oscura, lo que daría lugar a una moda relacionada con la apariencia de los objetos arqueológicos durante el siglo XIX (Figs. 10 y 11).

Excepcionalmente puede encontrarse en suelos a temperatura ambiente en condiciones particulares: pH elevado y medio muy oxidante, aunque no es muy común.

Ciertos tratamientos, como el BTA, modifican el color de los objetos, oscureciendo las alteraciones, por lo que algunas superficies de malaquita o algunos tonos de cuprita pueden llegar a confundirse visualmente con tenorita.



18

**Fig. 8** *Tsuba* (guarda de una espada japonesa) con decoración de *shakudo* como fondo, lo que hace destacar el oro y la plata de las aves.



**Fig. 9** Los tonos oscuros de la tenorita.



Fig. 10 Los dos extremos de este broche de cinturón se han soldado debido a un ritual de cremación. Superficie de tenorita.a.



Fig. 11 Formación de tenorita como resultado del uso de este candil islámico.

## CARBONATOS

### Malaquita (Fig. 12)

Fórmula:  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

Nombre: hidroxicarbonato de cobre (II)

Sistema de cristalización: monoclinico

Color: verde oscuro

Se forma únicamente en suelos y es uno de los compuestos más comunes en los metales arqueológicos de base cobre. No obstante, la primera formación que aparece sobre el metal suele ser la cuprita y es sobre esta capa donde puede aparecer malaquita (Figs. 13 y 14).

La malaquita sometida a temperaturas superiores a  $400^\circ\text{C}$  se descompone, transformándose en tenorita.

El paso de cuprita a malaquita, tal como se da en la naturaleza, es muy difícil de imitar artificialmente. De hecho,

19



Fig. 12 Malaquita.



**Fig. 13** Este tipo de carbonato es el más común en los metales arqueológicos de base cobre.



**Fig. 14** La malaquita puede aparecer sobre el objeto de manera uniforme o formando depósitos botroidales (en forma de racimo), muy típicos de este compuesto, que deforman la superficie.



Fig. 15 Braseiro con superficie de malaquita.

la mayor parte de las recetas para producir pátinas verdes en aleaciones de cobre para bronce al exterior no tienen como resultado la formación de malaquita, sino otros compuestos. Por eso la existencia de este tipo de corrosión, es una buena indicación de la autenticidad de un objeto (Fig. 15).

#### Azurita (Fig. 16)

Fórmula:  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

Nombre: hidroxidocarbonato de cobre (II)

Sistema de cristalización: monoclinico

Color: azul

Al igual que la malaquita sólo se encuentra en aleaciones de cobre en suelos y, como ella, a temperaturas superiores a  $300^\circ\text{C}$  se descompone transformándose en tenorita.

Es, dentro de lo que cabe, uno de los compuestos azules de cobre más fácilmente identificables a simple vista, ya que tiene un tono característico. Al contrario de lo que ocurre con la malaquita, no suele formar superficies muy extensas, sino más bien salpicaduras de color, pero es también dura y compacta (Figs. 17 y 18).



Fig. 16 Azurita.



**Fig. 17** Formación de azurita en una concha.

22



**Fig. 18** Hebillas con depósitos de azurita en gran parte de la superficie.

### Calconatronita (Fig. 19)

Fórmula:  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Nombre: carbonato de sodio (I) y cobre (II) trihidratado

Sistema de cristalización: monoclinico, prismático

Color: azul claro brillante, azul verdoso

Compuesto pulverulento y de muy poca dureza. Puede aparecer en suelos muy básicos.

El cobre en presencia de carbonato y bicarbonato de sodio puede formar calconatronita. Esto explica la presencia de este compuesto en bronce egipcios, ya que para la técnica de embalsamamiento se utilizaba natrón, fórmula compuesta por cloruro de sodio (ClNa), carbonato sódico ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) (Fig. 20).

También puede aparecer en objetos que hayan sido estabilizados con baños de sesquicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Este tratamiento puede producir cambios químicos en su composición.

### Auricalcita, Auricalcocita (Fig. 21)

Fórmula:  $(\text{Cu,Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$

Nombre: hexahidroxi-dicarbonato de cobre (II) y cinc (II)

Sistema de cristalización: ortorrómbico

Color: verde pálido perlado

La auricalcita se puede encontrar como producto de corrosión en aleaciones de cobre que contengan cinc (latones).

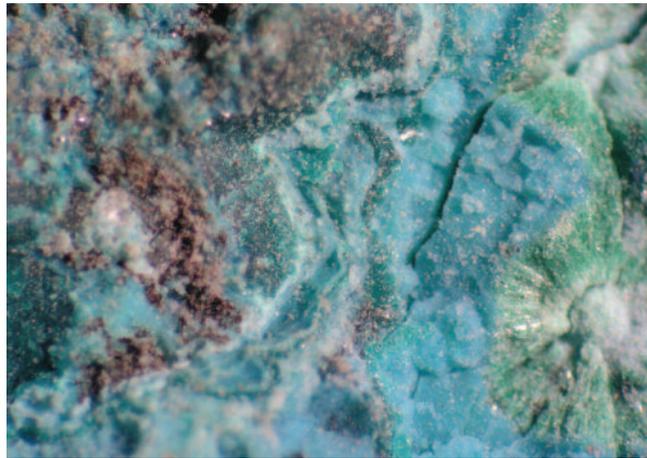


Fig. 19 Formaciones de calconatronita.



Fig. 20 Depósitos de calconatronita sobre un latón esmaltado. La alteración aparece en las áreas donde el esmalte se ha perdido y en las zonas de las paredes de separación entre esmaltes.

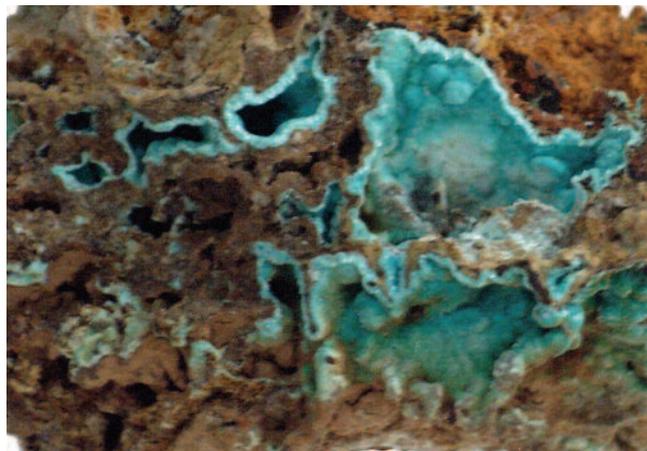


Fig. 21 Auricalcita natural.

## Rosasita (Fig. 22)

Fórmula:  $(\text{Cu, Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$

Nombre: dihidroxicarbonato de cobre (II) y cinc (II)

Sistema de cristalización: monoclinico

Color: verde a azul verdoso, en ocasiones azul cielo

La rosasita, al igual que la auricalcita, se puede encontrar como producto de corrosión en aleaciones de cobre que contengan cinc (latones).

## CLORUROS

### Nantoquita, Nantokita

Fórmula:  $\text{CuCl}$

Nombre: cloruro de cobre (I)

Sistema de cristalización: cúbico

Color: verde pálido, grisáceo

Este cloruro puede mantenerse estable, siendo un peligro latente hasta que no está en presencia de humedad y oxígeno. En ese momento comienza a transformarse en atacamita y óxido cúprico (cuprita) o en paratacamita, expandiéndose y aumentando de volumen. El mayor problema de este tipo de cloruros es que generalmente se encuentran tanto por la superficie como por el interior del objeto, bajo las capas de óxidos y carbonatos, de manera que su presencia se revela, a veces, tras la limpieza, y hace imposible su total eliminación por medios mecánicos. Su transformación en los otros dos compuestos produce una alteración pulverulenta que, al estar extendida por poros y fisuras, produce graves pérdidas de material que se fragmenta o literalmente se desintegra (Figs. 23, 24 y 25).

24

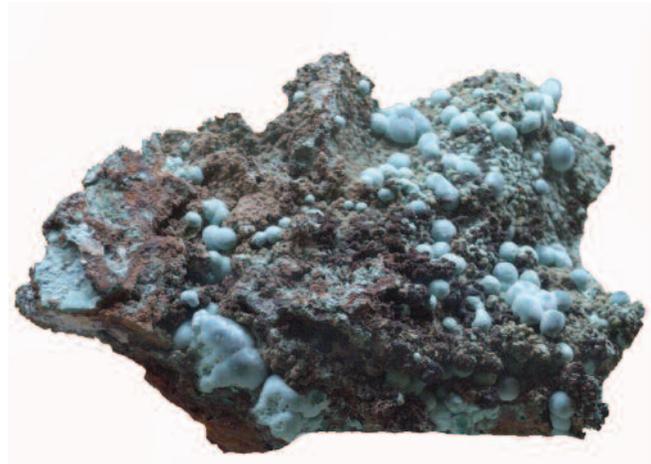


Fig. 22 La rosasita forma compuestos bastante homogéneos.

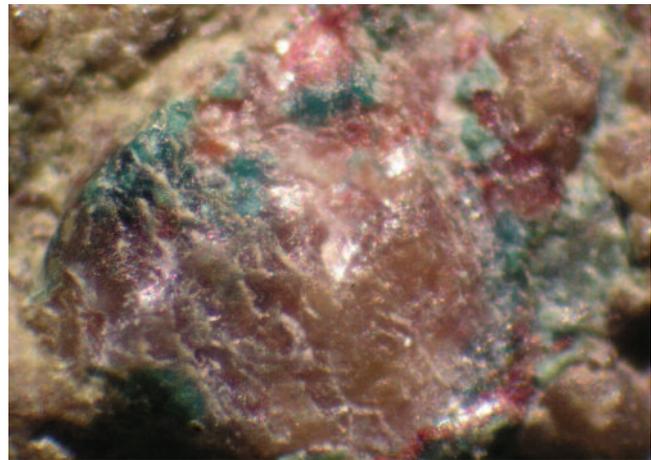


Fig. 23 La nantoquita es un compuesto muy blando y de aspecto untuoso, muy reactivo con las fluctuaciones de humedad.

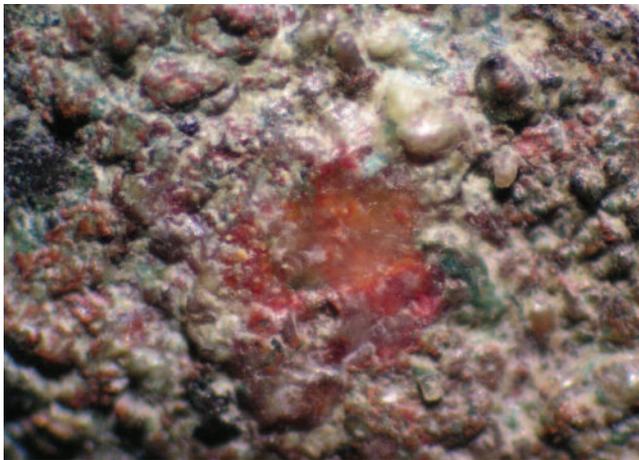


Fig. 25 Al limpiar la superficie con un bisturí se observa la textura cerosa de la nantoquita.

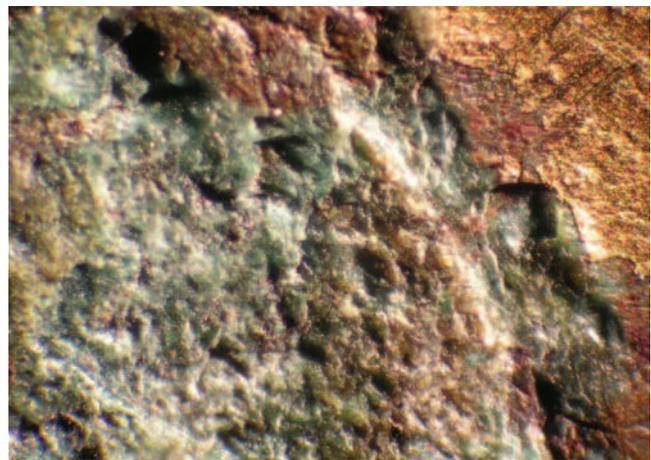


Fig. 24 Depósitos de nantoquita que, al mezclarse con otros productos de corrosión, obtienen diversas coloraciones.

### Atacamita (Fig. 26)

Fórmula:  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

Nombre: trihidroxicloruro de cobre (II)

Sistema de cristalización: ortorrómbico

Color: muy variable desde verde claro brillante hasta verde casi negruzco

Es uno de los cloruros más comunes y se presenta con colores muy variados, desde verde esmeralda hasta verde negruzco. Nunca aparece como una capa uniforme y generalmente se encuentra asociado con la paratacamita, de idéntica composición (Fig 27).

### Paratacamita (Fig. 28)

Fórmula:  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$

Nombre: trihidroxicloruro de cobre (II)

Sistema de cristalización: romboidal

Color: verde pálido

La tan temida paratacamita se encuentra generalmente en forma pulverulenta o en forma de depósitos producidos por la hidrólisis y transformación de la nantoquita; suele aparecer asociada con cristales de atacamita.

Si la concentración de sales en el cobre es baja, como ocurre con la corrosión a largo plazo de los objetos enterrados, se encontrará solamente paratacamita (no atacamita).

Es un compuesto de pH ácido. El cobre (o el óxido de cobre) que se encuentra bajo el ataque actúa como ánodo, produciéndose picaduras o depresiones a causa de la pérdida de material. El proceso se repite cíclicamente hasta la total conversión en cloruros de todo el metal (Figs. 29, 30 y 31).



Fig. 26 Formaciones de atacamita.



Fig. 27 La atacamita, como el resto de los cloruros de cobre, reacciona rápidamente y de una manera dramática en las superficies metálicas. Aquí se muestra en asociación con paratacamita.

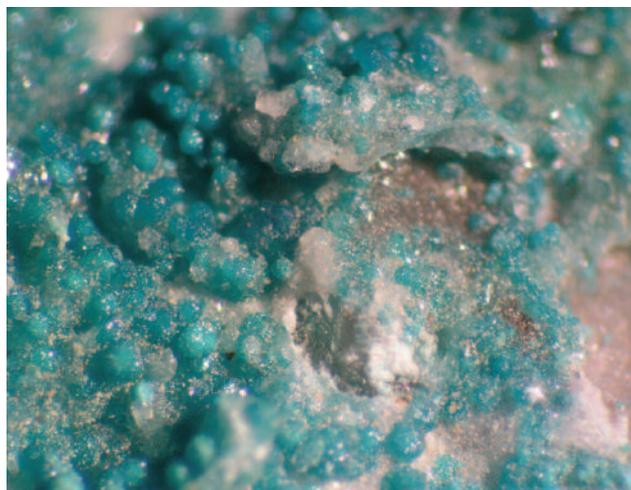


Fig. 28 Depósitos de paratacamita.



**Fig. 29** Figura de Isis en avanzado estado de corrosión por presencia de cloruros, tanto atacamita como paratacamita.



Fig. 30 Cloruros activos. El pH ácido de los cloruros produce picaduras en cuyo interior se repite cíclicamente la reacción.



Fig. 31 Los cloruros al hidratarse aumentan de volumen.

### Clinoatacamita (Fig. 32)

Fórmula:  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

Nombre: trihidroxicloruro de cobre (II)

Sistema de cristalización: monoclinico

Color: verde pálido

## SULFATOS

Los sulfatos de cobre están asociados fundamentalmente a compuestos formados en el exterior en atmósferas urbanas y contaminadas por dióxido de azufre, ozono y óxido nitroso.

Los numerosos compuestos tienen sus propias características dependiendo fundamentalmente de la orientación del objeto, su ubicación y las diferentes incidencias de las condiciones ambientales sobre él.

La formación de las alteraciones comienza con la humedad, bien sea del agua atmosférica (lluvia, nieve, etc.) o de condensación.

Esta agua de condensación se localiza en las zonas más protegidas, no lavadas por la lluvia, donde los diferentes compuestos, disueltos o en suspensión, reaccionan con el metal, manteniendo el grado de humedad elevado, bajo una costra de partículas atmosféricas depositadas en superficie.

El fenómeno de la corrosión al exterior, no obstante, no se puede contemplar únicamente desde el punto de vista de las alteraciones del cobre, ya que hay que tener en cuenta también la influencia de varios parámetros -como los compuestos de estaño- presentes en las aleaciones, los depósitos alcalinos y microbiológicos que se depositan sobre las esculturas de las fuentes, las deyecciones de las aves que disuelven los compuestos superficiales, grafitis, vandalismo, etc.

### Calcantita (Fig. 33)

Fórmula:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Nombre: sulfato de cobre (II) pentahidratado

Sistema de cristalización: triclinico

Color: azul oscuro

### Brochantita, Brocantita (Fig. 34)

Fórmula:  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$

Nombre: hexahidroxisulfato de cobre (II)

Sistema de cristalización: monoclinico

Color: verde vítreo

Es el compuesto más estable y frecuente en las esculturas al exterior en ambientes urbanos (en ambientes costeros habría

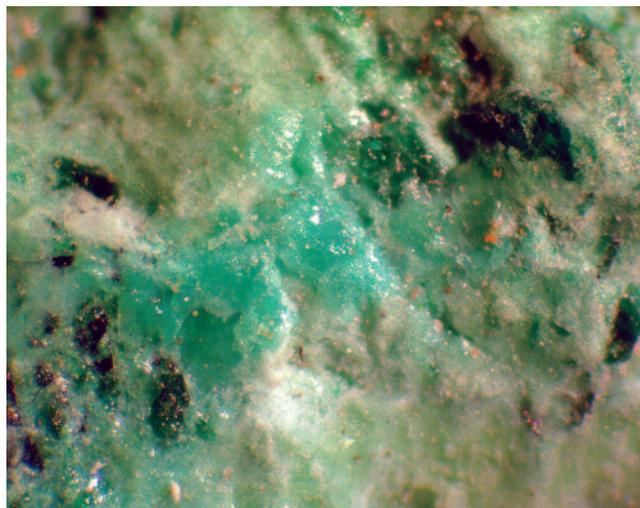


Fig. 32 Los datos de la clinoatacamita son muy similares a los de la paratacamita, con la que siempre aparece asociada.

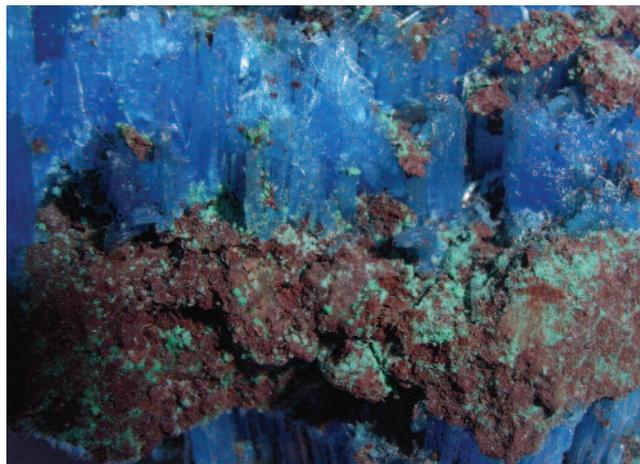


Fig. 33 Formaciones de calcantita. La calcantita se forma preferentemente en zonas protegidas no lavadas por el agua de lluvia.



Fig. 34 Cristales aciculares de brochantita.

fundamentalmente compuestos con cloro). A modo de ejemplo, la imagen verde que recordamos cuando pensamos en la Estatua de la Libertad en Nueva York es fundamentalmente resultado de una alteración a base de brochantita.

La acidez del agua de lluvia puede favorecer la disolución de los compuestos y provocar el paso de brochantita a antlerita. Sin embargo, cuando cesan estas condiciones ácidas vuelve a formarse rápidamente una nueva capa de brochantita (Fig. 35).

En general se distinguen dos tipos de superficies:

Las primeras resultarían de la exposición al agua de lluvia y se caracterizan por productos de alteración de color verde pálido de brochantita que rodean “islas” o líneas de color negro. En este tipo de superficies, las zonas negras actúan como cátodos mientras que las zonas verde pálido se comportan como ánodos, quedando en estas áreas más baja la superficie por pérdida de material (Figs. 36, 37 y 38).

En la segunda categoría estarían las superficies no expuestas al agua de lluvia, formadas por costras negras opacas que ocultan depósitos no siempre estables ya que, dependiendo de la acidez, se van convirtiendo en antlerita.

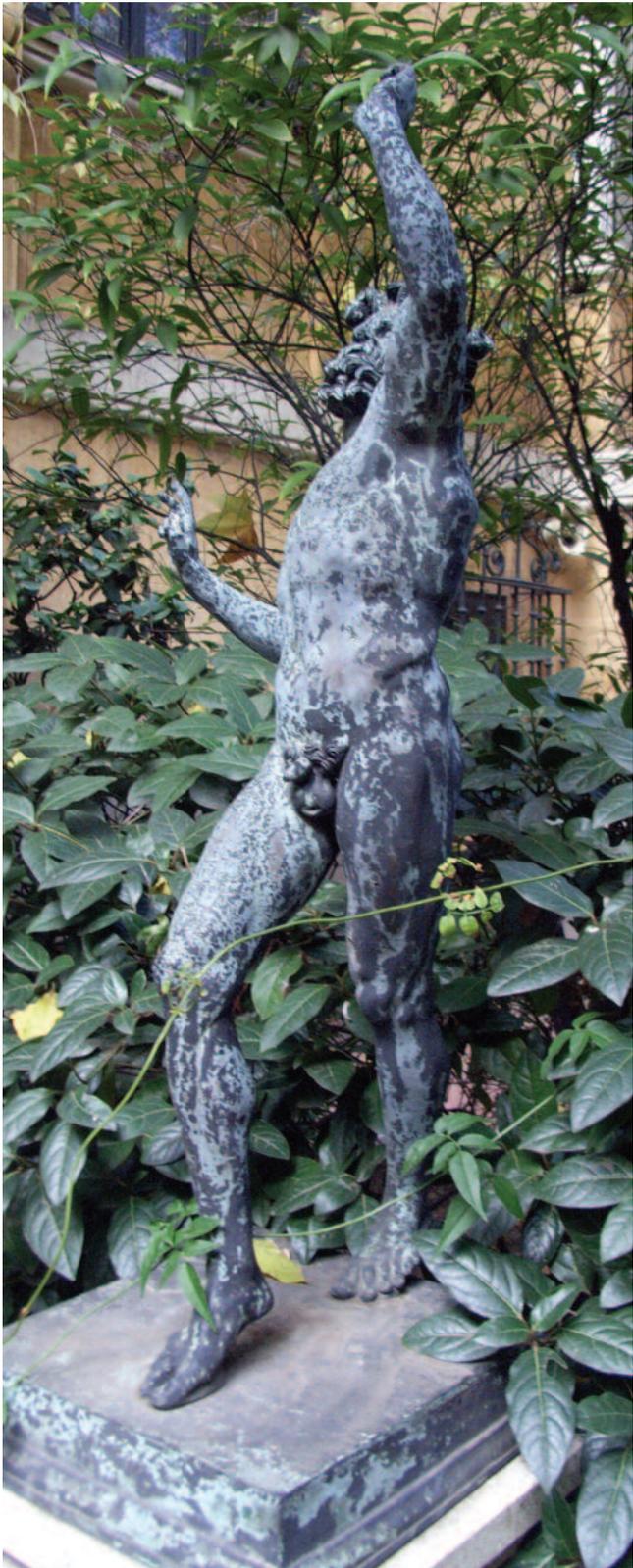
Estas costras negras contienen partículas atmosféricas, yesos, compuestos orgánicos, cuarzo, cloruros, además de sulfatos de cobre y son porosas, higroscópicas y estéticamente inaceptables, manteniendo muy elevado el grado de humedad (Fig. 39).



Fig. 35 Típicas alteraciones de brochantita.



Fig. 36 Formación de líneas o bandas.



**Fig. 37** Formación de "islas" de alteración negra rodeadas por alteración de brochantita en las esculturas expuestas al exterior.



**Fig. 38** Zonas anódicas (verdosas) y catódicas (negras) en una superficie al exterior.



**Fig. 39** Formación de costras negras en las áreas más protegidas.

### Antlerita (Fig. 40)

Fórmula:  $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$

Nombre: tetrahidroxisulfato de cobre (II)

Sistema de cristalización: ortorrómbico

Color: verde vítreo

Según las distintas publicaciones, es un indicador de pH ácido y la frecuencia de su aparición en los análisis se debe a una mayor proporción de acidez en el agua de lluvia de estos últimos años.

Se encuentra preferentemente mezclada con las costras negras en las partes más protegidas de las esculturas, que son las zonas con más actividad corrosiva debido a la condensación de agua (Fig. 41).

Muy compacta y estable, al igual que la brochantita es también insoluble en agua.

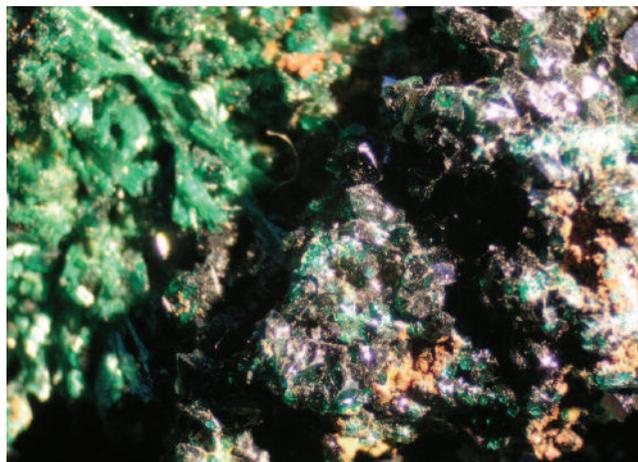


Fig. 40 Cristales de antlerita, junto con brochantita.

### Caledonita (Fig. 42)

Fórmula:  $\text{Cu}_2\text{Pb}_5(\text{SO}_4)_3\text{CO}_3(\text{OH})_6$

Nombre: hexahidroxi-carbonato-trisulfato de dicobre (II) y pentaplomo (II)

Sistema de cristalización: ortorrómbico

Color: verde azulado

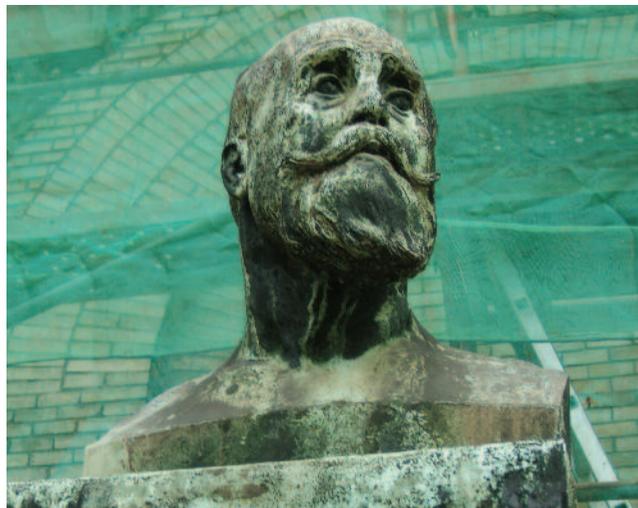


Fig. 41 Depósitos verdosos de antlerita.

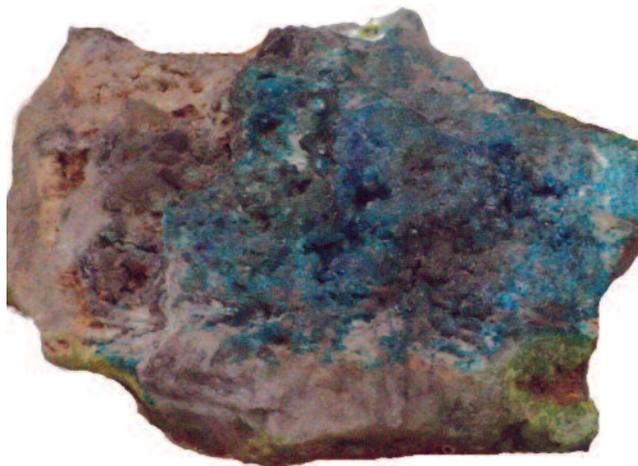


Fig. 42 Alteración azul de caledonita. La caledonita aparece generalmente en asociación con los otros sulfatos.

Devillina (Fig. 43)

Fórmula:  $\text{CaCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Nombre: hexahidroxidodisulfato de calcio (II) y tetracobre (II) trihidratado

Sistema de cristalización: monoclinico

Color: gris perla azulado

## SULFUROS

La apariencia de los bronce puede variar según el color superficial que presenten. Las esculturas de tonos oscuros aguantan mejor estéticamente la corrosión que las de tonos claros, por eso los pardos y negros son los colores más frecuentes para el acabado de las obras nuevas al exterior. Generalmente este coloreado oscuro se obtiene a base de derivados del azufre: ácido sulfhídrico, sulfúrico, sulfato de amonio, sulfato de potasio, sulfuro de cobre, hiposulfito de sodio, etc.

Este coloreado por medio de sulfuros en el bronce no es una cosa nueva, aunque nunca se pensó que podría ser una coloración intencionada sino más bien producto de la corrosión en ambiente anaerobio producida por las sulfobacterias (desulfobivrio) que transforman la materia orgánica en sulfuro de hidrógeno, ya que la mayor parte de los bronce clásicos analizados procedía de ambientes subacuáticos.

También constituyen un acabado intencionado generalizado en los bronce durante el siglo XIX y principios del XX, (Fig. 44) según una moda surgida a causa de la sensación que produjeron los bronce encontrados en las primeras excavaciones que tuvieron una amplia repercusión social: Pompeya y Herculano. El color del metal alterado era muy apreciado porque se pensaba que era el color original de los objetos.

De hecho, colecciones completas de objetos arqueológicos de algunos museos fueron restauradas sistemáticamente eliminando su alteración natural e induciendo una de sulfuro o pigmento negro, más acorde con el particular gusto de la época.

No debemos confundir esta utilización de los sulfuros como coloración total o parcial con el uso de pastas con intención decorativa. La más conocida sería el niel, una especie de esmalte brillante compuesto por una mezcla de sulfuro de plata, plomo y cobre en proporciones variables según las épocas, que se aplica sobre el metal generalmente algo rebajado, fundiéndose y quedando adherido al soporte. Fue muy utilizado para producir decoraciones negras sobre plata y/o cobre (Fig. 45).



Fig. 43 Aparece frecuentemente en bronce al exterior, en zonas protegidas donde se han depositado yesos.



Fig. 44 Las esculturas patinadas artificialmente con sulfuro son muy comunes durante todo el s. XIX.



Fig. 45 Pulsera medieval con decoración nielada.

#### Anilita (Fig. 46)

Fórmula:  $\text{Cu}_7\text{S}_4$

Nombre: tetrasulfuro de heptacobre (II)

Sistema de cristalización: ortorrómbico

Color: gris azulado metálico

#### Calcosina (Fig. 47)

Fórmula:  $\text{Cu}_2\text{S}$

Nombre: sulfuro de cobre (I)

Sistema de cristalización: hexagonal

Color: gris negruzco metálico

Común en ambientes marinos o lacustres, en sitios con ausencia de oxígeno ricos en materia orgánica y asociados a bacterias sulfo-reductoras. La corrosión del cobre en este tipo de medio está relacionada con la formación de sulfuro de hidrógeno, presente a causa de la acción de las bacterias que colonizan la superficie del metal produciendo biofilms.

Los compuestos de calcosina resultan estables a temperaturas superiores a 100 °C.

#### Covellina o cobre añilado (Fig. 48)

Fórmula:  $\text{CuS}$

Nombre: sulfuro de cobre (II)

Sistema de cristalización: hexagonal

Color: gris negruzco metálico

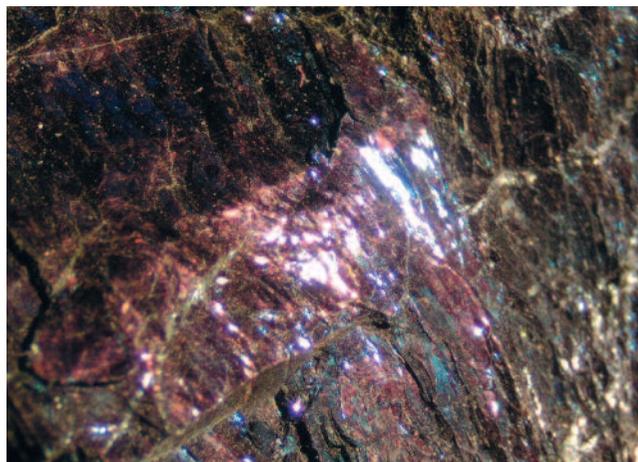


Fig. 46 El sulfuro anilita se encuentra en los análisis de objetos arqueológicos con cierta frecuencia.



Fig. 47 Los compuestos de calcosina no forman capas muy compactas.



Fig. 48 Posiblemente formada por oxidación de la digenita y la calcocita a temperatura ambiente. Común en ambientes marinos o lacustres, en sitios con ausencia de oxígeno.

Digenita (Fig. 49)

Fórmula:  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$

Nombre: sulfuro de 1.8cobre (I y II)

Sistema de cristalización: romboidal

Color: azul/negro

## FOSFATOS

Libethenita (Fig. 50)

Fórmula:  $\text{Cu}_2\text{PO}_4(\text{OH})$

Nombre: hidroxifosfato de cobre (II)

Sistema de cristalización: ortorrómbico

Color: verde oliva o brillante

No es frecuente encontrar los fosfatos de cobre como productos de alteración.

Aparecen esporádicamente cuando se dan ciertas características ambientales, en suelos de zonas áridas y siempre asociados a material orgánico semifosilizado como huesos, astas, etc., es decir, a cualquier fuente de fósforo, en contextos de cremación fundamentalmente (Fig. 51).



Fig. 49 Digenita. Estos sulfuros son compuestos muy complejos.

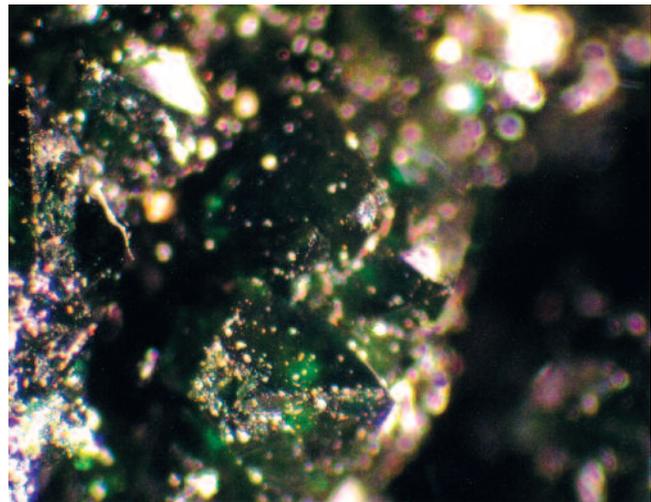


Fig. 50 Cristales romboidales de Libethenita.



Fig. 51 La libethenita es la alteración más común, siempre que se den las condiciones apropiadas. Es frecuente encontrarla tiñendo la superficie de algunos huesos.

### Sampleita (Fig. 52)

Fórmula:  $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Nombre: clorotetrafosfato de pentacobre calcio y sodio pentahidratado

Sistema de cristalización: ortorrómbico

Color: azul perla brillante

Este fosfato de sodio, calcio y cobre es un producto de alteración poco habitual que, al igual que la libethenita, aparece en zonas áridas como Egipto o algunas partes de Sudamérica.

Puede alcanzar un espesor considerable pero es muy blando y se elimina fácilmente.

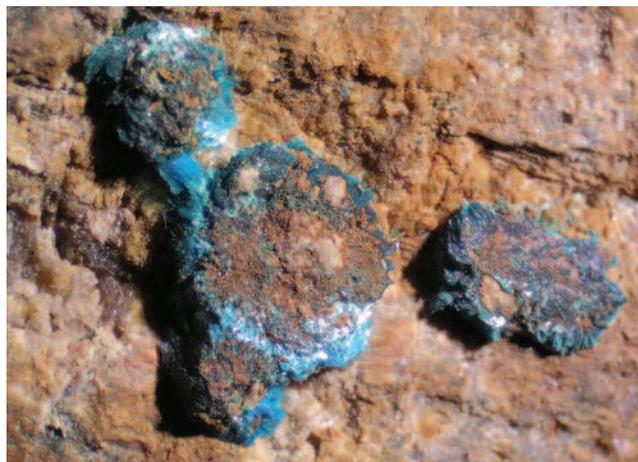


Fig. 52 Cristalización de sampleita.

## NITRATOS

### Gerhardtita (Fig. 53)

Fórmula:  $\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$

Nombre: trihidroxinitrato de cobre (II)

Sistema de cristalización: ortorrómbico

Color: azul/verde transparente

Los nitratos como productos de alteración se encuentran raramente, ya que son solubles en agua.

A veces están asociados con malaquita o atacamita o, como compuesto de los bronce patinados artificialmente, con ácido nítrico o nitrato de amonio.



Fig. 53 Nitrato de cobre.

## SILICATOS

### Crisocola (Fig. 54)

Fórmula:  $(\text{Cu},\text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Nombre: tetrahidroxi-dihidrogeno-pentaoxígeno-disilicato de dialuminio (III) y dicobre (II) hidratado

Sistema de cristalización: amorfo

Color: varía del negro al azul verdoso

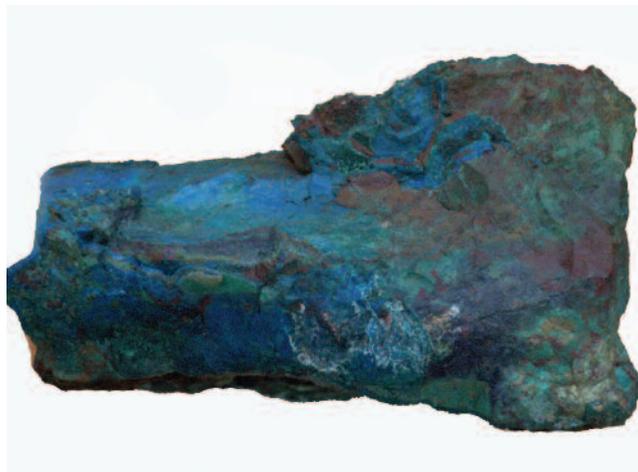


Fig. 54 La crisocola, totalmente insoluble, se utiliza fundamentalmente como pigmento.

## SALES ORGÁNICAS

El cobre forma sales en presencia de ácidos orgánicos como el fórmico, acético, cítrico y tartárico.

Los compuestos más comunes son:

Acetato de cobre dihidratado



Hidroxihexaacetato de cobre dihidratado,



Formiato de cobre tetrahidratado



Los acetatos básicos de cobre, entre los que se encuentra el verdigrís, son el grupo más importante de las sales orgánicas del cobre. Se utilizan frecuentemente como pigmentos y, por ello, pueden aparecer como componentes de pátinas intencionadas. Pero también aparecen como productos de alteración producidos por sistemas de almacenamiento o exposición inadecuados.

Algunas maderas (especialmente roble y castaño), aglomerados y contrachapados son especialmente dañinas, ya que emiten durante mucho tiempo vapores de ácido acético. Además de las maderas, algunos aditivos y resinas, utilizados como aglutinante en los tableros, desprenden vapores de urea-formaldehído o fenol-formaldehído; las pinturas y barnices, formaldehído y ácido fórmico y las siliconas y PVA ácido acético. Estos vapores interaccionan con las superficies del metal provocando los procesos de corrosión por sales orgánicas (Fig. 55).

Todos estos elementos contaminan las atmósferas interiores de las vitrinas y producen unos límites inaceptables de ácido fórmico, formaldehído, acetato de metilo, metanol, etanol y sulfuros.

Hay también alteraciones naturales en objetos mixtos de metal y orgánico. Estos materiales naturales pueden emitir contaminantes procedentes de los tratamientos a los que han estado sometidos durante su fabricación, como en los casos de los cueros en contacto con cobre (Figs. 56 y 57).



Fig. 55 Verdigrís o cardenillo.



Fig. 56 Silla de montar de cuero con elementos de sujeción en aleación de base cobre alterados por las emisiones de gases orgánicos del proceso de curtido.



Fig. 57 Depósitos verdosos de acetato de cobre.

# La caracterización analítica de los metales y productos de corrosión

38

La historiografía de la utilización de las técnicas analíticas en la conservación y restauración de elementos patrimoniales se remonta a finales del siglo XIX, con la creación de un laboratorio adscrito al Altes Museum de Berlín, que se dedicaba al estudio de las obras de arte. A lo largo del siglo pasado, la mayoría de las instituciones relacionadas con la conservación del Patrimonio, crearon sus departamentos científicos dedicados en exclusiva al estudio pormenorizado de la estructura y composición de las obras y las reacciones que provocan las causas de alteración. En este sentido, en nuestro país, el Museo Arqueológico Nacional y el Museo Nacional del Prado fueron pioneros, pero cuando se establece de una forma sistematizada el estudio de los materiales compositivos de las obras del Patrimonio, es con la creación del Instituto de Conservación y Restauración de Obras de Arte en 1961. Hasta la llegada de las Autonomías y la aparición de nuevos centros patrimoniales adscritos a ellas, el actual IPCE fue el único centro dedicado, entre otras funciones, a determinar las estructuras compositivas de los materiales con técnicas analíticas físico-químicas aplicadas a los bienes culturales. El Área de Laboratorios de este centro continúa realizando una labor exhaustiva y básica para la aplicación de los tratamientos de conservación y restauración, generando áreas de investigación y conocimiento.

La legislación española, Ley 13/1986 de Fomento y Coordinación General de la Investigación Científica y Técnica, recoge en su Capítulo I, del Plan Nacional de Investigación Científica y

Desarrollo Tecnológico, Artículo Segundo, h: “La defensa y conservación del Patrimonio Artístico e Histórico”. Para alcanzar este objetivo resulta imprescindible la creación de planes de investigación asociados específicamente a Patrimonio, que cumplan como objetivos básicos el conocimiento macro y micro estructural de las características compositivas del mismo, de sus causas, reacciones y productos de alteración y del desarrollo de nuevas técnicas metodológicas y materiales que garanticen la conservación en las mejores condiciones de los bienes culturales.

La bibliografía específica sobre metodología analítica de las obras de arte refleja de una manera copiosa y pormenorizada la abundancia de métodos y sistemas utilizados para la identificación de los sustratos metálicos y sus productos de alteración. Como no es nuestra intención describir su totalidad, exponemos en este capítulo una síntesis de los que se utilizan habitualmente para la caracterización de las piezas metálicas.

Los estudios arqueométricos comienzan a sistematizarse en la segunda mitad del pasado siglo, se trata de una parte sustancial del conocimiento científico que emplea medios físico-químicos aplicados al análisis de las obras del Patrimonio. Específicamente se recomienda la utilización de sistemas analíticos no destructivos, es decir que no requieran extracción de muestra (aunque en la actualidad suele trabajarse con micromuestras). Para la identificación de los metales las técnicas no destructivas más recomendadas son aquellas que pueden aplicarse directamente sobre el objeto sin producir alteraciones.

Todo estudio comienza con un examen directo de la obra, que proporciona un análisis básico y global de las características de la misma y de su estado de conservación (Fig. 2).

Se realizan estudios organolépticos, que se complementan con técnicas gráficas y fotográficas, con la realización de macro y microfotografías que mejoran la visualización de las superficies metálicas. Lupas binoculares y microscopía óptica completan este análisis básico de superficie.



Fig. 1 Plomos en los pies de las figuras para estabilizarlas.



Fig. 2 Plaqueta de bronce decorada con una escena báquica a su llegada al laboratorio cubierta de concreciones terrosas y carbonatadas Radiografía y aspecto tras la limpieza.



Fig. 3 Radiografía para identificar las técnicas de fabricación.

Uno de los métodos más completos de estudio de los metales es el que proporcionan los rayos X. Su modo operativo es la plasmación en una plancha radiográfica de la imagen obtenida tras incidir con estas radiaciones en el objeto, que resulta traspasado en proporción a la incidencia de la longitud de onda de la radiación emitida, al número atómico de los elementos compositivos y al espesor de las láminas que constituyen la pieza (Fig. 3).

Los resultados permiten discernir la composición y densidad de los sustratos, las técnicas de fabricación y montaje de las piezas, la aparición de zonas mineralizadas, agrietadas, fisuradas, las burbujas ocluidas de los gases en el proceso de fabricación, las decoraciones ocultas, o los añadidos, como por ejemplo plomo en el interior de los pies de muchas esculturas para que se mantuviesen erguidas, es decir “aplomadas” (Fig. 1).

Resultan una ayuda fundamental en los procesos de limpieza en que previamente no se diferencia la composición, volumetría, desarrollo decorativo de la pieza o el estado de conservación.

Las tomografías, técnicas complementarias de los RX, re-

sultan muy útiles para determinar entre otras cosas, el grosor de las láminas o piezas (Fig. 4).

Entre los métodos más utilizados para el estudio de los metales, destaca la fluorescencia de rayos X (XRF) y la fluorescencia de rayos X dispersiva en energía (EDXRF), de equipos portátiles, denominada por su rapidez y sus múltiples ventajas operativas “conservative's dream”. Se trata de una técnica analítica elemental de emisión e identificación de átomos, y los resultados se expresan en una gráfica de picos en la que aparecen reflejados los elementos compositivos. Es una técnica cualitativa que identifica elementos según su valor de energía, pero no es posible cuantificarlos en la zona de toma de la muestra. Los resultados de este análisis multielemental aparecen reflejados en gráficas espectrográficas de picos, cada uno representa un material compositivo (Fig. 5).

Sin duda la microscopía electrónica y de barrido (MEB), es una de las técnicas que más posibilidades ofrece en la identificación de los elementos metálicos y productos de corrosión. Examina con un haz de electrones las superficies metálicas a analizar y ofrece resultados cualitativos y cuantitativos de los elementos presentes.

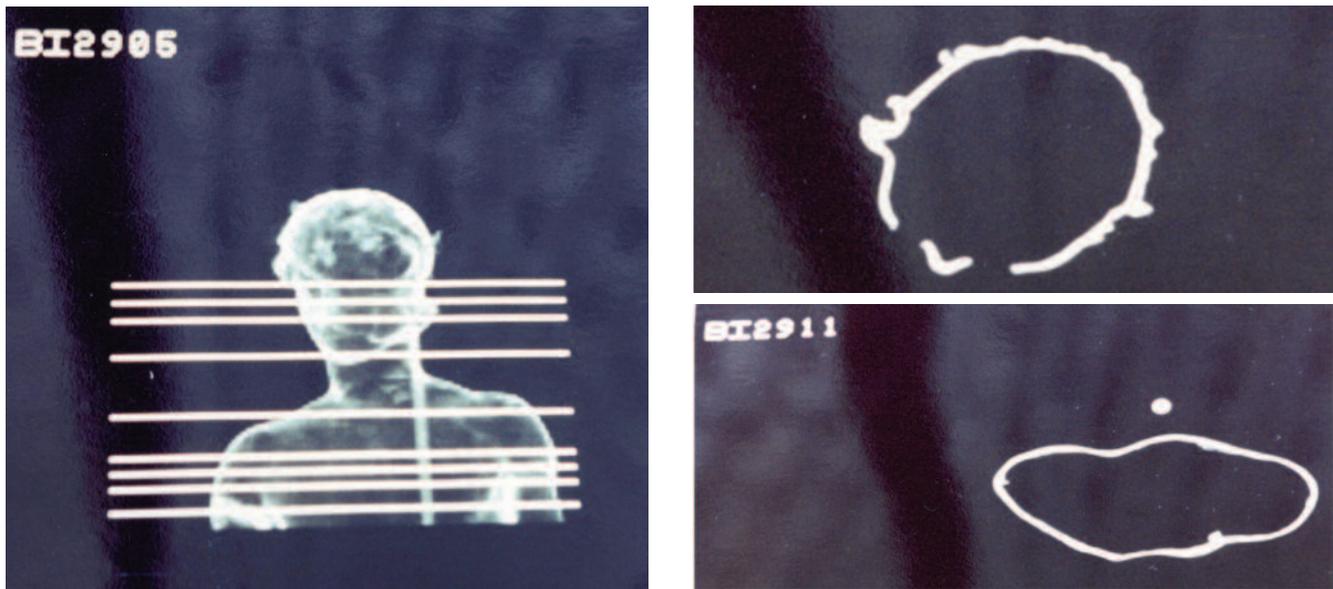


Fig. 4 Tomografía de una escultura en bronce.

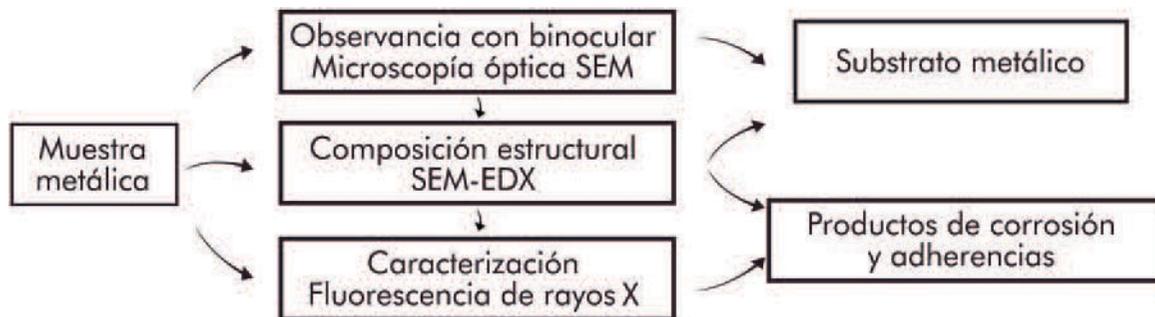


Fig. 5 Esquema de caracterización de una muestra.

Estas técnicas microscópicas (MEB) se complementan con los análisis de energías dispersivas (EDAX), que entre otras cosas nos permite la realización de “mapeos” superficiales de las características microestructurales y de la composición de los productos de alteración presentes en las muestras.

Los análisis de haces de iones y las técnicas Pixe, proporcionan resultados fiables con muchas ventajas añadidas, si bien hay pocos aceleradores iónicos en nuestro país, su utilización está cada vez más extendida.

Obviamente y a pesar de tratarse de analíticas muy precisas de manera individualizada, conviene realizar los análisis con dos o más técnicas y comparar la información obtenida como resultado final del estudio.

Este resultado dependerá de un análisis global de los métodos empleados, teniendo en cuenta la precisión de los mismos, su exactitud (sesgos), errores aleatorios o sistemáticos debidos al instrumental, personal, la elección del método, los materiales de referencia o el estado de conservación de la pieza. Ésta debe estar limpia de concreciones que alteren los resultados y a ser posible sin tratar, sin la aplicación de productos químicos de inhibición o protección. También ha de tenerse en cuenta que algunos métodos analíticos de excitación atómica pueden influir en los resultados de otras técnicas como por ejemplo algunas de datación (Fig. 6).

Es decir, dentro del programa de diagnosis analítico previo a la intervención, las técnicas deben aplicarse de manera complementaria, sin que interfieran entre ellas, en función de los resultados que queramos obtener (Fig. 7).

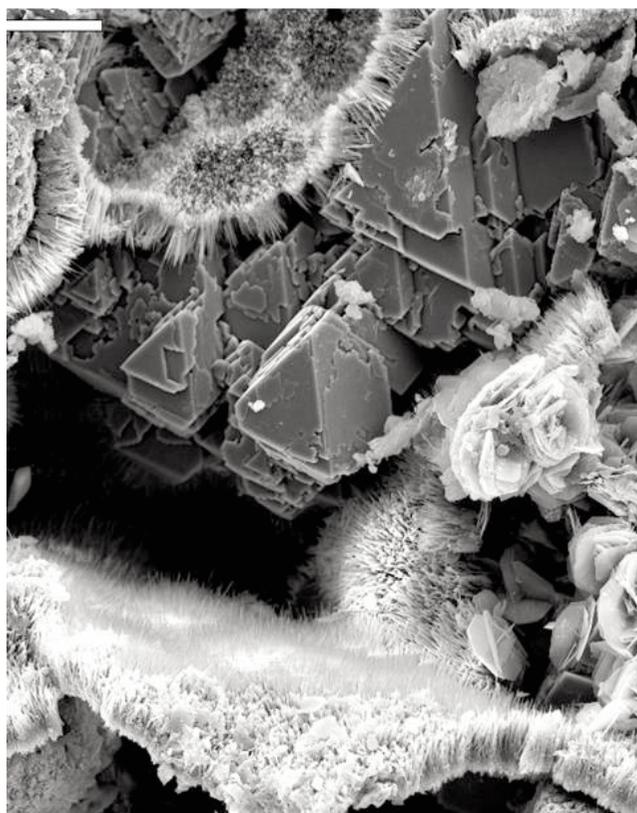
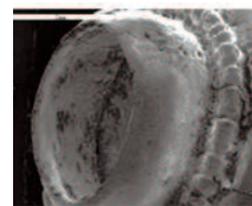


Fig. 6 Microfotografía de varios compuestos de alteración (cloruros, sulfatos, carbonatos y otros) en la superficie de una pieza de aleación de base cobre.

## PENDIENTES COMPOSICIÓN



PENDIENTE 1	Cu	Ag	Au
<b>1 - 1 Pestaña</b>	0.59	1.47	97.94
<b>1 - 2 Pestaña</b>	1.31	3.56	95.93
<b>1 - 3 Hilo</b>	0.57	1.32	<b>98.11</b>
<b>1 - 4 Hilo</b>	1.24	3.02	95.74
<b>1 - 5 Aro</b>	0.66	2.00	97.34
<b>1 - 6 Aro</b>	0,62	2,16	97,22



PENDIENTE 2	Cu	Ag	Au
<b>2 - 1 Pestaña</b>	1.17	4.60	94.24
<b>2 - 2 Pestaña</b>	0.99	1.96	<b>97.05</b>
<b>2 - 3 Hilo</b>	0.91	3.18	95.92
<b>2 - 4 Hilo</b>	0.69	2.34	96.97
<b>2 - 5 Aro</b>	0.84	2.21	96.96
<b>2 - 6 Aro</b>	2,80	3,94	93,27

Fig. 7 Análisis de los materiales.

# Ficha de tratamiento: un modelo

42

La realización de una ficha documental, en la que aparezca reflejada la totalidad de la información perteneciente al objeto y las fases del tratamiento de conservación y restauración, resulta un paso fundamental para el inicio y desarrollo del trabajo. Además, es de obligado cumplimiento en el caso de aplicación de tratamiento a los bienes patrimoniales de titularidad estatal, como se recoge en la Ley del Patrimonio Histórico Español.

Los objetivos específicos se concretan en los aspectos de la documentación y el análisis de las obras patrimoniales. Es necesaria la elaboración de un plan de trabajo en el que quede reflejada la planificación y el desarrollo del tratamiento y donde se realice un planteamiento razonado de la necesidad de dicha intervención y de sus fases, todas reflejadas en un

cronograma. Asimismo, debe presentarse una propuesta económica que se ajuste a las necesidades de los recursos humanos, tecnológicos y materiales requeridos para el desarrollo del proyecto.

Todo el proceso de estudio y registro del bien se detalla a continuación en este capítulo, exponiendo algunos ejemplos documentales de las diferentes fases en la conservación restauración de objetos metálicos.

Con el material documental generado en el proceso de tratamiento, debe realizarse una memoria final que, además de la ficha propuesta, recoja la valoración del tratamiento una vez realizado, el plan de Conservación Preventiva y de mantenimiento a corto-medio plazo y las especificaciones técnicas y métodos de aplicación de los materiales empleados.

## FICHA DOCUMENTAL

### ENTIDAD QUE REALIZA LA CONSERVACIÓN-RESTAURACIÓN:

### PROYECTO DE RESTAURACIÓN DE BIENES MUEBLES:

Título o denominación:

Propietario:

Domicilio:

Ubicación:

Municipio:

Provincia:

Comunidad Autónoma:

Nivel de protección legal:

- Normativa aplicable LPHE 16/1985 de 25 de junio, Registro general (BIC).
- Normativa autonómica.
- Adhesión a articulados legales internacionales, etc.

Nombre del Conservador/a - Restaurador/a:

### FICHA TÉCNICA

Nombre del objeto:

Tipo de obra:

Descripción del objeto:

Cronología:

Nº Registro / Inventario:

Lugar del hallazgo:

Tipo de Extracción:

(Metodología arqueológica, hallazgo casual, etc.)

Ubicación actual:

Material compositivo:

Peso:

Dimensiones:

Técnica de fabricación:

- Forjado
- Fundido
- Mixto
- Con soldaduras
  - Por partes
  - Troquelado / Acuñaado
- Con clavos
- Con lañas

Estado:

- Completo
- Incompleto
- Fragmentado
- Cercenado

- Fisurado
- Deformado accidental/intencionadamente

**Decoración:**

- Grabado
- Cincelado
- Repujado
- Pintado
- Esmaltado
- Embutido
  - Ataujía
  - Nielado
- Filigrana
  - Torsión
  - Granulado
- Recortado
- Dorado / Plateado
  - Amalgamación
  - Copelación
- Aplicaciones de otros materiales no metálicos

**Intervenciones anteriores:**

Sí/No (en caso afirmativo de qué tipo)

**Estado de conservación:** Bueno/Malo/Regular

**Sistema de transporte y embalaje:**

**Fecha de entrada en el laboratorio:**

**Fecha de comienzo del tratamiento:**

**Fecha de fin del tratamiento:**

### EL PROYECTO DE INTERVENCIÓN

Se realizará una descripción exhaustiva del bien detallando todas sus características:

- Atribución estilística y cronológica
- Autores
- Ubicación
- Articulado legislativo de protección que le afecta
- Titularidad
- Características y composición estructural
- Estado de conservación tras la realización de análisis de caracterización de los materiales constitutivos y los productos de alteración
- Justificación de un modo razonado la intervención

### A) DOCUMENTACIÓN HISTÓRICO/ARTÍSTICA

Estudios históricos e historiográficos, documentales, plan métricos, etc.

### B) DESCRIPCIÓN PORMENORIZADA DEL OBJETO

GENERAL:

ANVERSO:

REVERSO:

LATERALES:

### C) ESTADO DE CONSERVACIÓN

1. ESTADO DEL NÚCLEO METÁLICO: (si lo conserva)

2. ASPECTO DE LA SUPERFICIE ORIGINAL:

- Especular
- Mate
- Brillante
- Manchas
- Depósitos y adherencias (orgánicas o inorgánicas)
- Restos de adhesivos y/o barnices
- Soldaduras
- Lañas

3. CORROSIÓN:

3.1 Tipo

- Uniforme
- Deformante
- Por picadura
- Intergranular
- Transgranular
- Galvánica
- En resquicio
- Erosión (laminar)
- Por fatiga
- Biológica
- Otro

3.2 Estado

- Estable
- Inestable
- Deformante
- Parcial / Generalizada
  - Depósitos pulverulentos
  - Depósitos concrecionados
  - Laminares
  - Homogénea

3.3 Composición (Especificar según caracterización analítica) Acetatos, Carbonatos, Cloruros, Nitratos, Óxidos, Silicatos, Sulfatos, Sulfuros

4. RESTAURACIONES ANTERIORES:

- 4.1. Tipo
- 4.2. Extensión
- 4.3. Localización

5. ESTUDIO DEL DIAGNÓSTICO DE CONSERVACIÓN

(ejemplo)

DIAGNÓSTICO	
Estabilidad Mecánica	Satisfactoria. Las alteraciones mecánicas observadas no ponen en peligro la integridad física de la obra.
Estabilidad Química	Insatisfactoria. Los índices de corrosión reactiva están generalizados. La gran inestabilidad química cuestiona la integridad material de la obra a medio plazo.
Potencial informativo	Legibilidad global de la obra se ve dificultada por los focos activos de corrosión y las gruesas marcas de pinceladas de la capa de cera.

### D) MAPAS DE ALTERACIONES

### E) ANALÍTICAS PREVIAS

- Test puntuales
- Rayos X
- Tomografías
- Metalografía
- Fluorescencias de Rx
- MEB EDX (microscopía electrónica de barrido)
- Termoluminiscencias (en caso de conservar núcleos cerámicos del molde)
- Espectroscopía Raman (técnica Láser)
- Otras

### F) CRITERIOS DE INTERVENCIÓN

El ordenamiento jurídico marca de manera clara las normas por las que debe regirse la conservación del Patrimonio. Pero los criterios que conforman la deontología profesional de los conservadores-restauradores, aparecen desarrollados en las denominadas cartas y tratados internacionales, así como en la normativa de ECCO y ECORE. La Carta de Atenas de 1931 marcó un hito fundamental en el desarrollo de la conservación. Desde entonces, y sobre todo en la segunda mitad del pasado siglo, las recomendaciones sobre conservación recogidas en las Cartas, resultaron fundamentales para el desarrollo de esta actividad. Cartas como la de Venecia de 1964 o la Carta del Restauro de 1972, inspirada por Cesare Brandi y su concepto de restauración científica, aluden a temas de metodología general y esta última también a hallazgos metálicos en contextos arqueológicos.

Específicamente determina que se deben realizar trabajos de consolidación y de elaboración de soportes adecuados. Presta además especial atención a las improntas de los tejidos en los metales, muy habituales en los contextos funerarios. El desarrollo de estas normativas resulta fundamental porque muestra una evolución conceptual hacia los diversos aspectos que presenta la conservación de los bienes culturales. No resultan dogmáticas porque son acuerdos reflexivos transdisciplinarios.

Se debe optar por unos criterios de intervención ajustados a la deontología profesional y a las recomendaciones internacionales (Cartas) y reuniones del ICOM, ICCROM, basadas en el respeto a la obra:

1. Documentación exhaustiva
2. Mínima intervención
3. Compatibilidad química de los materiales
4. Aplicación de técnicas de conservación preventiva que aseguren la estabilidad de la obra una vez aplicado el tratamiento
5. Trabajo en equipo, coordinado e interdisciplinar

El fin básico del tratamiento es la estabilización del sustrato metálico y la minimización de los efectos producidos por los agentes de deterioro.

### G) PROPUESTA DE INTERVENCIÓN

1. FIJACIÓN PREVIA
2. LIMPIEZA/NEUTRALIZACIÓN DE LA LIMPIEZA
3. DESALACIÓN
4. SECADO
5. INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN
6. PELÍCULAS PROTECTORAS

## H) CRONOGRAMA

El cronograma muestra cada una de las fases del trabajo, el tiempo previsto para la ejecución de cada una de ellas y la manera en que se encadenan y sincronizan para culminar el proyecto dentro de plazos razonables. Debe reflejar la dificultad y la naturaleza de cada fase del trabajo y exigirse su cumplimiento.

### MANUAL DE PROCEDIMIENTO:

Descripción de actividades que deben reflejarse en un diagrama de flujo estandarizado, con la distribución de las actividades.

Actividad 1: aceptación del trabajo.

Actividad 2: documentación gráfica, administrativa e histórica previa.

Actividad 3: realización de analíticas previas.

Actividad 4: fotografías de todos los procesos y fases.

Actividad 5: aplicación de las fases secuenciales del tratamiento.

Actividad 6: pruebas de limpieza y determinación de la más apropiada.

Actividad 7: aplicación de la fase de limpieza.

Actividad 8: aplicación de la fase de inhibición química.

Actividad 9: Plan de Conservación Preventiva.

Actividad 10: aplicación y seguimiento de los planes de calidad y seguridad.

Actividad 11: realización de una pirámide de distribución de responsabilidad de la intervención de conservación-restauración entre todos los recursos humanos.

## I) PROCESOS DE RESTAURACIÓN-CONSERVACIÓN

### 1. FIJACIÓN PREVIA:

- Inmersión/pulverización/impregnación
- Completa/parcial
- Con engasados o empapelados/en bloque/con contramoldes

### 2. LIMPIEZA:

- Húmeda/seca
- Mecánica/química/física (láser)/electroquímica/ térmica/plasma frío

### 3. NEUTRALIZACIÓN DE LA LIMPIEZA:

- Lavados intensivos

### 4. DESALACIÓN:

### 5. SECADO:

- Al aire/baños de disolventes/estufa

### 6. INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN:

- Baños obturación de focos

### 7. PELÍCULAS PROTECTORAS:

## J) DOCUMENTACIÓN GRÁFICA Y FOTOGRÁFICA

## K) CONDICIONES DE CONSERVACIÓN PREVENTIVA

El control medioambiental, resulta fundamental para la conservación de los bienes patrimoniales. Los metales son bastante estables ante las causas de alteración por separado. En general resisten bien las altas temperaturas, la exposición a la luz y no tanto a la humedad. Sin embargo, lo que resulta dramático para los núcleos metálicos es la interacción de dos o más factores así como las fluctuaciones de los mismos.

Si bien a principios de este siglo algunas voces cuestionaban el elevado costo de las tecnologías y su mantenimiento para el control de los valores medioambientales (en zonas con recursos económicos limitados como Latinoamérica), el origen de este planteamiento radicaba en el proceso de generar y recopilar datos sobre los parámetros ambientales, cuando resultaba muy difícil eliminar las causas de alteración (como caso paradigmático, la Acrópolis y la contaminación de la ciudad de Atenas). Tenemos los datos y la caracterización de los agentes destructivos de los últimos años ¿ahora qué? Lo cierto es que los procesos de alteración crecen exponencialmente, la UNESCO ha advertido sobre los dramáticos efectos del cambio climático en la conservación del Patrimonio, y los recursos para las actuaciones, siempre resultan limitados. Pero si continuamos con los planteamientos técnicos y crematísticos, está más que demostrado que las actuaciones de conservación preventiva a medio y largo plazo son más eficaces y menos costosas que la aplicación de tratamientos de conservación-restauración. Además, la validez de los planes de conservación preventiva está asociada a los de mantenimiento y a la sensibilidad que presenten hacia los materiales los encargados de su custodia.

## L) SISTEMAS DE EMBALAJE, EXPOSICIÓN Y/O ALMACENAMIENTO

Los parámetros y materiales utilizados en este apartado se encuentran ampliamente expuestos en las bibliografías específicas y en el siguiente capítulo de este texto.

## M) BIBLIOGRAFÍA Y PÁGINAS WEB CONSULTADAS

Como en cualquier estudio realizado con metodología científica, se adjuntará la bibliografía y los recursos electrónicos consultados para la realización del trabajo.

## N) ANÁLISIS DEL RESULTADO FINAL, VALORACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS

Además de las pruebas gráficas y documentales con los resultados de la aplicación de tratamiento (el antes y el después), conviene realizar una valoración de la eficacia, duración y coste del mismo.

Sería muy recomendable que los centros oficiales crearan un banco de buenas prácticas, referencial sobre tratamientos contrastados y eficaces, a fin de servir como referentes para los profesionales que se enfrenten a casos similares. Siempre partiendo de que cada caso es un unicum.

## O) ANEXOS

Como conclusión, resumiremos que la aplicación de tratamiento de conservación y restauración a objetos metálicos está basada en una Metodología de Trabajo con unas fases secuenciales bien definidas, que garanticen la continuidad y estabilidad del bien. Para esto resulta imprescindible la formación continua de los conservadores restauradores, que deberán incidir en los siguientes puntos:

- Investigación (caracterización y diagnóstico).
- Criterios de intervención y aplicación de tratamiento.
- Conservación Preventiva.
- Seguimiento y evaluación del tratamiento.
- Mantenimiento a medio y largo plazo.

# Algunas consideraciones sobre limpiezas

46

La limpieza es uno de los pasos decisivos del tratamiento y requiere grandes dosis de prudencia y una cierta experiencia. La intervención sobre los metales suele modificar la apariencia de los objetos y en gran medida somos responsables de este aspecto, ya que la decisión de retirar uno u otro compuesto, de seguir uno u otro estrato, suele ser una opción subjetiva. Por otro lado, nunca es una operación definitiva, puesto que en

condiciones no especialmente agresivas de permanencia en un museo es frecuente la repetición de las intervenciones en los mismos objetos cada cierto tiempo. Tendemos a eliminar más compuestos de los realmente imprescindibles y, con el tiempo, la mayor parte de las piezas expuestas en colecciones o exposiciones tendrán una coloración uniforme de cuprita (en el mejor de los casos) (Fig. 1).



**Fig. 1** El metal ya muy poroso por las continuas limpiezas ha perdido casi completamente los compuestos superficiales.

Al ser un proceso irreversible, es necesario que el restaurador se plantee previamente dónde está el límite de la superficie original, qué es lo que va a eliminar y por qué, qué hay bajo lo que va a eliminar, hasta dónde va a llegar en la limpieza, qué tipos de alteraciones se pueden encontrar y a qué están asociadas; todo ello acompañado de la elaboración de una documentación lo más completa que le sea posible sobre el estado inicial del objeto y sobre intervenciones anteriores.

Los metales reaccionan frente a un ambiente agresivo formando compuestos para alcanzar la estabilidad, pero siempre se encuentran en un precario equilibrio a medio camino de la destrucción. Las deformaciones producidas por la corrosión nos pueden llevar a interpretaciones erróneas, ya que a veces tienen formas regulares. También debemos tener en cuenta que no siempre la corrosión está sobre la superficie original, sino que puede estar también debajo de ella, y que puede tratarse además del mismo compuesto a uno y otro lado.

En primer lugar, habría que establecer cuál sería el límite de esta superficie original. En el caso del bronce muy corroído tenemos un buen marcador de este límite en el estaño presente en estas aleaciones que, al alterarse, precipita en forma de dióxido (casiterita  $\text{SnO}_2$ ) en el mismo sitio que ocupa en el metal, a la vez que se forma también óxido cuproso (cuprita  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) hacia el exterior.

Al ser inmiscibles los óxidos de estaño y cobre, la zona de contacto entre la capa interna de óxido cuproso + dióxido de estaño y la capa superior de óxido cuproso solamente, sería la superficie original. La precipitación de las partículas de dióxido de estaño hace que esta zona sea especialmente frágil y un sitio donde se concentran las fisuras.

En el caso de otras aleaciones que no contienen estaño, aleaciones de cobre con arsénico o latones, no encontramos esta interfase, sino que se pasa directamente del metal a la cuprita.

El mantenimiento de algunos de los compuestos superficiales, que cada vez con menos frecuencia se denominan “pátinas”, y cada vez más corrosión o alteración, es una práctica hoy en día obvia e incuestionable. Pero no se trata sólo de las “pátinas”.

Las limpiezas eliminan el contexto asociado a los objetos al retirar sedimentos y restos no metálicos. A veces las piezas, al recogerse de la excavación, todavía tienen improntas vegetales, carbones, madera, cuero, pólenes o restos del contenido de recipientes, que suelen eliminarse o descontextualizarse con esta operación, perdiéndose datos fundamentales para su posterior estudio.

Es muy frecuente encontrarnos restos de tejidos adheridos a los metales, que se han conservado gracias a la conversión total o parcial de su materia orgánica en sales metálicas inorgánicas. Las fibras textiles mineralizadas no tienen ninguna resistencia mecánica y es raro que mantengan alguna flexibilidad, pero deben conservarse asociadas al objeto (Figs. 2, 3 y 4).



**Fig. 2** Restos de un tejido mineralizado en la superficie de un objeto. Es muy común la aparición de objetos arqueológicos con tejidos, ya que en ocasiones se disponían sobre el individuo en el enterramiento.



Fig. 3 La conservación de las improntas de la masilla de relleno en este broche de cinturón visigodo nos permite establecer tipologías.

48



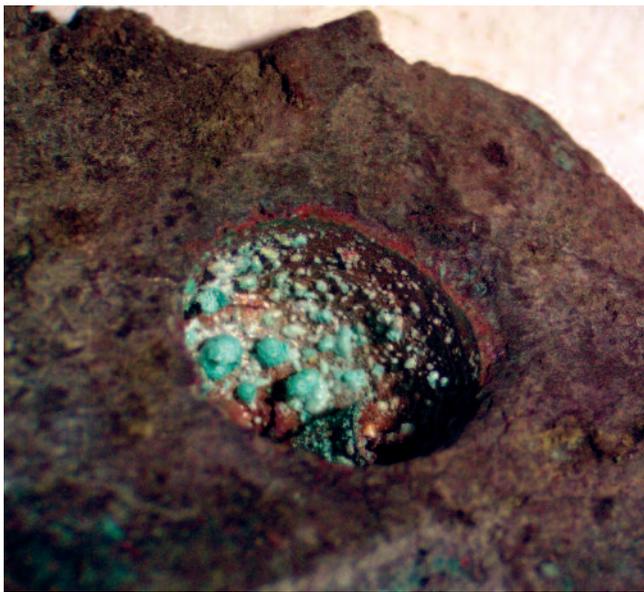
Fig. 4 Lo peculiar en este objeto es precisamente la asociación de la cerámica y el metal.

Algunos productos de alteración sobre la superficie del bronce pueden crear una barrera frente al exterior, frontera frágil pero protectora, entre el metal y el medio que lo rodea. Si por cualquier causa ese metal queda expuesto al aire aumentará la velocidad de corrosión y se producirá un mayor deterioro (Fig. 5).

No siempre el restaurador recibe los objetos nada más salir de la excavación sino que con frecuencia trata piezas procedentes de museos, generalmente varias veces intervenidas y, en ocasiones, con métodos ya obsoletos. No está de más que conozca algunos de los tratamientos utilizados en nuestro país en las décadas anteriores ya que el estado en el que se encuentran algunas de las piezas de nuestros museos puede ser consecuencia directa de alguno de ellos. De esta manera, a las alteraciones naturales se suman las alteraciones producidas por los distintos tratamientos a los que puede haber sido sometido, como en algunos casos de intervenciones con sesquicarbonato de sodio, amoníaco, etc.

Debe tenerse especial cuidado con los pigmentos sobre el metal, con las pátinas artificialmente inducidas para poner en relieve una decoración o con las aleaciones con tratamiento posterior para producir un coloreado, tanto de cuprita como de sulfuro, como en el caso de los “bronces negros” o de las aleaciones japonesas, no tan infrecuentes en España como podría pensarse.

En este último caso, aunque su análisis nos da como resultado un porcentaje de metales nobles como oro o plata, su color es oscuro, y su limpieza excesiva o ciertos tipos de tratamientos químicos, pueden llegar a desgastarlas o incluso eliminarlas. Es necesario contar con la posibilidad de encon-



**Fig. 5** Cloruros en el interior de un orificio producido por una toma de muestras. La velocidad de corrosión es mayor en el metal visto.

trarnos este tipo de superficies asociadas a un coloreado intencionado (Fig. 6).

La mayor parte de las alteraciones de cobre son verdes, difíciles de identificar sin efectuar un análisis previo. Un error común es considerar y tratar todas las alteraciones superficiales de color verde más o menos pálido como si fueran cloruros. Estos tratamientos, mal planteados, nunca podrán dar un resultado satisfactorio.

No hay un tratamiento *standard* para las aleaciones de cobre ya que hay distintas composiciones para los distintos lugares y épocas y diversos problemas originados por ellas y por los ambientes donde hayan permanecido.

¿Es preferible la limpieza mecánica frente a otros tipos de limpieza?

No necesariamente. Tiene a su favor un mayor control sobre los depósitos a eliminar, no produce cambios en la composición de los objetos y es la única opción para mantener las improntas y los restos de otros materiales adheridos a la superficie de los objetos, pero no es aconsejable en aquellos casos en que las piezas sean de sección muy fina o tengan la superficie dorada, plateada o estañada. La escasa sección de las láminas o depósitos superficiales decorativos hace que un tratamiento mecánico, por la simple presión ejercida, raye o levante las hojas que, frecuentemente, presentan zonas huecas con poca o ninguna adherencia al soporte.

En el caso de que se utilicen tornos, las distintas brocas deben tener una dureza y capacidad abrasiva adecuadas para el producto a eliminar, debiendo tenerse previsto el nivel de limpieza (Fig. 7) y la uniformidad en los compuestos retirados. En el caso de los vibroincisores el metal debe tener cierta resistencia mecánica.



**Fig. 6** Detalles decorativos de aleación de cobre coloreado sobre una *tsuba* de hierro. El coloreado oscuro se ha perdido por abrasión.



Fig. 7 Distintos niveles de limpieza.

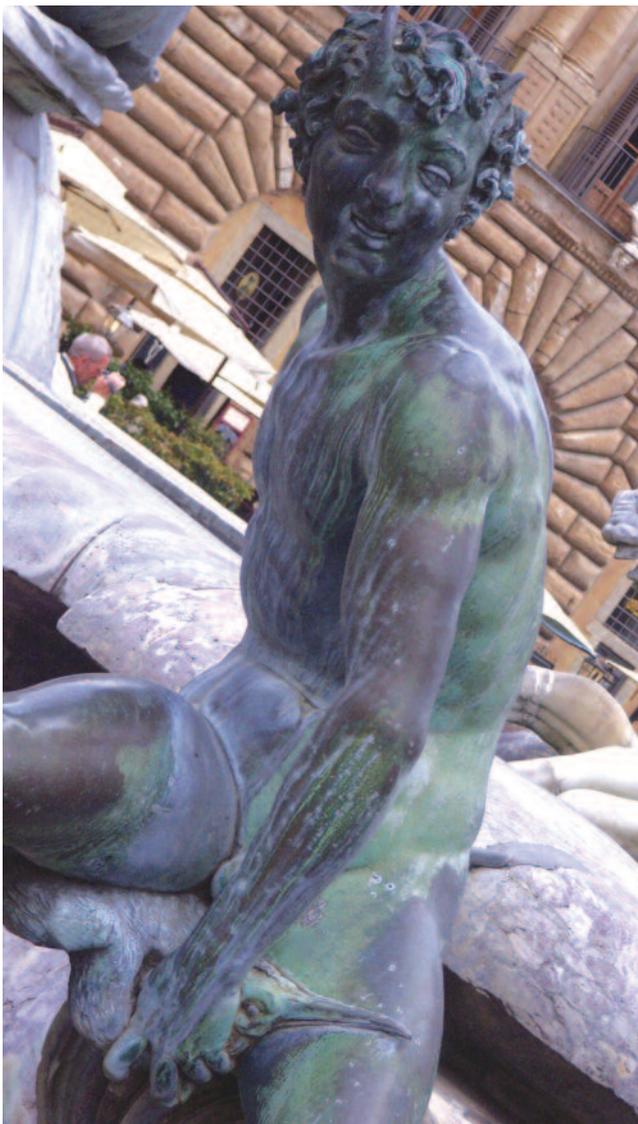


Fig. 8 Es frecuente ver en la superficie de las esculturas al exterior los efectos de la lluvia ácida y las diferentes coloraciones producidas por la formación de compuestos naturales.

En las esculturas al exterior las alteraciones, generalmente inducidas, son más porosas que las naturales y absorben y mantienen la humedad favoreciendo una nueva corrosión. Además, la lluvia arrastra una gran cantidad de compuestos solubles, cuya proporción es mayor en las alteraciones artificiales, produciendo la típica imagen de escorrentía y haciendo que se vayan difuminando los detalles y motivos decorativos (Fig. 8).

En las zonas más protegidas, la acumulación de partículas forma una costra negra que hace que la lectura de la obra sea difícil, pero no se pretende la eliminación total de estos productos, sino la reducción de su espesor para que pierda esta capacidad de retener humedad. Con esta intervención, aparecen los tonos más oscuros de los óxidos iniciales de cobre dando una imagen más homogénea al conjunto. Las inhibiciones y protecciones también contribuyen a igualarla todavía más.

El lavado con agua, con o sin detergentes, mediante la ayuda de cepillos suaves, elimina las partículas de suciedad que desfiguran los relieves de las esculturas. Si el lavado es a baja presión su efecto es más eficaz.

En ocasiones hay que combinarlo con otros métodos de limpieza locales para continuar después con el resto del tratamiento.

También se pueden utilizar abrasivos vegetales suaves con distinta granulometría y dureza, que no perjudican las alteraciones superficiales: cáscaras de nuez molidas, hueso de albaricoque, cáscara de coco, maíz, eficaz para depósitos de yesos, aunque se tienen que combinar con otros métodos. Tienen una ventaja a la vez que un inconveniente. Lo bueno es que no son contaminantes pero algunos (por ejemplo el maíz) atraen a gran número de aves.

Mayor dureza que los anteriores presenta la limpieza abrasiva con microesfera de vidrio sin aristas, que se suministra también en distintos tamaños. La presión se regula con facilidad y también la cantidad de abrasivo aplicada. La limpieza es por tanto graduable, aunque puede llegar a ser demasiado agresiva. Otro inconveniente es que desprende mucho polvo que debe ser recogido para no contaminar y que no puede recuperarse. En la tabla que se presenta a continuación se comparan las pérdidas de metal producidas por distintos tipos de limpiezas en metales al exterior.

#### PÉRDIDAS EN $\mu$ . DE DISTINTOS TIPOS DE LIMPIEZAS

Corrosión natural (al año)	1-3 $\mu$
Limpieza con microesfera de vidrio	2-3 $\mu$
Limpieza selectiva con EDTA	3-7 $\mu$
Limpieza con abrasivos vegetales	0 $\mu$
Limpieza con agua a baja presión	0 $\mu$

Es cierto que, en contraposición a los tratamientos anteriores, cada vez se tiende con mayor frecuencia a realizar intervenciones menos agresivas, más selectivas o a intervenir únicamente lo necesario. La utilización de métodos químicos, electroquímicos o por ultrasonidos y sobre todo aquellos tratamientos que precisan inmersión, tiene como inconveniente una cierta dificultad para su control. Disuelven, transforman o convierten en solubles algunos compuestos, y es posible que produzcan cambios en la composición química del objeto, sobre todo en su superficie. Además pueden afectar negativamente a los objetos con fisuras o muy mineralizados.

No obstante, este tipo de tratamientos se puede llevar a cabo sin inmersión mediante limpieza selectiva de algunas áreas. En el siguiente capítulo de este libro se describen otro tipo de limpiezas.

Sea cual sea el procedimiento, si se trata de un conjunto de piezas que forma parte de una misma obra y supuestamente de una aleación similar, hay que dar una uniformidad, tanto en los tratamientos elegidos como en el nivel de limpieza o en las capas de protección (Fig 9).

En cuanto al test de corrosión activa en cámara de humedad para saber si han sido eficaces los tratamientos de decoloración, que todavía hoy en día se sigue utilizando, debe tenerse en cuenta que se trata de un sistema de corrosión acelerada y no debe re-

alizarse de forma sistemática, sobre todo en objetos muy fisurados o que tengan una decoración susceptible de alterarse, ya que puede haber una aparición masiva de cloruro básico de cobre. Además, esta reacción a veces no se manifiesta de manera visible sobre la superficie, porque puede producirse por debajo de las capas de corrosión, con el consiguiente riesgo para el objeto.

El secado por calentamiento después de un tratamiento con humedad debe hacerse a baja temperatura ya que se puede modificar la estructura de los objetos. Si es necesario hacerlo, debe ser de larga duración y por debajo de los 100°C.

## Conclusiones

- Necesidad de estudio y documentación del objeto previa a cualquier intervención. El equipo de trabajo será interdisciplinar y se estudiará el objeto desde distintos enfoques. A partir de los datos obtenidos se establecerá la metodología de trabajo.
- Debe primar la mínima intervención necesaria para estabilizar los objetos. Se mantendrá en superficie cualquier alteración estable que no dificulte la interpretación de la obra.
- Debe seguirse un mismo criterio en piezas que formen un conjunto.
- Los materiales empleados serán compatibles con el original. Las reintegraciones deben ser discernibles y se realizarán con materiales reversibles, incluyendo los utilizados para protección y consolidación.
- Necesidad del seguimiento de la obra intervenida con rutinas de control y planes de mantenimiento.
- Se establecerán las adecuadas medidas de conservación preventiva que serán prioritarias para prevenir un posterior deterioro, informando de ellas a los responsables de velar por los objetos.



Fig. 9 Las distintas partes de un mismo conjunto ecuestre han sido sometidas a distintos tratamientos y niveles de limpieza, perdiéndose visualmente la unidad.

# El contexto de la innovación tecnológica

52

Conservación o restauración versus *renovarse o morir*. Paradójicamente, el refrán no parece ser el espíritu de nuestra profesión, bastante más acorde con su primer enunciado conservador. Quizás confluyan los conceptos arcaicos “de gremio o de taller”, con la desesperante falta de interés investigador plasmada de manera generalizada en los ámbitos académicos y profesionales. Salvo puntuales excepciones, el letargo investigador que padecemos en esta profesión y en este país ha propiciado que mantengamos los mismos tratamientos de conservación aplicados a los metales desde las últimas tres décadas. Y “veinte años no es nada” decía el tango, pero más de treinta resulta preocupante. Para contextualizarnos, entonces ni estaba generalizado el uso del ordenador ni los teléfonos móviles. Y no caigamos en la sutil trampa de ampararnos en el socorrido “carecer de recursos y medios”, que también se han realizado algunos experimentos muy dignos con presupuestos ajustados. Empíricos o dogmáticos: en esta profesión no se estimula el punto medio que proporciona la investigación.

Pero en otros lares se han desarrollado técnicas y materiales para la conservación y restauración del Patrimonio Metálico que, con cuentagotas, vamos introduciendo en nuestra metodología de actuación. Por tanto, parece pertinente tratar de presentar en esta publicación algunas innovaciones técnicas que están arraigando en los tratamientos de principios del siglo XXI. Con esto no pretendemos sacralizar estas téc-

nicas, sencillamente se utilizan y presentan ventajas e inconvenientes particulares, pero resultan muy útiles en casos concretos, o combinadas con las tradicionales.

## Reducciones electroquímicas

A muchos conservadores-restauradores que llevamos unos años de profesión, esta técnica nos produce, como poco, escalofríos. Se utilizó de una manera drástica en las décadas de los 60, 70 y 80, y los resultados obtenidos no resultaron en absoluto satisfactorios. Las pérdidas de las pátinas originales fueron generalizadas, cuando no se alteraba de manera irreversible la pieza. Una técnica entonces agresiva y poco controlable, que está siendo revisada y puesta al día con el uso de potenciostatos mucho más precisos que los utilizados antaño. Dentro de la comunidad científica internacional, en los grupos de trabajo en metales, es una de las que más se utiliza en la actualidad.

## Plasma frío (50 - 80 °C)

Se entiende por plasma gaseoso un gas en forma ionizada - como los encontrados en forma natural, por ejemplo en las auroras boreales o rayos- conocido comúnmente como "el cuarto

estado de la materia". Este estado se crea de manera artificial y se controla para usos industriales y desde hace unos años se usa como tratamiento de conservación en piezas metálicas.

En una cámara en condiciones de vacío se hace fluir un gas y, por medio de una descarga electromagnética de alta frecuencia, el gas se ioniza. Este gas, altamente reactivo, reacciona con las capas moleculares superficiales de las piezas.

La niebla malva es el gas ionizado, la densidad del plasma es más fuerte que la del objeto y esto produce reacciones en la superficie del metal. Los elementos orgánicos se vaporizan reducidos por el hidrógeno, quedando las costras de corrosión porosas y por tanto más debilitadas y fáciles de eliminar por medios mecánicos. Los procesos corrosivos se estabilizan y el control de la aplicación radica en el procesamiento de los parámetros, que son diferentes dependiendo del estado de conservación y las propiedades físico-químicas.

Usos:

- Limpieza.
- Declorurización.
- Deposición de capas protectoras.

Ventajas:

- Rápido y económico.
- Eficaz barrera contra el oxígeno.
- Elevada reticulación, la capa polimérica muy entrelazada con la superficie de la pieza.
- Para una pieza metálica de tipo medio la duración total del tratamiento se estima en unas 20 horas; en tratamientos de desalación por tanto el ahorro de tiempo es significativo.

Inconvenientes:

- Modifica el aspecto exterior.
- Hay que contar con la presión ejercida al hacer el vacío.
- El método es viable en cuanto a resultados, pero los equipos son caros y difíciles de obtener.

## Láser (Figs. 1 a 5)

Utilización en los tratamientos de conservación-restauración:

Examen-diagnóstico:

- Técnicas de espectroscopía láser para el análisis de materiales (algunas in situ).
- Técnicas de imagen e interferometría láser para diagnóstico estructural.

Aplicación de tratamientos de restauración:

- Eliminación de costras, películas y barnices.
- Limpieza de productos de corrosión.
- Limpieza de superficies pintadas (con excepciones).

## PROCESO de ABLACIÓN

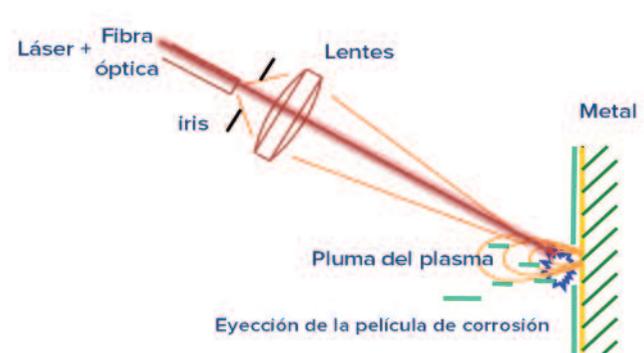


Fig. 1 Esquema del proceso de ablación láser.

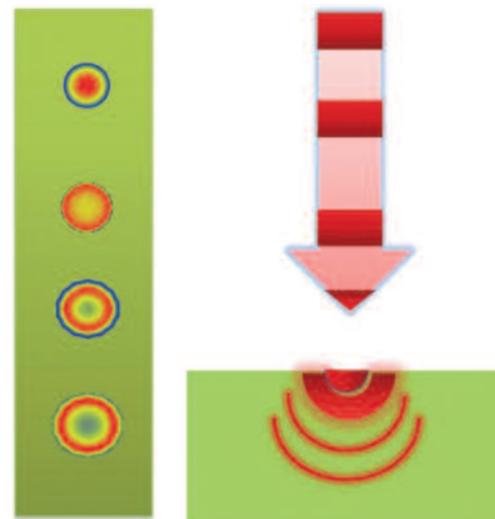


Fig. 2 Proceso de ablación con un láser tipo Q-switch, a la izquierda columna de impactos según la apertura del haz.

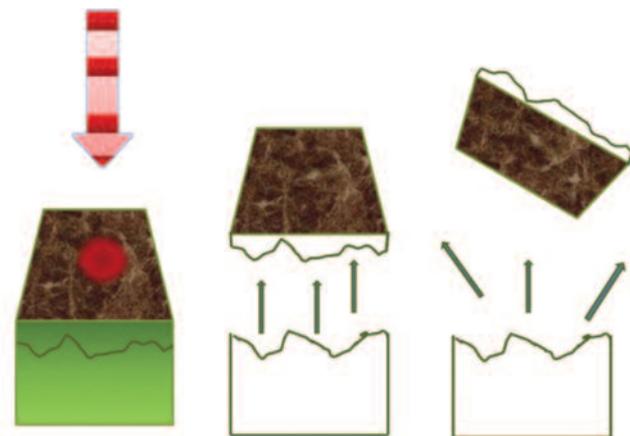
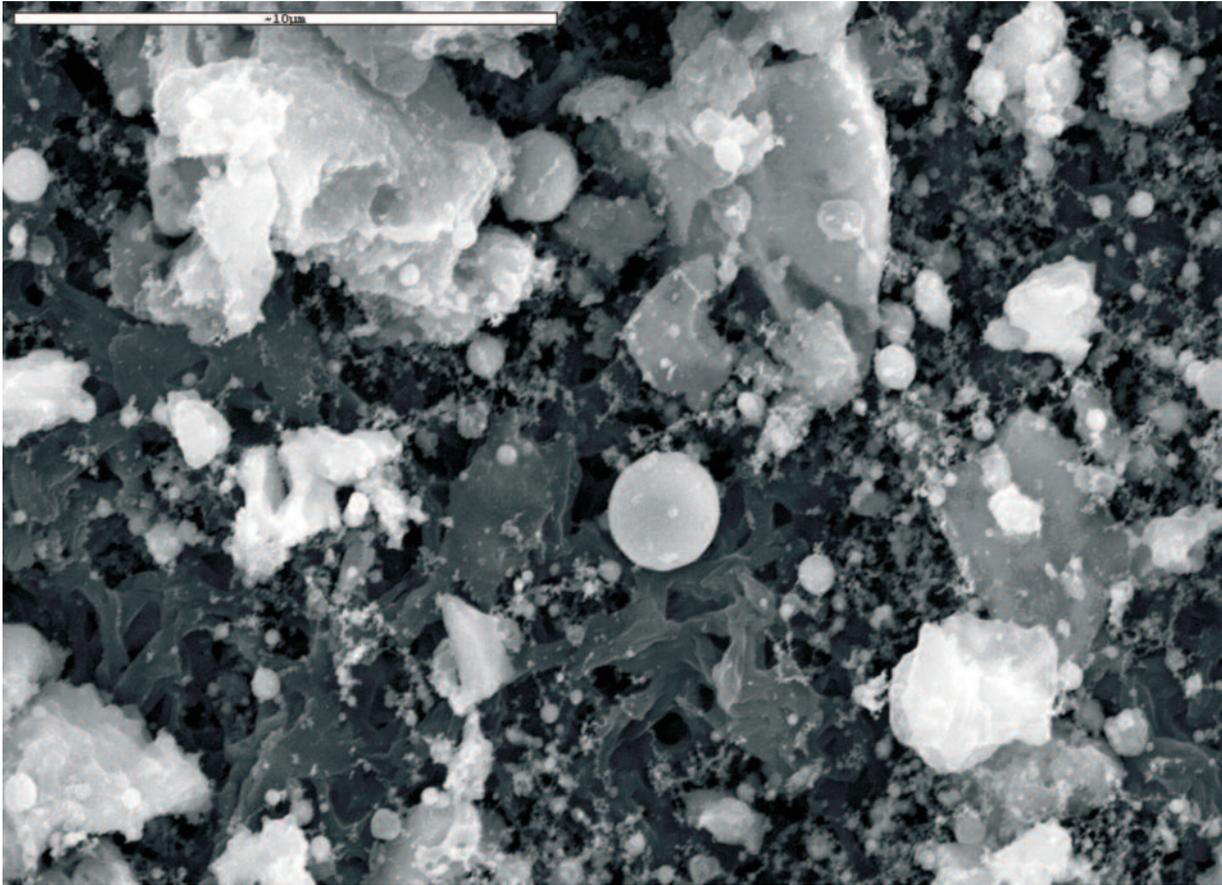
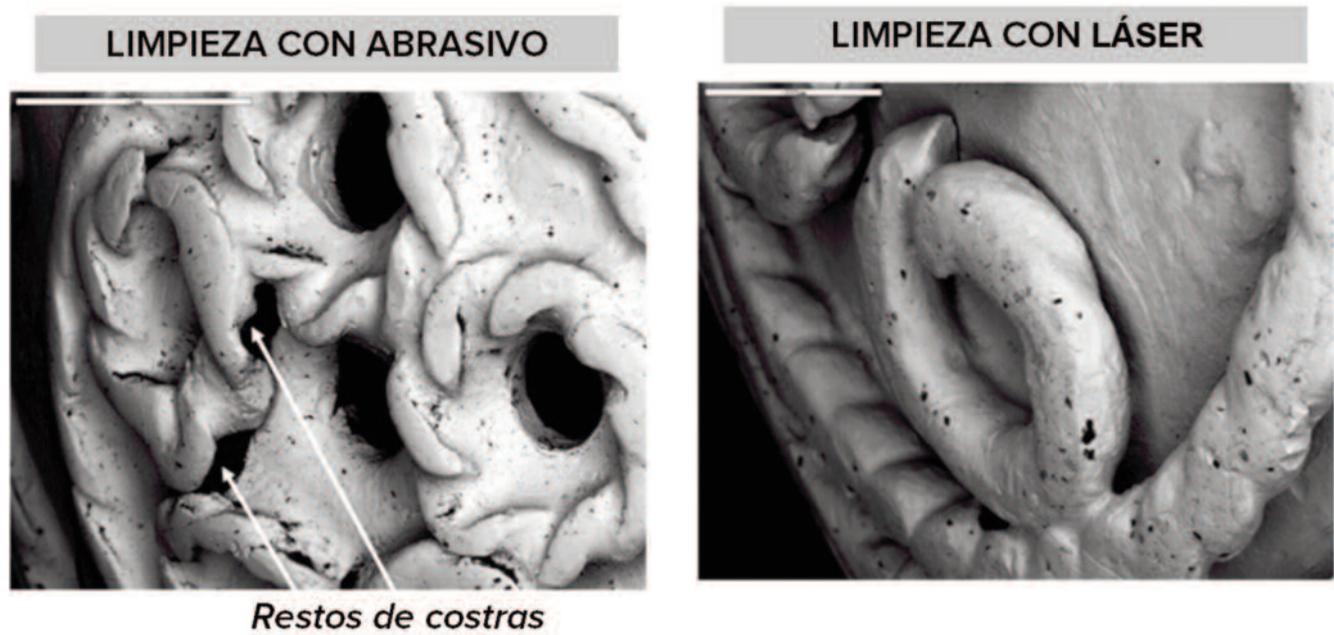


Fig. 3 Eyección de las costras de corrosión.



**Fig. 4** Esferas submicrónicas y nanométricas de plomo halladas tras el análisis de los filtros de laboratorio utilizados para retener el material eyectado por el proceso de ablación láser.



**Fig. 5** Efectividad del tratamiento de limpieza con láser.

El láser es un tratamiento físico de limpieza, basado en un haz de luz monocromático, unidireccional y altamente energético. Entre los diferentes tipos de láser, el más apto para el tratamiento de limpieza de los metales es el que actúa en la longitud de onda infrarroja, con el sistema Q-switch, que emite la luz en pulsos muy cortos. Al incidir el haz láser en la superficie del metal, se produce un pequeño estallido denominado proceso de ablación (Fig. 1).

El proceso de ablación provoca la eyección del material que forman las películas de corrosión y vaporiza muchos de los compuestos orgánicos de las mismas.

- Todos los efectos observados ocurren en la superficie.
- Quemado parcial de los productos de corrosión (que se puede eliminar fácilmente).
- Cambios de color en pequeñas zonas colindantes.
- Las superficies quedan más homogéneas.
- Durante la eliminación parcial de la corrosión la radiación IR no penetra en las capas internas.
- La difusión térmica queda restringida al área de irradiación.
- Los cambios químicos detectados son de pequeña magnitud.

Los tratamientos con útiles mecánicos producen marcas superficiales que pueden modificar los estudios de traceología. Los abrasivos dejan restos adheridos que reaccionan con el metal. La limpieza con láser produce un daño microscópico colateral (a nivel nanométrico), en forma de microfusiones; sin duda la estructura porosa del núcleo metálico también facilita este proceso. Las microfusiones se localizan en los bordes de los granos, en las fisuras y en zonas de soldadura.

Ventajas:

- Menor invasividad.
- Alto grado de control.
- Alta precisión.
- Son selectivas.

Inconvenientes:

- Están en fase de investigación en metal.

Es una técnica eficaz, bastante utilizada y aunque en principio parece costosa, a medio plazo resulta una inversión conveniente debido a la eficacia y rentabilidad del proceso. Sin duda, será una de las técnicas más utilizadas en el tratamiento de limpieza de elementos metálicos.

## Bioregeneración

La biocorrosión es un proceso de alteración en el que los microorganismos tienen un papel fundamental. Estos forman una interfase, a menudo en forma de gel ácido, debido a la

emisión de productos metabólicos. Los mecanismos de actuación de las ferrobacterias o las bacterias sulfatoreductoras están muy estudiados, pero uno de los tratamientos más novedosos anticorrosivos, es la bioregeneración enzimática, que actúa como catalizador de algunas reacciones corrosivas.

Las técnicas genéticas moleculares para la identificación de las secuencias de ADN y RNA se utilizan en la actualidad para la formación de una base referencial de datos sobre biodeterioro, que influya en el desarrollo de tratamientos menos agresivos y más eficaces.

## Conclusión

A pesar de los tratamientos novedosos en conservación de elementos metálicos, la velocidad de corrosión de nuestro Patrimonio es análoga a la velocidad de la alteración medioambiental que presenta este planeta. Ambos son procesos que no parecen tener solución a corto y medio plazo. Resulta significativo que para conservar las esculturas que han estado adornando los rincones urbanos durante siglos, estas necesiten ser reproducidas, desubicadas, para colocar copias en su lugar de origen (escultura ecuestre de Marco Aurelio o la Cuadriga de San Marcos en Venecia, por ejemplo).

La fragilidad del Patrimonio Metálico queda patente en esta publicación; la necesidad de investigar nuevos métodos de actuación y encontrar materiales más eficaces para su tratamiento, también. Debe resultar prioritario para los conservadores-restauradores establecer líneas de investigación que renueven y dinamicen la eficacia de las actuaciones. Los retos que debemos asumir los especialistas del IPCE, abarcan horizontes cronológicos, tecnológicos y culturales tan antagónicos, como aplicar tratamientos de conservación a un pequeño elemento suntuario neolítico o a un hidroavión fabricado en el pasado siglo.

Formación, investigación y difusión son las claves para la pervivencia de nuestro Patrimonio Metálico.

# Los inhibidores de la corrosión

56

La corrosión de los metales es un proceso sinérgico activo. Los metales se estabilizan transformándose en su primitivo estado mineral, es decir, el metal atómico se combina con todos los elementos posibles del entorno transformándose en un metal iónico. En general, lo producen reacciones electroquímicas ya que el agua actúa como factor determinante, aunque existan también procesos de corrosión en seco. En realidad, la conservación del acervo metálico depende esencialmente de la velocidad del proceso corrosivo.

Los inhibidores son sustancias químicas que, diluidas en la superficie del metal, ayudan a mantener durante más tiempo la estabilidad de este sin que se vea alterado por los empañamientos y/o depósitos originados por los productos de corrosión. Pero son soluciones a corto y medio plazo. Estos productos únicamente ralentizan el proceso corrosivo minimizando la velocidad de corrosión, tratándose por tanto de soluciones temporales, que actúan en función de la eficacia del producto utilizado y, sobre todo, del control medioambiental.

La historia de los recubrimientos inhibidores de la corrosión es paralela a la metalurgia y, sin duda, entre los primeros utilizados están los productos naturales a base de aceites y ceras. Se tiene constancia de su utilización desde la Grecia clásica para la protección de las esculturas metálicas de los templos. También se utilizaba el bitumé para patinar y proteger los metales. Este tipo de inhibidores se basaba en la forma-

ción de barreras ligeramente hidrorrepelentes, evitándose el contacto directo con la atmósfera húmeda y retardando los procesos electroquímicos. Estos materiales, además, son muy sensibles a la luz y el oxígeno, se oxidan con facilidad y actúan como base nutriente para los microorganismos. Tampoco resultaba fácil su eliminación una vez que sus características se habían alterado, endureciéndose.

Actualmente están muy extendidos los inhibidores de corrosión de base acuosa (suelen ir disueltos en una mezcla hidroalcohólica o en etanol). Estos modifican las características fisicoquímicas de las superficies de metal con objeto de disminuir la velocidad del flujo de electrones, y por tanto de la corrosión, sin alterar el aspecto. También sus características y resultados finales son mejores, no alteran esencialmente ni el aspecto ni el color de los objetos, requieren una pequeña cantidad (de hecho no se recomienda usarlos en concentraciones mayores al 3%), son reversibles y, en condiciones apropiadas, pueden tener una durabilidad aceptable.

Obviamente, la elección del inhibidor estará íntimamente ligada al metal o aleación del sustrato y deberá cumplir una serie de requisitos básicos:

- Un método sencillo de aplicación (por inmersión, aspersión, al vacío, a pincel, etc.).
- Tipo y espesor del material requerido y su mínima interacción con el aspecto de la pieza.

- La durabilidad y estabilidad del mismo.
- Su reversibilidad.
- Su baja toxicidad y grado de contaminación medioambiental.

Existen múltiples y variados tipos de inhibidores de la corrosión. Quizás los más utilizados para la conservación de los objetos metálicos patrimoniales sean los que se combinan químicamente con el metal, con objeto de presentar una superficie no-reactiva. Pero éstos son bastante sensibles a la interacción con el medio, normalmente no aguantan temperaturas superiores a los 60-80 °C y son muy susceptibles al ion cloruro, que destruye la capa pasivante y origina las tan temidas y agresivas corrosiones en forma de picaduras.

Estas sustancias químicas actúan formando una capa de protección por combinación química. Y en la actualidad se recomienda la aplicación de una mezcla conjunta con dos inhibidores (no más). Los más extensamente probados han sido el Benzotriazol (BTA) y el Aminomercaptotiadiazol (AMT), están compuestos por etanolaminas derivadas de azoles modificados y actúan sinérgicamente con la superficie del metal (Figs. 1 y 2).

La inmensa cantidad de inhibidores metálicos que ofrece la industria, sin duda invita a la formación de proyectos de investigación sobre otros inhibidores que actúen en los bronce y demás metales patrimoniales.

Básicamente las acciones que realizan los inhibidores son:

1. Apaciguar el flujo del electrón entre las áreas anódicas y catódicas en la superficie del metal.
2. Formar una prevención física, hidrofóbica de la capa agua y humedad que entra en contacto directamente con el metal y la formación electrolito.
3. Regular el valor de pH del electrolito.

## • BTA

El Benzotriazol es uno de los inhibidores químicos que más se utiliza para las superficies de los objetos metálicos en obras de Patrimonio. Es muy efectivo para el cobre y todas sus aleaciones, para el hierro y para otros muchos metales excepto la plata.

Las siguientes figuras (1 y 2) explican, a modo de ejemplo, la manera de enlazarse el inhibidor Benzotriazol (BTA) con las superficies de los sustratos metálicos.

## • AMT

La composición molecular del AMT, es: 2 Amino - 5 Mercapto - 1,3,4 Thiadiazol.

La ventaja que tiene el AMT es que actúa como inhibidor y de clorurizador; entre sus inconvenientes, se encuentra que deja restos

amarillentos que pueden modificar ligeramente el aspecto de los objetos, aunque éstos son fácilmente eliminables por medios mecánicos.

La mayor eficacia anticorrosiva se consigue con una mezcla de inhibidores, en disoluciones de alcohol o hidro-alcohólica 1:1, con una concentración baja. El uso de BTA al 2-3 %, inhibidor basado en nitrógeno, junto con AMT al 1%, inhibidor basado en sulfuro, resulta, según las últimas investigaciones, mucho más eficaz que aplicándolos por separado.

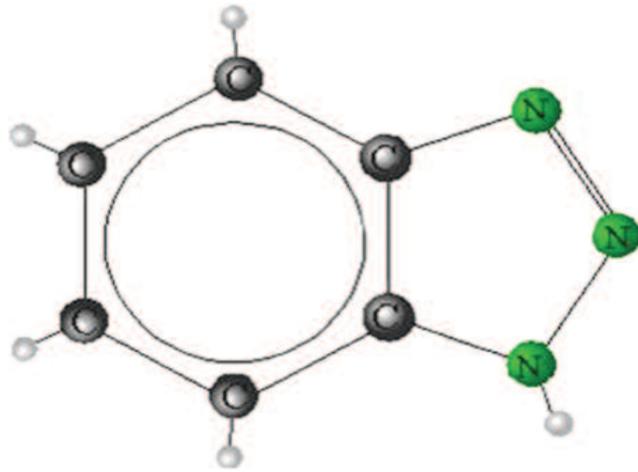


Fig. 1 Molecula de BTA.

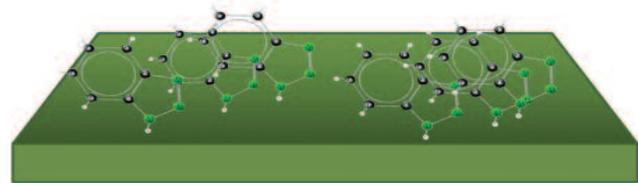


Fig. 2 Formación de la malla de BTA en la estructura cristalina de la superficie metálica.

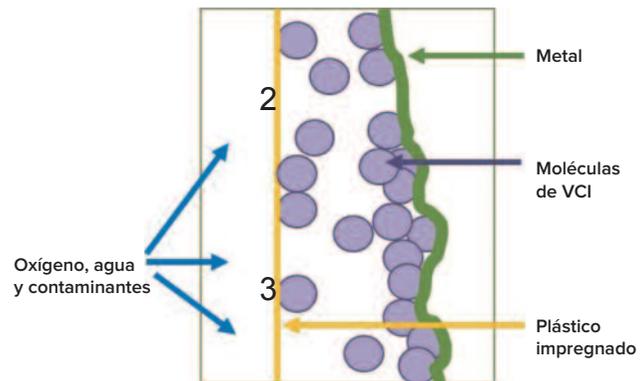


Fig. 3. Protección plástica impregnada con inhibidor en fase vapor.

## Inhibidores en fase vapor

Otra manera de utilizar inhibidores es en fase vapor. Se utilizan esencialmente para realizar embalajes seguros en los objetos metálicos. De hecho, fue la industria armamentística quién los desarrolló, con el fin de que en las piezas metálicas (tanques, armas de fuego, etc.) no se formasen corrosiones durante los almacenamientos o transporte por vía marítima.

Se utilizan como una protección complementaria a los desecadores en el embalaje y suelen estar combinados en rollos de material plástico, utilizado para realizar las bolsas o envoltorios. También se presentan en forma de pastillas impregnadas. Actúa por adsorción en superficie y desplazan las moléculas de agua, formando una barrera repelente entre el medio y el objeto (Fig. 3).

## Películas protectoras

La corrosión de los elementos metálicos es un proceso que normalmente se manifiesta desde las superficies exteriores hacia el interior del objeto. El objetivo es detener los procesos corrosivos; con estas películas protectoras el resultado es más eficaz, puesto que se consigue aislar las piezas del medio a través de su “encapsulamiento” en vitrinas, contenedores herméticos y, sobre todo, con la aplicación de las capas protectoras que sellan.

Para conseguir este objetivo, las capas sintéticas agregadas a las superficies metálicas deben resultar estables y no interactuar químicamente con el metal, es decir, ser inertes.

También se les exige una garantía de durabilidad, reversibilidad y que no interfieran u oculten con su aspecto el de la superficie original. Al contrario que en la consolidación de otros materiales porosos, los protectores metálicos deben obturar poros, grietas, fisuras y microfisuras para garantizar el aislamiento del metal con el medio ambiente (Fig. 4).

## Las resinas sintéticas: *Paraloid* e *Incralac*

### Consolidaciones estructurales

En realidad, pocos metales presentan una pérdida de la cohesión en la resistencia mecánica necesaria para su estabilidad y, si lo hacen, se les restituye con reintegraciones exógenas, por medio de soportes o refuerzos estructurales.

Para que un metal resulte descohesionado es necesario que sufra un grave problema de corrosión, presentando una fase de mineralización avanzada y, aunque llegados a este extremo el material mineral sería per se estable, a fin de man-

tener la forma y características del objeto, se requiere una consolidación con la adición de un material que lo cohesione. La utilización de resinas acrílicas es lo más habitual para esta fase del tratamiento.

Estas deben aplicarse muy diluidas en disolventes de evaporación lenta y, en función de la fragilidad del material, por goteo. Si la estructura mecánica permite su manipulación, se recomienda realizar el proceso por inmersión y, si además de estable conserva buen núcleo metálico, la consolidación por inmersión se realizará al vacío. La consolidación al vacío permite que el consolidante alcance poros del tamaño de micras, si bien, algunas moléculas de las resinas pueden resultar mayores. Por tanto, la elección de las características de los consolidantes debe ser muy cuidadosa.

Una vez seca la primera película del consolidante, se aplicará una segunda e incluso una tercera, elevando la concentración de éste en cada aplicación. La última debe diluirse en un disolvente más volátil, con el fin de que la rápida evaporación del mismo forme una película compacta en la superficie metálica.

### Tratamientos de superficie

Como hemos comentado anteriormente hablando de los inhibidores, el uso de películas orgánicas como aceites o ceras ha sido habitual desde la antigüedad. Pero en la actualidad están desechadas como películas protectoras, utilizándose de manera general las resinas sintéticas. El Paraloid es de las más utilizadas; normalmente dentro de su amplia formulación el más manejado es el Paraloid-B72, aunque recientes estudios han presentado al Paraloid-B44 como el más apropiado para la conservación de los metales.

Es una resina bastante estable, pero sus largas cadenas poliméricas se deterioran con rapidez si son expuestas a la radiación ultravioleta. Para minimizar este efecto se formuló una resina similar, pero con adición de BTA, que además de un excelente inhibidor, el Benzotriazol actúa como filtro ultravioleta. Esta nueva formulación se denomina Incralac y resulta mucho más estable. El modo de aplicación es similar al descrito para el Paraloid.

### Las ceras microcristalinas

Esta gran familia de ceras presenta formulaciones sintéticas similares a las ceras de origen natural, pero resultan más estables, tienen varios grados de dureza y puntos de fusión diferentes. En los metales se han utilizado solas, mezcladas con las películas protectoras o como capas hidrorrepelentes sobre éstas.

Algunos conservadores-restauradores aún utilizan las ceras microcristalinas como películas protectoras aplicándolas directamente en el metal. Están absolutamente desacon-



59

-2

+42°C

**Fig. 4** Ejemplo del “pasmado” y ruptura de las películas protectoras debido al crack térmico y los procesos de dilatación. Figura del Mausoleo de Gayarre, El Roncal (Navarra). Medición de temperatura en la superficie de la escultura metálica a las 9.00 y 14 horas en un día soleado de principios de primavera.

sejadas. Las ventajas de resultar hidropelentes y matear las superficies brillantes que dejan las resinas sintéticas, no superan a las desventajas que presentan: su irreversibilidad cuando endurecen por evaporación de los diluyentes, su oscurecimiento cromático y su escasa estabilidad ante los factores medioambientales.

Por tanto, su utilización deberá restringirse siempre a su aplicación sobre superficies metálicas previamente protegidas con películas de resina sintética y a piezas con un mantenimiento y control constantes (por ejemplo piezas de museo), nunca utilizarlas como protección de metales al exterior.

## Ormocer

El polímero Ormocer se utiliza como barrera de efecto anticorrosivo en esculturas expuestas al exterior. Sus características de dureza, elasticidad, porosidad y el hecho de que sea ligeramente repelente a la humedad, lo hacen especialmente apropiado para la conservación de los metales.

Se trata de una partícula compuesta por una resina polimérica, aceite de silicona y partículas submicrónicas de sílice (producidas con el procedimiento de sol-gel) que aseguran su transparencia (Fig. 5).

Esta resina, compuesta de tres elementos químicos diferentes, es una combinación tridimensional con interfaces diferentes y propiedades superiores a las que presentan sus constituyentes de manera individualizada. La mezcla de resina polimerizable, aceite de silicona y partículas submicrónicas o de nanorrelleno inorgánico, se adhiere fuertemente con el sustrato metálico, sobre todo tras evaporarse la parte de los solventes, endureciéndose en superficie.

La aplicación como película anticorrosiva y capa resistente a la abrasión presenta múltiples ventajas:

- Buena adhesión a varias superficies metálicas.
- Aplicación sencilla, similar a la aplicación de pintura.
- Aguanta T° hasta 200 °C.
- Económico.
- Baja toxicología.
- Se pueden añadir efectos decorativos (coloraciones).

Hay que contar que el aspecto final resulta muy brillante y, con el envejecimiento de la matriz resinosa (el polímero sintético en el exterior es muy sensible a la acción de los rayos ultravioletas), puede amarillear, resultando más frágil. Para ralentizar el proceso de deterioro, se están probando actualmente mezclas de Ormocer-Incralac disueltas en metilcetona. Su escasa reversibilidad es otro de los inconvenientes que presenta (Fig. 6).



Fig. 5 Molécula de Ormocer.

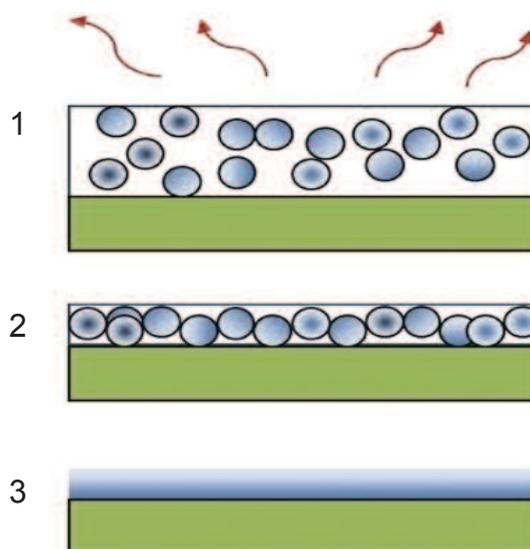


Fig. 6 Esquema de la deposición de la película de Ormocer. Primero: aplicación de la capa con las partículas de resinas-sílice y la evaporación de los disolventes (flechas en rojo). Segundo: deposición de las resinas y partículas. Tercero: la sólida unión al sustrato metálico.

## Durabilidad de las películas protectoras

Debemos tener en cuenta que no existen los consolidantes ideales, debido a las propiedades contradictorias entre éstos y los metales. Un metal al exterior puede alcanzar en su superficie una temperatura ligeramente inferior a los 0 °C en las horas cercanas al amanecer y alcanzar los 50 °C o más al medio día, cuando el índice de insolación es máximo. Esta dilatación normal en el sustrato metálico resulta muy estresante para las películas protectoras, que suelen presentar menores índices de dilatación - contracción. La consecuencia

de este desfase es la aparición de fisuras y grietas que originan la pérdida total de la película protectora.

Esta tabla de duración de los consolidantes en el exterior es orientativa; está realizada tras la medición en varios ambientes diferenciados con la obtención de una media. La duración de las películas protectoras depende de múltiples factores que actúan de manera sinérgica. Obviamente, las películas protectoras no se mantendrán igual en una zona urbana o industrial con una contaminación muy elevada por gases y partículas, que un área rural o marina con alta concentración de ion cloro; tampoco en zonas áridas con abrasiones eólicas, con pluviometrías elevadas, índice de insolación alto o con variaciones drásticas de temperatura, como en zonas de alta montaña (Fig. 7).

## Agentes desecadores

Elementos deshidratantes naturales, como algunos minerales tipo bentonitas o sepiolitas, se han utilizado con regularidad con el fin de eliminar la humedad causante de los procesos de corrosión electroquímica.

Para mantener el control de la humedad relativa en los objetos de Patrimonio, se desarrollaron en el pasado siglo los cristales de gel de sílice tintado con una sal reactiva a base de cromo, que producía una variación de color rosa o azul en función del contenido variable de humedad.

Este tipo de gel de sílice ya no se utiliza porque presentaba muchas desventajas resultaba altamente tóxico y cancerígeno, los cristales irregulares podían causar ralladuras y arañazos en las superficies y el contacto con las superficies metálicas aceleraba los procesos corrosivos.

Actualmente se utiliza una variante del gel de sílice, denominada *Art sorb*. Se comercializa en forma de esferas, cassettes o láminas impregnadas, para colocar dentro de vitrinas, embalajes o en las zonas posteriores de enmarcado de grabados y dibujos.

Las macroesferas de *Art sorb* presentan en su composición una proporción aproximada al 50% de sílice amorfo ( $\text{SiO}_2$ ) y cloruro de litio ( $\text{Li Cl}$ ). Tienen la ventaja de que pueden pre-programarse con una Hr determinada. Para asegurar la estabilidad de los metales se recomienda una Hr inferior al 40%.

Si la humedad de la vitrina o recipiente donde se encuentre el metal, es mayor al poder de absorción del *Art sorb*, y éste se satura, puede regenerarse secándolo en estufa durante tres horas a  $65^\circ\text{C}$ .

Como cualquier otro elemento químico, no debe estar en contacto con el metal. En este caso, uno de los componentes del material, el cloruro de litio, posee iones cloro que resultan muy reactivos.

Actualmente se comercializan varios tipos de gel de sílice, algunos con particularidades específicas como el *Rhapid Sheet Silica Gel* que, como innovación, presenta una velocidad de respuesta a las fluctuaciones ambientales mayor.

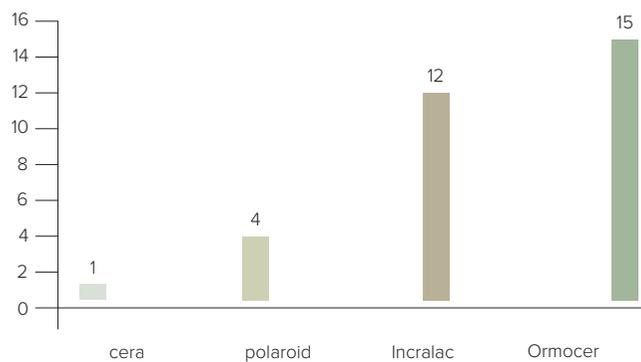


Fig. 7 Duración, en años, de algunas películas protectoras expuestas al exterior.



Fig. 8 Absorbentes de oxígeno en bolsas de *RP* y *Ageless*. Se observan las sales de hierro activas en gris y marrones, ya transformadas por la absorción del oxígeno. Las pastillas son también indicadoras de la efectividad (azul operativo, rosa caducado).

El gel de sílice naranja es otra de las variaciones, tiene un tinte indicador de color naranja que se torna pálido al absorber humedad (puede absorber hasta un 40% de humedad / peso). Se utilizan 170 gr. por metro cúbico y algunos conservadores mezclan una pequeña cantidad con las esferas de *Art sorb* para que actúe como indicador.

## Agentes absorbentes de oxígeno

Se comercializan con los nombres de *Ageless Z* y *RP System*, son bolsas fabricadas con tejidos sintéticos (*Reemay*) que contienen en su interior sales de hierro que en contacto con el oxígeno lo absorben transformándose éstas hasta su saturación. En el caso de las bolsitas *RP System*, existen también variantes que contienen a su vez absorbentes de humedad.

Se utilizan en recipientes herméticos, sellados al vacío preferiblemente o con plástico de barrera para que resulten efectivas. Cada bolsita contiene una cantidad de sales absorbentes que reduce el nivel de oxígeno en el interior de los embalajes y puede mantenerse estable mientras el recipiente esté sellado. Obviamente detienen los procesos de oxidación, pero nunca deben colocarse en contacto directo con las superficies metálicas. Sirven también para realizar tratamientos de anoxia en el almacenamiento de textiles (Fig. 8).

# Exposiciones temporales

62

Una de las funciones del restaurador en una exposición es comprobar el estado de conservación de los objetos una vez llegados desde sus lugares de origen y antes de colocarlos en las vitrinas que estarán ya preparadas para ellos. Esta inspección se repetirá para cada una de las piezas a intervalos regulares de tiempo, para asegurarnos de que los objetos no están sufriendo ningún deterioro.

El primer paso sería constatar su estado de conservación rellenando una ficha o informe donde se recojan todas las alteraciones. Este informe deberá cotejarse con el aportado por el prestador (si lo hay).

El mejor modelo para realizar una ficha del estado de conservación en exposiciones temporales, creo que es, con-

trariamente a lo que se piensa, el más sencillo.

Las tablas con casillas donde se acumulan las diversas posibilidades de alteraciones y riesgos para las piezas, aunque más rápidas, siempre se quedan cortas y no explican suficientemente los diversos matices que puede presentar un problema; la mejor medida es una buena documentación fotográfica y una buena explicación.

A la hora de devolver la pieza y constatar si su estado de conservación ha sufrido alguna alteración con respecto al informe de entrada, comprobaremos que la fotografía es imprescindible, ya que puede haber pasado inadvertido algún daño en el examen visual.

<b>FICHA DE CONSERVACIÓN</b>
<b>EXPOSICIÓN:</b> ASIA EN LAS COLECCIONES REALES
<b>SEDE:</b> FUNDACIÓN ASIA
<b>FECHAS</b> 19/02/2009- 19/04/2009
<b>PRESTADOR:</b> Museo de xxxxxx
<b>Nº INTERNO:</b> 234 <b>Nº CAJA:</b> 12
Objeto/Título: BUDA SEDENTE
Nº Inv./Ident.: a2357
Autor: DESCONOCIDO
Fecha/época: ESCUELA TAILANDESA, ESTILO BANGKOK
Materia/Técnica: BRONCE DORADO
Medidas en cm: 72 x 51,5 x 26,5
Peso:
<p>IMAGEN</p> 

INFORME DE CONSERVACIÓN A LA ENTRADA

Fecha: 17/02/2009



INFORME DE CONSERVACIÓN A LA ENTRADA (ver fotografías de detalles)

- Restos de pintura reciente de color blanco en la base del Buda, en la parte derecha en el segundo escalón, sobre la pierna y mano derecha y en el brazo izquierdo a la altura del codo.
- En la base de todos los escalones hay restos de algún tipo de decoración con base roja con aglutinante. Estas zonas rojas están todas fisuradas en mayor o menor medida pero en el primer escalón, justo en la esquina izquierda, está desprendida dejando una laguna de 1 x 1 cm.
- Suciedad generalizada, sobre todo en los escalones por la parte trasera de la figura.
- Tiene una profunda grieta a la altura del codo del brazo derecho.
- Hay exfoliaciones, fisuras y pérdida generalizada del dorado del Buda. La pérdida de dorado se encuentra básicamente en las zonas donde la decoración de la figura es lisa y no tiene ninguna incisión o motivo decorativo, como por ejemplo los brazos, pies, orejas, borde de la base, pináculos de los escalones del trono y perfiles de la decoración del cabello. Las exfoliaciones se localizan en el rostro del Buda, nariz, frente, pómulos y barbilla, cuello, hombro derecho, pecho y brazo derecho, mano izquierda, tobillo, pie derecho y pie izquierdo.

Fdo.: El Correo

Fdo.: El restaurador

**OBSERVACIONES:**

\*\*\*Se ha retirado la base rectangular que utilizaba en el museo y se ha sustituido por una de metacrilato. La base retirada se ha guardado en la caja nº 12.

**INFORME DE CONSERVACIÓN A LA SALIDA**

Fecha: 20/04/2009

No se ha detectado ningún cambio.

Fdo.: El Correo

**OBSERVACIONES:**

Fdo.: El restaurador

**Principales fuentes de contaminantes orgánicos volátiles (COV)  
en vitrinas y salas de exposiciones que pueden afectar a los metales**

	<b>Pueden utilizarse</b>	<b>No utilizar</b>	<b>Contaminantes</b>	
<b>Madera</b>	Ninguna madera es perfecta, aunque las menos corrosivas son: Nogal Píceas Abeto Pino Caoba Evitar el contacto directo entre madera y objetos	Roble	1, 2, 3	Acetaldehído (1) Ácido fórmico (2) Ácido acético (3) Formaldehído (4) Pilas galvánicas (5) Sulfuro de hidrógeno (6)
		Teka		
		Haya		
		Fresno		
		Olmo		
		Aglomerado		
		Cartón ondulado	3	
		Tableros DM	4	
<b>Metal</b>	Utilizar inoxidables o galvanizados Esmaltar	Dos metales en contacto	5	
		Limpiametales	3	
<b>Plástico</b>	Policarbonato Poliétileno Teflón Metacrilato	Juntas de caucho	2, 3	
		Pliéster	2, 3	
		Resina fenólica	4	
		Espuma de poliuretano	4	
		Acetato de polivinilo	1, 2, 3	
<b>Barnices y pinturas</b>	Barnices acrílicos Resinas vinílicas Colas de polimerización UV	Al aceite	1, 2, 3, 4	
		Alquídicas	1, 2, 3, 4	
		de poliuretano	2, 4	
<b>Adhesivos</b>	Fenol formaldehído Resinas epoxi	Urea-formaldehído	4	
		Adhesivos de caucho	2, 3	
		Siliconas	3	
<b>Textiles</b>	Algodón y lino crudo Poliéster, nylon Acrílico Sistema de adhesión Velcro	Lanas	6	
		Tejidos Ignífugos	4	
		Tejidos con aprestos	4	
		Tejidos con caucho	2, 3	

---

**Alteraciones producidas en el cobre y sus aleaciones  
por emanaciones de ácidos orgánicos**

---

**Acetaldehído**

acetato de cobre dihidratado ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

**Ácido acético**

hidroxiacetato de cobre dihidratado, ( $\text{Cu}_4(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

---

**Formaldehído**

formiato de cobre tetrahidratado ( $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

**Ácido fórmico**

hidroxido cúprico hidratado, ( $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

---

# Bibliografía

ACCARDO, G., AMODIO, D., BENNICI, A., CAPPÀ, P., SANTUCCI, G., TORRE, M. (1989) "Structural analysis of the equestrian monument to Marcus Aurelius in Rome". *Structural repair and maintenance of historical buildings*. Computational Mechanics Institute. Southampton, pp. 581-592.

ACCARDO, G., AMODIO, D., BENNICI, A., CAPPÀ, P., SANTUCCI, G., TORRE, M. (1989) "An experimental study of the strain fields on the statue of Marcus Aurelius". *Proceedings of the 1989 Summer conference on experimental mechanics*. Society for experimental mechanics. Bethel, Conn, pp. 538-537.

ACCARDO, G., VIGLIANO, G. (1989) *Strumenti e materiali del restauro. Metodo di analisi, misura e controllo*, Kappa, Roma.

AGARWALA V. S., TRIPATHI, K. C. (1966) "Some vapour phase inhibitors experiments", *Materials protection*, pp. 5-26.

AGRICOLA, G. (1950) *De re metallica*, ed. Lou Henry Hoover, Courier Dover Publications.

AKIMOV, G. V. (1957) *Theorie et methodes d'essai de la corrosion des métaux*. Dunod, Paris.

ALUNNO-ROSSETTI, V., MARABELLI, M. (1976) "Analyses of the patinas of a gilded horse of st. Mark's basilica in Venice: corrosion mechanisms and conservation problems", *Studies in Conservation* vol. 21, pp. 61-70.

ANGELINI, E., BIANCO, P., ZUCCHI, F. (1993) "On the corrosion of bronze objects of archaeological provenance", *Progress in the understanding and prevention of corrosion. The Institute of Materials Publ. Vol I*, Costan J.M., and Mercer, A.D., pp.14-23.

ANGELUCCI, S., FIORENTINO, P., KOSINKOVA, J., MARABELLI, M. (1978) "Pitting Corrosion in Copper and Copper Alloys: Comparative Treatment Tests", *Studies in Conservation*, Vol. 23, No. 4, pp. 147-156.

ALTMARK, E., SEGAL, I., KAMENSKI, A., KLONER, A. (1997) "Chemical and metallographical study and cleaning of two small statuettes from Maresha", *Metal95: actes de la Conférence internationale sur la conservation des métaux = Metal95: proceedings of the International Conference on Metals Conservation*, Semur en Auxois, 25-28 Sept. 1995. James & James Ltd.

AMMELOOT, F., MILLET, B., FIAUD, C., ROBBIOLA, L., SUTTER, E.M.M. (1997) "Characterization of naturally grown oxide layers on copper with and without benzotria-

zole by electrochemical and photoelectrochemical measurements”, *Metal95: actes de la Conference internationale sur la conservation des metaux = Metal95: proceedings of the International Conference on Metals Conservation*, Semur en Auxois, 25-28 Sept. 1995. James & James Ltd.

ANHEUSER, K. (1997) “Cold and hot mercury gilding of metalwork in Antiquity”, *The Bulletin of the Metals Museum*, 26 (2), pp. 48-52.

ASHTON, J.; HALLAM, D. ed. (2004) *Metal 04: proceedings of the International Conference on Metals Conservation/ Actes de la Conference Internationale sur la conservation des metaux*, Canberra, Australia, 4-8 October 2004. National Museum of Australia.

BABOIAN, R., CLIVER, E. B., BELLANT, E. L. (1990) “The Statue of Liberty restoration”, *proceedings of the Statue of Liberty. Today for tomorrow conference*, October 20-22, 1986, New York City, National Association of Corrosion Engineers, New York.

BAER, N. (1988) “Conservation notes. Maintenance of outdoor bronze sculpture”, *The International Journal of museum management and curatorship*, vol. 7, issue 1, pp. 71 – 75.

BAKALIAROVA, E. (1990) “Alliages de cuivre en fonderie d’art. Étude en matiere de corrosion”. *ICOM Committee for Conservation 9th Triennial Meeting*, Dresden, German Democratic Republic, 26-31 August 1990, Kirsten Grimstad (ed.), Los Angeles.

BAKHTADZE, R. A. (1978) “Cleaning and conservation of archaeological objects made of copper and its alloys”. *Preprints ICOM Committee for Conservation, 5th Triennial Meeting*, Zagreb, 1-8 October 1978. The International Council of Museums, Paris.

BARCLAY, B. (1997) “Basic care of coins, medals and metallic art”. *CCI Notes 9/4*. Canadian Conservation Institute, Ottawa.

BARCLAY, B. (1988) “The cleaning, polishing and protective waxing of brass and copper”, *CCI Notes 9/3*, Canadian Conservation Institute.

BARRIO MARTÍN, J., ed.(2006) *Innovación Tecnológica en Conservación y Restauración del Patrimonio*. Serie: Tecnología y Conservación de Patrimonio Arqueológico I. Universidad Autónoma de Madrid.

BARRIO, J., CAMPANELLA, L., FERRETTI, M., PARDO, A., RETUERCE, M., (2004). “Objects from the ancient site of Qalat Rabah (Calatrava la Vieja): a case study of the characterization of Islamic gilded bronzes from Spain”, *Metal 04: Proceedings of the International Conference on Metals Conservation* Canberra, Australia, National Museum of Australia, 173-184.

BARRIO, J., PARDO, A., CHAMÓN, J., ARROYO, M., (2005). “Estudio de los análisis de deterioro y propuesta de conservación/restauración de objetos de hierro recuperados del fondo del mar”, *VI Congreso Ibérico de Arqueometría*, 123-130.

BASSIER, C. (1987) “Theorie et pratique de la conservation des monuments metalliques en atmosphere urbaine et industrielle”. *Conservation of metal statuary and architectural decoration in open-air exposure/ Conservation des oeuvres d’art et decorations en metal exposees en plein air: symposium*, Paris, 1986. ICCROM.

BERDUCOU, M. C. (1990) *La conservation en archeologie. Methodes et pratiques de la conservation-restauration des vestiges archeologiques*, ed. Masson, Paris.

BERNARDINI, G. P., CORAZZA, M., OLMI, F. (1991) “Indagini ottiche e spettrochimiche sulla zona di prima corrosione”, *OPD Restauro* n° 3, pp. 25-31.

BERTHOLON R. (2000) *La limite de la surface d’origine des objets metalliques archeologiques*, Tesis Doctoral, Universite Paris I/ Pantheon/ Sorbonne, UFR d’Art et d’Archeologie, Paris.

BERTHOLON R., BELL, B., BLENGINO, J. M., LACOU-DRE (1997) “Stabilisation de la corrosion d’un objet archeologique en alliage cuivreux par electrolyse a faible polarisation dans le sexquicarbonat de sodium: dernieres experiences” *Metal95: actes de la Conference internationale sur la conservation des metaux = Metal95: proceedings of the International Conference on Metals Conservation*, Semur en Auxois, 25-28 Sept. 1995. James & James Ltd., pp. 209-220.

BERTHOLON R., RELIER, C. (1988) “Le probleme des metaux archeologiques”, *Conservation des sites et du mobilier archeologique: principes et methodes*, Unesco, Paris, pp.60-69.

BERTHOLON R., RELIER, C. (1990) *Les metaux archeologiques. La conservation en archeologie*. Ed. Masson. Paris, pp.163-221.

BERTHOLON R., ROBBIOLO L., LACOU-DRE N.,(1998) “Corrosion du rouleau de cuivre de qumran et localisation de la surface originelle”, *Metal 98, Proceedings of the International*

*Conference on Metals Conservation = Actes de la conférence internationale sur la conservation des métaux*, Draguigan-Figanières, France, 27-29 May 1998 / ed. by William Mourey, Luc Robbiola. James & James Science Publishers, London, pp.125-135.

BIEK, L.(1953) "Vapour phase inhibitors", *Museums Journal* vol. 53.

BINNIES, NANCY E. (1975) "Colour monitoring on outdoor bronze statues in Ottawa, Canada", *From marble to chocolate: The conservation of modern sculpture*, Archetype Publications, Londres, pp. 73-81.

BLENGINO, J. M. (1990) "Inhibiteurs de corrosion des bronzes. Pour (ne pas) en finir avec le benzotriazole", *ARAAFU, Conservation-Restauration des Biens Culturels* 2, pp. 51-55.

BORN, HERMANN (1990) "Patinated and painted bronzes: exotic technique or ancient tradition?", *Small bronze sculpture from the Ancient World*, The J. Paul Getty Museum, Malibu, pp. 179-196.

BORN, HERMANN (1993) "Multi-coloured antique bronze statues", *Metal, plating and patination. Cultural, technical and historical developments*, Butterworth/Heinemann, Oxford, pp.19-29.

BLUNN, G.(1986) "Biological fouling of copper and copper alloys", *Biodeterioration* vol. 6, Washington DC., pp. 567-575.

BRENNI, P. (1986) "Cleaning and relacquering of brass scientific instruments", *Bulletin of Scientific Instrument Society* vol. 10.

BRIDGLAND, J. ed. (1996) *Preprints of the ICOM Committee for Conservation 11th Triennial Meeting*, Edinburgh, Scotland, 1 - 6 September 1996. James and James, London.

BRIDGLAND, J., BROWN, J. ed.(2000) *Preprints of ICOM Committee for Conservation 12th Triennial Meeting*, Lyon, 29 August - 3 September 1999, James and James, London.

BRIDGLAND, J. ed.(2005) *Preprints of the ICOM Committee for Conservation 14th Triennial Meeting*, The Hague, 12 - 16 September 2005, James & James, London.

BRIDGLAND, J. ed.(2008) *Preprints of the ICOM Committee for Conservation 15th Triennial Meeting*, New Delhi, 22 - 26 September 2008, Allied Publishers Pvt Ltd. New Delhi.

BRINCH MADSEN, H. (1967) "A preliminary note on the use of BTA for stabilizing bronze objects", *Studies in Conservation* vol.12, pp. 163-167.

BRINCH MADSEN, H. (1971) "Further remarks on the use of benzotriazole for stabilizing bronze objects", *Studies in Conservation* vol. 16, pp. 120-122.

BRINCH MADSEN, H.; HJELM-HANSEN, N. (1982) "A note on black spots on bronzes", *Science and technology in the service of conservation: preprints of the contributions to the Washington congress*, 3-9 September 1982. Brommelle, Norman S. and Thomson, Garry, (edit). International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, pp. 125.

BROSTOFF L. B., SHEDLOSKY, T. J., RENÉ DE LA RIE, E.(2000) "External reflection study of copper-benzotriazole films on bronze in relation to pretreatments of coated outdoor bronzes" *Tradition and innovation : advances in conservation. Contributions to the Melbourne congress*, 10-14 October 2000 ; ed. Ashok Roy and Perry Smith, p. 29-33. London. The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works.

BRUSIC, FRISCH, ELDRIDGE, NOVAK ,KAUFMAN (1991) "Copper corrosion with and without inhibitors", *Journal Electrochemical Society* vol. 138.

BUCES AGUADO, J. A. (1990). *Técnicas básicas para la conservación de los Bienes Culturales. Manipulación, Transporte y Embajale*. Ministerio de Cultura, Madrid.

BURMESTER, A., KOLLER, J. (1987) "Known and new corrosion products on bronzes: their identification and assessment, particularly in relation to organic protective coating", *Recent advances in the conservation and analysis of artifacts*, University of London.

CALEY E. R. (1926) "The Leyden Papyrus X: an english translation with brief notes", *J. Chem. Ed.* 3 (10), pp. 1149-1166.

CALEY E. R. (1964) *Analysis of ancient metals*. International series of monographs on analytical chemistry, 19. Pergamon Press Ltd. Oxford.

CALVO, A. (1997) *Conservación y restauración. Materiales, técnicas y procedimientos. De la A a la Z*. ediciones del Serbal. Barcelona.

CANO DÍAZ, E. (2001) *Efecto de los vapores de los ácidos acético y fórmico en la degradación y patinado del cobre* Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Bellas Artes, Madrid.

CHADWICK, D., HASHEMI, T. (1978) "Adsorbed corrosion inhibitors studied by electron spectroscopy: benzotri-

zole on copper and copper alloys”, *Corrosion Science* vol. 18, pp. 39-51.

CHARALAMBOUS, D., ODDY, W. A. (1975) “Conservation in archaeology and the applied arts”, *Preprints of the Contributions to the IIC Stockholm Congress*, 2-6 June 1975, pp. 219-221.

CHASE, W. T. (1972) “Comparative analysis of archaeological materials”, *ICOM Committee for Conservation 3rd Triennial Meeting*, Madrid, 1972. The International Council of Museums, Paris.

CHASE, W. T. (1977) “What is the smooth lustrous black surface on ancient bronze mirrors?”, *Corrosion and metal artifacts*, National Bureau of Standards special publ. Vol. 479, Washington, pp. 192-302.

CHASE, W. T., VELOZ, N. F. (1985) “Some considerations in surface treatment of outdoor metal sculpture”. *AIC preprints*, 13th Annual Meeting, American Institute for Conservation, Washington, D.C., pp. 23-35.

CIALDEA, V. (1931) “La restauration des bronzes antiques”, *Museion* vol. 16, pp. 57-65.

CLIVER, E. B. (1987) “The statue of liberty: a monument of metal” *Conservation of metal statuary and architectural decoration in open-air exposure/ Conservation des oeuvres d’art et decorations en métal exposées en plein air: symposium*, Paris 1986. ICCROM.

CONIN, A.; RQUIER-BOUCLET, C. (1994) “L’emploi de résines acryliques dans le comblement des lacunes des métaux archéologiques”, *ARAUFU Conservation-Restauration des Biens Culturels* 6.

COSTA, V., (2005). “Panorama sobre a restauração de objetos de prata”, *2º Congresso Latino Americano de restauração de metais* Rio de Janeiro: Museu de Astronomia e Ciências Afins, 13-28.

COTTON, J. B. (1963) “Control of surface reactions on copper by means of organics reagents”, *Proceedings of The 2th International Congress on Metallic Corrosion*, New York.

COTTON, J. B.; SCOLES, I. R. (1967) “Benzotriazole and related components as corrosion inhibitors for copper”, *British Corrosion Journal* 2.

COWELL, M., LA NIECE, S. (1991) “Metalwork, artifice and artistry”, *Science and the pass*, British Museum, London.

CRADDOCK, P. T. (1965) “Three thousand years of copper alloys”. *Application of Science in Examination of Works of Art.*

*Proceedings of the Seminar*. September 7-16, 1965, Museum of Fine Arts, Boston, pp. 59-67.

CRADDOCK, P. T. (1982) “Gold in antique copper alloys”, *Gold Bulletin* vol. 15 (2), pp. 69-72.

CRADDOCK, P. T. (1994) “Agricola and the study of early metallurgy” *Journal of the Historical Metallurgy Society* 28, pp.1-6.

CRADDOCK, P. T., GIUMLIA-MAIR, A. (1993) “Beauty is skin deep: evidence for the original appearance of classical statuary”, *Metal, plating and patination. Cultural, technical and historical developments*. Butterworth/Heinemann Oxford, pp.30-38.

CRADDOCK, P. T., GIUMLIA-MAIR, A. R. (1993) “Hsmn Km Corinthian bronze and Shakudo”, *Metal, plating and patination. Cultural, technical and historical developments*. Butterworth/Heinemann, Oxford, pp. 101-127.

CUSHING, D. (1965) “Principles of Corrosion Applicable to ancient metals and Methods of identifying corrosion products”, *Application of Science in Examination of Works of Art. Proceedings of the Seminar*. September 7-16, 1965, Museum of Fine Arts, Boston, pp. 53-65.

DANIELS, V. D.; HOLLAND, L.; PASCOE, M.W. (1978) “Plasma reactions in the conservation of antiquities”, *ICOM Committee for Conservation 5th Triennial Meeting*, Zagreb, 1-8 October 1978. The International Council of Museums, Paris.

DESAI, M. N.; RANA, S. S.; GANDHI, M. H. (1970) “Corrosion inhibitors for copper”, *Anti-Corrosion methods and materials*, 17, pp.17-21.

DÍAZ MARTÍNEZ, S., (2005). “Limpieza laser de una Isis egipcia en bronce con lámina de oro”, *2º Congresso Latino Americano de Restauração de Metais*, Rio de Janeiro, Museu de Astronomia e Ciências Afins, pp. 369-380.

DILLMANN, P., BERANGER, G., PICCARDO, P. ed. (2007) *Corrosion of metallic heritage artefacts: Investigation, conservation and prediction of long term behaviour*, Woodhead Publishing LTD, Cambridge.

DODWELL, C. R. (1961) *Theophilus, de diversis artibus / The Various Arts, Medieval Texts*. London & Edingurgh: Thomas Nelson and Sons.

DOLCINI, L. (1988) *Donatello e il restauro della Giuditta* ed. Centro Di, Florencia.

- DONOVAN, P. D.; STRINGER, J. (1971), "Corrosion of metals and their protection in atmospheres containing organic acid vapours". *British Corrosion Journal* vol. 6, pp. 132-138.
- DONOVAN, P. D.; STRINGER, J. (1972) "The corrosion of metals by organic acid vapors", *Proceedings of the Fourth International Congress on Metallic Corrosion*, éd. N.E. Hammer, National Association of Corrosion Engineers, NACE, Houston, pp. 537 -543.
- DOWN, J., MACDONALD, M., TÉTREAULT, J. , WILLIAMS, R. S. (1993) "Adhesive Testing at the Canadian Conservation Institute-An Evaluation of Selected Poly(vinyl acetate) and Acrylic Adhesives and Approach Taken", *Environment and Deterioration Report* No. 1603, ICC, Ottawa, Canada.
- DRAYMAN WEISSER, T. (1987) "The use of sodium carbonate as a pre- treatment for difficult- to-stabilise bronzes", *Recent advances in the conservation and analysis of artefacts*, Universidad de Londres. Instituto de Arqueología.
- DRAYMAN-WEISSER, T. (1992) *Dialogue/89-The conservation of bronze sculpture in the outdoor environment: A dialogue among conservators, curators, environmental scientists, and corrosion engineers*. July 11–13, 1989, Johns Hopkins University, Baltimore. Houston, National Association of Corrosion Engineers.
- DRAYMAN-WEISSER T. (2000) *Gilded Metals: History, Technology and conservation*. Archetype Publications, London.
- DUGDALE, I.; COTTON J. B. (1963) "An electrochemical investigation on the prevention of staining of copper by Benzotriazole", *Corrosion Science* 3, pp. 69-74.
- DUNCAN, S. J., GANIARIS, H. (1987) "Some sulphide corrosion products on copper alloys and lead alloys from London waterfront sites", *Recent advances in the conservation and analysis of artefacts*, Universidad de Londres, Instituto de Arqueología.
- ERHART, D., HOPWOOD, W., PADFIELD, T. (1984) "The durability of Inralac: Examination of a 10-year-old treatment". *ICOM Committee for Conservation 7th Triennial Meeting*, Copenhagen. Paris.
- ESPAÑA, T.; ALDAZ, A. (1986) "A simple tool for the electrolytic restoration of archaeological metallic objects with localized corrosion", *Studies in Conservation* 31.
- FABRIZI, M., GANIARIS, H., TARLING, S., SCOTT, D.A. (1989). "The occurrence of Sampleite, a complex copper phosphate, as the principal corrosion product on ancient Egyptian bronzes from Memphis, Egypt". *Studies in Conservation* 34, pp. 45-51.
- FABRIZI, M., SCOTT, D. A. (1987) "Unusual copper corrosion products and problems of identity". *Recent advances in the conservation and analysis of artifacts*, comp. J. Black. Summer School Press, London, pp. 131-133.
- FALTERMEIER, R. B. (1997) "Testing corrosion inhibitors for the conservation of archaeological copper and copper alloys", *Journal of conservation and museum studies* 3.
- FINK, C. G., ELDRIDGE, C. H. (1925) *The restoration of ancient bronzes and other alloys* Metropolitan Museum of Art, New York.
- FIORENTINO, P. (1991) "Restoration of the monument of Marcus Aurelio: facts and comments", *Ancient and historic metals. Conservation and scientific research*. J. Paul Getty Museum/ *Getty Conservation Institute* Scott, Podeny, Considine ed., pp. 21-33.
- FIORENTINO, P., MARABELLI, M., MATTEINI, M., MOLES, A.(1982) "The condition of the Door of Paradise by L. Ghiberi. Tests and proposals for cleaning". *Studies in conservation* 27, pp. 145-153.
- FISHMAN, B., FLEMING, S. J. (1980) "A bronze figure of Tutankhamun: technical studies" *Archaeometry* 22, 1, pp.81-86.
- FOLEY, R.T. (1977) "Measures for preventing corrosion of metals" *Corrosion and metal artefacts*, NBS. *Special Publ.* 479, pp. 67-75.
- FORBES, R. J. (1950) *Metallurgy in antiquity*, Leiden, Netherlands.
- FORBES, R. J. (1971) *Studies in Ancient Technology*, vol. VIII. Leiden, Netherlands: E. J. Brill, 1971.
- FORBES, R. J. (1972) *Studies in Ancient Technology*, vol. IX. Leiden, Netherlands: E. J. Brill, 1972.
- FOX, GEORGIA L. (1995) "A note on the use of alkaline dithionite for treating ancient bronze artifacts", *Studies in Conservation* vol. 40, pp. 139-142.
- FRANCE-LANORD, A. (1961) "Le probleme de la conservation des antiquites metalliques en France" *Recent Advances in Conservation*, contributions to the IIC Rome Conference, Butterworths, Roma, pp. 93-96.

FRANCE-LANORD, A. (1962) *La conservation des antiquités métalliques*, Centre de recherches de l'histoire de la siderurgie, Nancy.

FRANCE-LANORD, A. (1963) "La restauration et le conservation des grands objets en bronze" *Recent Advances in Conservation*, Butterworths Roma, pp. 97-100.

FRANCE-LANORD, A. (1965) "La mission des restaurateurs, savoir «interroguer» l'objet avant de le restaurer" *Archeologia* 8-13.

FRANCE-LANORD, A. (1980) "Ancient metals: structure and characteristics" *ICCROM technical notes series*, ICCROM, Roma.

FRANCE-LANORD, A. (1982) "Les métaux: des traitements que font plus de mal que de bien", *Museum XXXIV* (1), pp. 63-64.

FRANEY, J. P., DAVIS, M. E. (1987) "Metallographic studies of the copper patina formed in the atmosphere", *Corrosion Science* 27 (7), pp. 657-688.

FRANKE, W. A., MIRCEA, M. (2005) "Plutarch's Report on the Blue Patina of Bronze Statues at Delphi: A Scientific Explanation". *Journal of the American Institute for Conservation*, Vol. 44, No. 2, pp. 103-116.

FRONDEL, C. (1954) "Paratacamite and some related copper chlorides". *Mineralogical Magazine* 29, pp. 34-45.

FRONDEL, C.; GETTENS, R. J. (1955) "Chalconatronite, a new mineral from Egypt". *Science* 122, pp. 75-76. GANORKAR, M.C., PANDIT RAO, V., GAYATHRI, P., SREENIVASA RAO, T.A. (1998) "A novel method for conservation of copper-based artifacts". *Studies in conservation* 33, pp. 97-101.

GARBASSI, F., MELLO, E., (1984) "Surface spectroscopic studies on patinas of ancient metal objects". *Studies in conservation* 29, pp. 172-180.

GARCÍA VALDÉS, M. ed. (1987) *Plutarco. Obras morales y de costumbres. Moralia*. Akal/Clásica 444, Madrid.

GETTENS, R. J. (1933) "The composition of the patina on a modern bronze statue". *Technical studies in the field of the Fine Arts* 1, pp. 31-33.

GETTENS, R. J. (1949) "Tin oxide patina of ancient high-tin bronze". *Bulletin of the Fogg Museum of Art*, 11, pp. 16-26.

GETTENS, R. J., (1955) "Chalconatronite: an alteration product on some ancient Egyptian bronze". *Studies in conservation* 2, pp. 64-75.

GETTENS, R. J. (1964) "The corrosion products of metal antiquities". *Annual Report Smithsonian Institution*, Washington, pp. 547-578.

GETTENS, R. J. (1970) "Patina: noble and vile". *Art and Technology: a symposium on classical bronzes*. Cambridge, MA. MIT Press for the Fogg Art Museum, pp. 57-68.

GIANGRANDE, C. (1987) "Identification of bronze corrosion products by infrared absorption spectroscopy". *Recent advances in the conservation and analysis of artifacts*, comp. J. Black. Summer School Press, London, pp. 135-48.

GILLARD, R. D., HARDMAN, S. M., THOMAS, R.G., WATKINSON, D. E. (1994) "The mineralization of fibres in burial environments". *Studies in Conservation* 39 (2), pp. 132-140.

GIUMLIA-MAIR, A., (1997) "Early instances of Shakudo-type alloys in the West", *Bulletin of the Metals Museum* 27, pp. 3-15.

GÓMEZ, M. L. (1998). *La Restauración. Examen Científico aplicado a la conservación de obras de arte*. Ed. Cátedra, Madrid.

GRAEDEL, T. E.; HANMLOTT, G.W.; FRANEY, J. P. (1983) "The corrosion of copper by atmospheric sulphurous gases". *Corrosion Science*, 23 (11), pp. 1141-1150.

GRAEDEL, T. E. (1987) "Copper patinas formed in the atmosphere, II: A qualitative assessment of mechanisms". *Corrosion Science* 27, pp. 721-740.

GRATTAN, D. ed. (1999) *Conservation at the End of the 20th Century*. Plenary Sessions from the 12th Triennial Meeting of ICOM-CC, Lyon, France.

GREENE, V. (1975) "The use of benzotriazole in conservation", ICOM Committee for Conservation 4th Triennial Meeting, Venice, 13-18 October 1975. The International Council of Museums, Paris.

GREENE, V. (1972) "The use of benzotriazole in conservation: problems and experiments" *ICOM Committee for Conservation 3rd Triennial Meeting*, Madrid, 1972. The International Council of Museums, Paris.

GRIMALDI, G.; RAHARINAIVO, A. (1993) "Protection cathodique des pièces en bronze: étude de faisabilité". *Actes de*

la 7e rencontre annuelle du Groupe de travail, Draguignan, 23 avril 1993, Section Métal, pp. 63-71.

GRIMSTAD, K. ed.(1987) *ICOM Committee for Conservation 8th triennial meeting*, Sydney, Australia, 6-11 September 1987. The Getty Conservation Institute.

GUTSCHER, D., MÜHLETHALES, B.(1969) "Conversion of azurite into tenorite", *Studies in Conservation* vol. 34, pp.117-122.

HAMILTON, D. L. (1976) "Conservation of metal objects from underwater sites: a study in methods". *Misc. Paper No. 4. Amd Texas Antiquities Committee*. (Publ. No. 1) Texas Memorial Museum, pp. 21-25.

HARRIS V. (1993) "Why shakudo?" *Metal, plating and patination. Cultural, technical and historical developments*, Butterworth/Heinemann Oxford, pp. 95-100.

HATCHFIELD, P. B. (2002) *Pollutants in the Museum environment: practical strategies for problem solving, exhibition and storage*. Archetype Publications. London.

HAWTHORNE, J.G.; SMITH, C. S. (1963) *On divers arts, the treatise of Theophilus*, The University Of Chicago Press.

HEMMING, D. C. (1977) "The production of artificial patination on copper". *Corrosion and Metal Artefacts*, National Bureau of Standards special publ. 479, Washington, pp. 93-102.

HEUMAN, J. (1992) "Removing corrosion on a painted outdoor bronze sculpture with mild chelating agents", *The Conservator* vol. 16.

HJELM-HANSEN, N. (1984) "Cleaning and stabilization of sulphide-corroded bronzes", *Studies in Conservation* vol. 29, pp.17-20.

HORIE, C. V., VINT. J. A. (1982) "Chalconatronite: A By-Product of Conservation?". *Studies in Conservation* vol. 27, pp. 185-186.

HUGHES, R. S., ROWE, M.(1982) *The colouring, bronzing and patination of metals*, Crafts Council, London.

HUGHES, R. (1993) "Artificial patination". *Metal, plating and patination. Cultural, technical and historical developments*, Butterworth/Heinemann Oxford, pp. 1-18.

JACK, J.F.S. (1951) "The cleaning and preservation of bronze statues", *Museums Journal* 50, pp. 231-236.

JEDRZEJEWSKA, H. (1963) "Some new experiments in the conservation of ancient bronzes". *Recent Advances in Conservation*, edited by G. Thomson, pp. 135-139. Butterworths, London.

JEDRZEJEWSKA, H. (1964) "The conservation of ancient bronzes" *Studies in Conservation*, Vol. 9, No. 1, pp. 23-31.

JEDRZEJEWSKA, H. (1976) "A corroded Egyptian bronze: cleaning and discoveries", *Studies in Conservation* vol. 21, pp.101-114.

JEDRZEJEWSKA, H. (1976) "Sampling precautions in the analysis of metallic antiquities", *Studies in Conservation* vol. 21, pp. 104-114.

JEDRZEJEWSKA, H. (1989) "Ethical problems in the conservation of composite metal objects - conservation of metals. Problems in the treatment of metal-organic and metal-inorganic composite objects" *Metals Conservation: 7th International Restorer Seminar*, Veszprem, Hungary, July, 1989. Budapest: National Centre of Museums, 1990.

JEDRZEJEWSKA, H. (1990) "Analyses of ancient alloys: retrospective considerations" *ICOM Committee for Conservation 9th Triennial Meeting*, Dresden, German Democratic Republic, 26-31 August 1990. Kirsten Grimstad (ed.), Los Angeles, pp. 726-731.

KALISH, M. K. (1975) "Examinations of the protective properties of the natural atmospheric patina of bronze monuments", *ICOM Committee for Conservation 4th Triennial Meeting*, Venice, 13-18 October 1975. The International Council of Museums, Paris.

KALISH, M. K. (1978) "The use of oxide films to protect monumental copper and bronze sculpture from atmospheric corrosion", *ICOM Committee for Conservation 5th Triennial Meeting*, Zagreb, 1-8 October 1978. The International Council of Museums, Paris.

KEEENE, S. (1985) "Corrosion inhibitors in conservation" *United Kingdom Institute for Conservation UKIC. Occasional Papers n° 4*.

LA NIECE, S., MARTIN, G.(1987) "The technical examination of bidri ware", *Studies in Conservation* vol. 32, pp. 97-101.

LA NIECE, S. (1990) "Japanese polychrome metalwork", *Archaeometry* 90, ed. A. Hauptmann, E. Pernicka and G. Wagner, Basle, pp. 87-94.

- LA NIECE, S., CRADDOCK, P. ed. (1993) *Metal Plating and Patination: Cultural, Technical and Historical Developments*. Butterworth-Heinemann Ltd. Oxford, England.
- LADPO M., TAKAHASHI T., YANO K. (1967) "Soil corrosion of metallic materials I. Fundamental experiment on soils", *Art and archaeology technical abstracts* vol. 7.
- LAURENSEN, P. (1995) "Case study of a nineteenth century bronze sculpture with a decorative resin inlay", *From Marble To Chocolate: The Conservation Of Modern Sculpture*. Archetype Publications, London, pp. 15-22.
- LAVIER, M. (1978) "Spots test in conservation: metals and alloys" *ICOM Committee for Conservation 5th Triennial Meeting*, Zagreb, 1-8 October 1978. The International Council of Museums, Paris.
- LEHMANN, J. (1972) "Corrosion of monuments and antiquities made of copper and copper alloy in outdoor exhibits", *ICOM Committee for Conservation 3rd Triennial Meeting*, Madrid, 1972. The International Council of Museums, Paris.
- LETARDI P., TRENTIN I., CUTUGNO G. ed. (2004) *Monumenti in bronzo all'aperto. Esperienze di conservazione a confronto*. Nardini .
- LEONI, M. (1991) "Un particolare fenomeno corrosivo sulla Firenze del Giambologna", *OPD Restauro* N° 3, pp. 52-56.
- LEVIN, S. Z. (1973) "A new approach to establishing the authenticity of patinas on copper-base artifacts", *Application of science in examination of works of art*, ed. W. J. Young. Museum of Fine Arts. Boston, pp. 62-66.
- LIND, S. E. (1972) "Corrosion of metals by human sweat and its prevention", *Corrosion Science* 12, pp. 749-755.
- LINS, A., POWER, T. (1991) "The corrosion of bronze monuments in polluted urban sites: a report on the stability of copper mineral species at different pH levels", *Ancient and historic metals. Conservation and scientific research*. J. Paul Getty Museum/Getty Conservation Institute, Scott, Podeny, Conside ed., pp.119-153.
- LOEPER-ATTIA, M. A., ROBBIOLO L. (1998) « Etude de la déchloruration de dépôts de cucl formés sur du cuivre en absence et en présence de benzotriazole (BTA) », *Metal 98, Proceedings of the International Conference on Metals Conservation = Actes de la conférence internationale sur la conservation des métaux*, Draguigan-Figanières, France, 27-29 May 1998 / ed. by William Mourey, Luc Robbiola. James & James Science Publishers, London.
- LUCEY, V. F. (1972) "Developments leading to the present understanding of the mechanism of pitting corrosion of copper", *Bronze Corrosion Journal* 7.
- MACLEOD, I. D. (1981) "Bronze disease: An electrochemical explanation". *Institute for the Conservation of Cultural Materials Bulletin* 7, pp. 16-26.
- MACLEOD, I. D. (1982) "Formation of marine concretions on copper and its alloys". *IJNA*, 11.4, pp. 267-277.
- MACLEOD, I. D. (1985) "Corrosion of bronzes on shipwrecks", *Corrosion News* 41, pp.100-104.
- MACLEOD, I. D. (1987) "Conservation of corroded copper alloys: A comparison of new and traditional methods for removing chloride ions". *Studies in Conservation* vol. 32, pp. 25-40.
- MACLEOD, I. D. (1987) "Stabilization of corroded copper alloys: a study of corrosion and desalination mechanisms", *ICOM Committee for Conservation 8th Triennial Meeting*, Sydney, Australia, 6-11 September 1987. Kirsten Grimstad (ed.). The Getty Conservation Institute, Los Angeles.
- MACLEOD, I. D., ROMANET, A. S. (1999) "The effect of pH and stress on seawater corrosion and conservation of copper and its alloys", *ICOM Committee for Conservation 12th Triennial Meeting*, Lyon, 29 August-3 September 1999. Janet Bridgland (ed.) ; James & James (Science Publishers) Ltd, London.
- MACLEOD, I. D.; PENNEC, S. L. (1990) "The effects of composition and micro-structure on the corrosivity of copper alloys in chloride media", *ICOM committee for conservation 9th Triennial Meeting*, Dresden, German Democratic Republic, 26-31 August 1990, p. 732-739, Los Angeles : The Getty Conservation Institute.
- MACLEOD, I. D.; PENNEC, S. L.; ROBBIOLO, L. ed. (1997) *Metal95: actes de la Conférence internationale sur la conservation des métaux = Metal95: proceedings of the International Conference on Metals Conservation*, Semur en Auxois, 25-28 Sept. 1995. James & James Ltd.
- MACLEOD, I. D.; THEILE, J. M.; DEGRIGNY, C. ed. (2004) *Metal 2001: proceedings of the international conference on*

*metals conservation = Actes de la conférence internationale sur la conservation des métaux = Actas del congreso internacional sobre la conservación de metales*, Santiago, Chile 2-6 April 2001. Western Australian Museum.

MCNAMARA, C. J., BREUKER, M., HELMS, M., PERRY, T. D., MITCHELL, R. (2004) "Biodeterioration of Inralac used for the protection of bronze monuments", *Journal of Cultural Heritage*, Volume 5, Issue 4, October-December 2004, pp. 361-364.

MANSFIELD, F., SMITH, F. PARRY, E. P. (1971) "Benzotriazole as a corrosion inhibitor for copper", *Corrosion* 27, pp. 294-298.

MARABELLI, M. (1986) "Characterization and conservation problems of outdoor metallic monuments", *Conservation of metal statuary and architectural decoration in open-air exposure*, Paris.

MARABELLI, M.; MEDORI, M. (1991) "Il metodo delle «eddy currents» per l'esame strutturale dei monumenti in bronzo", *Materiali e strutture : Problemi di conservazione*, 3, pp. 111-120.

MARABELLI, M.; NAPOLITANO, G. (1991) "Nuovi sistemi protettivi applicabili su opere o manufatti in bronzo esposti all'aperto", *Materiali e strutture : Problemi di conservazione*. 1(2), pp. 51-58.

MARABELLI, M., MAZZEO, R., G. MORIGI, G. (1991) "Caratterizzazione dei prodotti di alterazione e della vernice nera dei bronzi della Fontana del Nettuno", *OPD Restauro* N° 3, pp. 57-62.

MARYON, H. (1949) "Metalworking in the ancient world", *American Journal of Archaeology: the journal of the Archaeological Institute of America* vol 53, pp. 93-125.

MARYON, H. (1971) *Metalwork and enamelling. A practical treatise on gold and silversmiths' work and their allied crafts*, Dover Publications, Inc.

MATHIS, F. (2005) *Croissance et propriétés des couches d'oxydation et des patines a la surface d'alliages cuivreux d'intérêt archéologique ou artistique*, Tesis doctoral, Université Paris 11, Orsay.

MATTEINI, M.; MOLES, A. (1981) "Kinetic control of the reactivity of some formulations utilized for the cleaning of bronze works of art". *ICOM Committee for Conservation 6th Triennial Meeting*, Ottawa.

MC DOUGALL, J. (1966) "Microbial corrosion of metals", *Anticorrosion* vol. 9, pp. 9-13.

MEEKS, N. D. (1986) "Tin-rich surfaces on bronze-some experimental and archaeological considerations", *Archaeometry* 28 (2), pp. 133-162.

MEEKS, N. D. (1993) "Surface characterization of tinned bronze, high-tin bronze, tinned iron and arsenical bronze", *Metal, plating and patination. Cultural, technical and historical developments*. Butterworth/Heinemann Oxford, pp. 247-75.

MEEKS, N. D. (1994) "A technical study of roman bronze mirrors", *Acta of the 12th International Congress on Ancient Bronzes*, Museum Kam Nijmegen, Amersfoot, pp. 179-193.

MELLO, E., PARRINI, P., FORMIGLI, E. (1982) "Alterazione superficiali dei bronzi di Riace; le aree con patina nera della statua A", *Due Bronzi Di Riace. Bolettino d'Arte, special issue* n° 3/1.-Ministero per i Beni Culturali e Ambientali, Firenze, pp. 147-165.

MERCK, L. E. (1978) "A study of reagents used in the stripping of bronzes", *Studies in Conservation* 23, pp. 15-22.

MERCK, L. E. (1981) "The effectiveness of benzotriazole in the inhibition of the corrosive behaviour of stripping reagents on bronzes", *Studies in Conservation* 26, pp. 73-76.

MERRIFIELD, M. P. (1967) *Original treatises on the arts of painting*, Dover Publications, New York.

MIKSIC, B. A. (1975) "Some aspects of metal protection by vapour phase inhibitors", *Anti Corrosion methods and materials* 22, pp. 5-8.

MOHEN, J. P. (1990): *Métallurgie Préhistorique. Introduction à la paléoméallurgie*. Masson. Paris.

MOSS, A.A. (1955) "Niolo", *Studies in Conservation* 1, pp. 49-62.

MOULHERAT, C. (2000) "Un exemple de conservation providentielle: les textiles archéologiques minéralisés par les produits de corrosion métallique", *La Conservation-Restauration en Archéologie: Objets composites, traces et prélèvements*, ARAAFU Paris, pp. 51-58.

MOUREY, W. (1983) *Techniques d'analyse, de conservation et de restauration des objets archéologiques métalliques*, Thesis, Aix-en-Provence.

MOUREY, W. (1987) *La conservation des antiquités métalliques, du chantier de fouilles au musée*, ed. Lcrra, Draguignan.

MOUREY, W. (1987) "Conservation et restauration des objets archéologiques", *Compte-Rendu de la réunion des laboratoires de Conservation-Restauration des objets archéologiques*, ed. du CNRS, Paris.

MOUREY, W. (1997) "Synthèse des essais sur les revêtements de protection des métaux (1986-1995)", *Metal 95. Proceedings of the international conference on metals conservation*, James & James Ltd. pp. 225-228.

MOUREY, W.; CZERWINSKY, E. (1993) "Essais comparatifs de revêtements protecteurs utilisés en conservation et restauration des métaux", *ICOM Committee for conservation 10th Triennial Meeting*, Washington, DC, USA, 22-27 August 1993, Paris p. 779-785.

MOUREY, W., ROBBIOLA, L. ed. (1998) *Metal 98: proceedings of the International Conference on Metals Conservation = Actes de la conférence internationale sur la conservation des métaux*, Draguignan-Figanières, France, 27-29 May 1998. James & James Science Publ.

MURAKAMI, R., NIYAMA, S., KITADA, M. (1988) "Characterization of the black surface layer on a copper alloy coloured by traditional Japanese surface treatment", *Conservation of far eastern Art*. Kyoto Congress, London, pp. 133-136.

MURAKAMI, R. (1993) "Japanese Traditional Alloys", *Metal plating and patination*, ed. S. La Niece and P. T. Craddock, London, pp. 85-94.

NAUDÉ, V. N., WHARTON, G. (1993) "Guide to the maintenance of outdoor sculpture. Development of a method for field testing protective coatings", *Corrosion*, 49.

NORD, A.G., LINDAHL, K., TRONNER, K. (1993) "A note on spionkopite as a corrosion product on a marine copper find", *Studies in Conservation* 38, pp. 133-135.

NOTIS, M. R. (1979) "Study of Japanese mokume techniques by electron microprobe analysis" *Masca Journal* 1, pp. 67-69.

NOTIS, M. R. (1988) "The Japanese alloy shakudo: its history and its patination", *Beginnings of the use of metal and alloys*, R. Maddin, Mit., London, pp. 315-327.

ODDY, W. A. (1974) "Toxicity of benzotriazole", *Studies in conservation*, vol. 19, pp. 188-189.

ODDY, W. A., BIMSON, M., LA NIECE, S. (1983) "The composition of niello decoration on gold, silver and bronze in the antique and medieval periods", *Studies in conservation*, vol. 28, pp. 29-35.

ODDY, W. A., COWELL, M. R., CRADDOCK, P. T., HOOK, D. R. (1980) "The gilding of bronze sculpture in the classical world", *Small bronze sculpture from the ancient world*, Th J. Paul Getty Museum, Malibu, California, pp.103-124.

ODDY, W. A.; HUGHES, M. J.(1970) "The stabilisation of active bronze disease and iron antiquities by the use of sodium sesquicarbonate", *Studies in Conservation*, vol. 15, pp. 183-189.

ODDY, W. A. (1973) "An Unsuspected Danger in Display", *Museums Journal*, vol. 73, pp. 27 - 28.

ODDY, W. A., MEEKS, N. D. (1982) "Unusual phenomena in the corrosion of ancient bronzes". *Science and technology in the service of conservation*, ed. N. S.Brommelle and G.Thomson. International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works. London, pp. 119-124.

ODDY, W.A.; SWADDLING, J. (1992) " Illustrations of Metalworking Furnaces on Greek Vases", *Furnaces and Smelting Technology in Antiquity*, P.T. Craddock and M.J. Hughes.

OGBURN, F., PASSAGLIA, E., BURNEH, H., KRUGER, J., PICKLESIMER, M. (1972) "Structural Repair and Surface Restoration of Four Twentieth-Century Gilded Bronze Equestrian Statue", *Technical News Bulletin*, National Bureau of Standards, vol. 56, no. 11.

OGBURN, F., PASSAGLIA, E., BURNEH, H.,(1991) "Restoration of large gilded statues using various electrochemical and metallurgical techniques" *Corrosion and metal artifacts : a dialogue between conservators and archaeologists and corrosion scientists*. Nace, Houston, pp. 167-178.

OGUCHI, H.(1983) "Japanese shakudo", *Gold Bulletin* 16.

ODEGAARD, N., S. CARROLL, AND W. ZIMMT. (2000) *Material characterization tests for objects of art and archaeology*. London: Archetype Publications.

ORGAN, R. M. (1955) "The washing of treated bronzes", *Museum Journal*, vol. 55 (5), pp. 112-119.

ORGAN, R. M. (1961) "A new treatment of bronze disease", *Museums Journal* vol. 61 (1), pp. 54-56.

- ORGAN, R. M. (1963) "The examination and treatment of bronze antiquities", *Recent Advances in Conservation*, Butterworths London, pp. 104-110.
- ORGAN, R. M. (1963) "Aspects of bronze patina and its treatment". *Studies in Conservation*, vol. 8, pp. 1-9.
- ORGAN, R. M. (1963) "The consolidation of fragile metallic objects", *Recent advances in Conservation*, IIC, Butterworths, Roma, pp. 128-134.
- ORGAN, R. M. (1969) "Spot test for application directly to metals" *Bulletin A.I.C.* 10, 1, pp. 17-19.
- ORGAN, R. M. (1970) "The conservation of bronze objects", *Art and Technology: a symposium of classical bronzes*. The Fogg Art Museum, Harvard University Mit Press, pp. 73-84.
- ORGAN, R. M. (1992) "Corrosion, use it or lose it?" *Archeometallurgia, ricerche e prospettive. Atti del colloquio internazionale di archeometallurgia*, Dozza Imolese 18-21 ottobre 1988, Bologna.
- PAÏN, S. (1990) "Le test en chambre humide : une démarche paradoxale", *Conservation-Restauration des Biens Culturels*, ARAAFU, pp. 27-29.
- PAIN, S.; BERTHOLON, R.; LACOURDRE, N. (1991) "La dechloruration des alliages cuivreux par électrolyse à faible polarisation dans le sesquicarbonate de sodium", *Studies in Conservation*, vol. 36, pp. 33-43.
- PENNEC, S. L., ROBBIOLA, L. ed. (1993) *Actes de la 7e rencontre annuelle du Groupe de travail*, Draguignan, 23 avril 1993, Laboratoire de conservation-restauration de Draguignan. Section française de l'International Institute for Conservation. Groupe ICOM-CC-SFIIC, Section métal. Semur-en-Auxois.
- PERSIANTSEVA, V. P., TARENT, P. B. (1966) "Mechanism of metal protection by volatile inhibitors", *Proceedings of the second International Congress on Metallic Corrosion*, Texas, pp. 653-655.
- PHOTOS, E.; JONES, R. E.; PADOPOULOS, Th. (1994) "The black inlay decoration on a mycenaean bronze dagger", *Archaeometry* 36, n° 2, pp. 267-275.
- PLENDERLEITH, H. J. (1967) *La Conservación de antigüedades y obras de Arte*. Versión española de Díaz Martos. Instituto Central de Conservación y Restauración de obras de Arte, Arqueología y Etnología. Ministerio de Educación y Ciencia, Madrid.
- PLENDERLEITH, H. J. (1969) "Preservation des biens culturels", *Musees et Monuments*, 11, UNESCO, Paris.
- PLENDERLEITH, H. J. (1998) "A history of conservation", *Studies in Conservation*, vol.43, (3), pp. 129-143.
- POLLARD, A. M.; THOMAS, R. G.; WILLIAMS, P. A. (1990) "Mineralogical changes arising from the use of aqueous sodium carbonate solutions for the treatment of archaeological copper objects", *Studies in Conservation*, vol. 35, pp. 148-152.
- POURBAIX, M. (1966) *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Pergamon, Oxford.
- POURBAIX, M. (1975) "Leçons en corrosion électrochimique", *Centre belge d'étude de la corrosion*, Cebelcor, Bruxelles, pp. 328-332.
- PRICE, C., HALLAM, D., ASHTON, J., HEATH, G., CREAGH, D. (1997) "An electrochemical study of waxes for bronze sculpture", *Metal 95. Proceedings of the international conference on metals conservation*, James & James Ltd., pp. 228-233.
- PÜHRINGER, J.; JOHNSON, B. (1990) "An alternative preservation method for corroded outdoor bronzes". *ICOM Committee for Conservation 9th Triennial Meeting*, Dresden, German Democratic Republic, 26-31 August 1990. Kirsten Grimstad (ed.), Los Angeles, pp. 748-753.
- PUMPELLY, R. (1886) "Notes on Japanese alloys", *American Journal of Science*, 42, pp. 43-45.
- RANNINGER RODRIGUEZ, C. (1989) "Aspectos específicos de la corrosión inducida microbiológicamente", *Seminario sobre bioensuciamiento y corrosión microbiológica*, Universidad Politécnica de Madrid. Cátedra de Metalurgia.
- REBIERE, J. (1991) "Conservation préventive des vestiges métalliques: une approche comparative des boîtes de stockage hermétiques", *ARAAFU, Conservation-Restauration des Biens Culturels*, 3.
- RICH, J. C. (1947) *The materials and methods of sculpture*, Oxford University Press, New York.
- RICHEY, W. D. (1972) "The interaction of benzotriazol with copper compounds", *ICOM Committee for Conservation 3rd Triennial Meeting*, Madrid, The International Council of Museums, Paris.

RIEDERER, J. (1972) "Corrosion damage on bronze sculptures", *ICOM Committee for Conservation 3rd Triennial Meeting*, Madrid. The International Council of Museums, Paris.

RIEDERER, J. (1984) "The restoration of bronze monuments in Germany", *ICOM Committee for Conservation 7th Triennial Meeting*, Copenhagen, 10-14 September 1984. The International Council of Museums, in association with the J. Paul Getty Trust, Paris.

ROBBIOLA, L. (1987) « La corrosion des bronzes archéologiques - la maladie du bronze : un aperçu scientifique », *Actes des journées sur la conservation et restauration des biens culturels, recherches et techniques actuelles*, Araafu, Université Paris.

ROBBIOLA, L. (1993) "New model for outdoor bronze corrosion and its implication for conservation", *ICOM Committee for conservation 10th Triennial Meeting*, Washington, DC, USA, 22-27 August 1993, Paris, pp. 796-802.

ROBBIOLA, L., BLENGINO, J. M., (1989) "Apprendre à lire la corrosion des bronzes archéologiques", *4ème Rencontre ICOM France/SFIIC*, Musée Départemental De Guiry-En-Vexin, pp. 39-46.

ROBBIOLA, L., BLENGINO J.-M., FIAUD C. (1998) "Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys", *Corrosion Science*, Volume 40, Issue 12, pp. 2083-2111.

ROBBIOLA, L., FLAUD, C. (1992) "Apport de l'analyse statistique de la composition des produits de corrosion a la comprehension des processus de degradation des bronzes archeologiques". *Revue d'Archeometrie*, 16, pp. 109-120.

ROBBIOLA, L., FLAUD, C. (1992) "Corrosion structures of long-term burial Cu-Sn alloys- influence of the selective dissolution of copper", *International symposium on copper and copper alloys oxidation*. Mem. et. Scien. Rev. Metallurgie, pp. 157-162.

ROBBIOLA, L., FLAUD, C., HARCH, A. (1994) "Characterization of passive layers of bronze patinas (Cu-Sn alloys) in relation with the tin content in the alloy modifications of passive films", *Europ. Fed. of Corrosion*, n° 12, The Institute of Materials, pp. 150-154.

ROBBIOLA, L.; 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, no. 1, pp. 1-12.

ROBERTS-AUSTIN, SIR W.C.(1886) "The colour of metals and alloys", *Nature*. December, 2.

RÖMICH, H. (1993) "New conservation methods for outdoor bronze sculptures", *European Cultural Heritage Newsletter on Research*. Vol.7, n°1-4, pp. 61-64.

ROTAECHE GONZÁLEZ DE URBIETA, M. (2007). *Transporte, depósito y manipulación de obras de arte*. Ed. Síntesis, Madrid.

ROTONDI, P.(1965) "Allarme per i cavalli delle basilica di S. Marco a Venecia", *Boll. Del Restauro*, Roma pp. 6-20.

SALNICK, A., FAUBEL, W.; KLEWE-NEBENIUS, H. (1995) "Photothermal studies of copper patina formed in the atmosphere", *Corrosion Science*, vol 37, n° 5.

SAVAGE, E. I., SMITH C. S.(1979) "The techniques of the Japanese tsuba-makers", *Ars Orientalis*, 11, pp. 291-328.

SCOTT, D. A. (1990) "Bronze disease: a review of some chemical problems and the role of relative humidity" *Jai*, 29, pp. 193-206.

SCOTT, D. A. (1991) *Metallography and microstructure of ancient and historic metals*, The Getty Conservation Institute, Archaetype Books.

SCOTT, D. A. (2002) *Copper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation*. The Getty Conservation Institute.

SCOTT, D. A., SCOTT, D., PODANY, J., CONSIDINE, B., ed. (1993) *Ancient and historic metals: conservation and scientific research*. Proceedings of a symposium organized by the J. Paul Getty Museum and the Getty Conservation Institute, November 1991. The Getty Conservation Institute.

SCHWEIZER, F. (1991) "Bronze objects from lake sites: from patina to biography", *Ancient and historic metals. Conservation and scientific research*. J. Paul Getty Museum/Getty Conservation Institute, Scott, Podeny, Considine ed., pp. 33-51.

SEASE, C., BERRY, A. H. (1978) "Benzotriazole: a review for conservators", *Studies in Conservation*, 23, pp. 76.

SEKINO, M. (1965) "Restoration of the great Buddha statue at Kamakura", *Studies in Conservation*, 10, 2, pp. 39-46.

- SELWYN, L. S. (2004) *Metals and corrosion: a handbook for the conservation professional*. Canadian Conservation Institute.
- SELWYN, L. S., BINNIE, N. E., POITRAS, J., LAVER, M. E., DOWNHAM, D. A. (1996) "Outdoor bronze statues: Analysis of metal and surface samples", *Studies in Conservation*, vol. 41, no. 4, pp. 205-228.
- SHARKEY, J. B., LEWIN, S. Z. (1971) "Conditions governing the formation of atacamite and paratacamite". *American Mineralogist*, vol 56, pp. 179-192.
- SHARMA, V. C. KHARBADE, B.V. (1994) "Sodium tripolyphosphate- a safe sequestering agent for the treatment of excavated copper objects", *Studies in Conservation*, 39, pp. 39-44.
- SHARMA, V. C.; SHANKAR LAL, UMA; NAIR, M.V. (1995) "Zinc dust treatment: an effective method for the control of bronze disease on excavated objects", *Studies in Conservation*, 40, 2, pp. 110.
- SHREIR, L. L. (1976) *Corrosion*, Butterworths, London.
- STAMBOLOV, T. (1985) *The corrosion and conservation of metallic antiquities and works of art: a preliminary survey*. Central research laboratory for objects of art and science.
- STANLEY PRICE, N., KIRBY TALLY, M., MELUCCO VACCARO, A. ed. (1997) "Historical and philosophical issues in the conservation of cultural heritage". Readings in conservation, 1. The Getty Conservation Institute.
- STANLEY PRICE, N., ed. (1987) *La conservación en excavaciones arqueológicas*. ICCROM, Roma, 1984. Madrid.
- STANLEY SMITH, C. (1960) *A history of metallography*. The University of Chicago Press, Chicago.
- STANLEY SMITH, C. (1965) "The interpretation of microstructures of metallic artifacts", *Seminar applications of science in examination of works of art*. Museum of Fine Arts Boston.
- STANLEY SMITH, C. (1974) "Historical notes on the colouring of metals", *Recent advances in science and technology of materials*, Plenum Press, New York, pp. 157-167.
- STANLEY SMITH, C. (1976) "Some speculations on the corrosion of ancient metals" *Archaeometry*, vol. 18, 1, pp. 114-117.
- STAPLETON, C., BOWMAN, S.G.E., CRADDOCK, P.T., LA NIECE, S., YOUNGS, S. M. (1995) "Corinthium aes and black bronze in the early medieval period", *Antiquaries Journal*, 75, pp. 383-390.
- STEINBERG, A. (1970) "Joining methods on large bronze statues: some experiments in ancient technology", *Application of science in examination of works of art*. Museum of Fine Arts, Boston.
- STONE, T. G. (1996) "Artifacts revisited: the evaluation of old treatments", *ICOM Committee for conservation, 11th Triennial Meeting*, James & James Edinburgh, pp. 643-653.
- STROUD, E. G.; VERNON, W.H.J. (1952) "The prevention of corrosion in packaging: III. Vapour- phase inhibitors", *Journal of applied chemistry*, 2, pp. 178-184.
- TENNENT, N. H., ANTONIO K. M. (1981) "Bronze disease: Synthesis and characterization of botallackite, paratacamite and atacamite by infra-red spectroscopy". *ICOM Committee for Conservation 6th Triennial Meeting*, Ottawa.
- TENNENT, N. H.; BAIRD, T. (1992) "Identification of acetate efflorescence on bronze antiquities stored in wooden cabinets", *The Conservator*, n° 16, pp. 39-47.
- TETREAULT, J. (1992) "La mesure de l'acidité des produits volatils", *Journal of IIC-CG*, 17, pp. 17-25.
- TÉTREAULT, J., CANO, E., VAN BOMMEL, M., SCOTT, D., SCOTT, D. A., DENNIS, M., BARTHÉS-LABROUSSE, M.G, MINEL, L., ROBBIOLO, L. (2003) "Corrosion of copper and lead by formaldehyde, formic and acetic acid vapors". *Studies in Conservation*, 48, no. 4, pp. 237-250.
- TÉTREAULT, J., SIROIS, J., STAMATOPOULOU E. (1998) "Study of lead corrosion in acetic acid environment", *Studies in Conservation*, 42, pp. 17-32.
- THICKETT, D., ODLYHA, M. (2000) "Note on the identification of an unusual pale blue corrosion product from Egyptian copper alloy artifacts", *Studies in Conservation*, Vol. 45, n°. 1, pp. 63-67.
- TOMMESANI, L., BRUNORO, G., FRIGNANI, A., MONTICELLI C., DAL COLLE, M. (1997) "On the protective action of 1,2,3-benzotriazole derivative films against copper corrosion". *Corrosion Science*, vol. 39, Issue 7, pp. 1221-1237.

- TORREGO, M. E. (1987) *Plinio el Viejo*. Textos de historia del arte, Madrid, Visor.
- TURGOOSE, S.; WILLIAMS, P.A. (1981) "Rare copper and lead mineral formation in arid environments", *Chemistry in Britain*, 17, pp. 420-428.
- TYLECOTE R.F.(1976) *A History of Metallurgy*, Metal Society, London.
- TYLECOTE R.F. (1979) "The effects of soil conditions on long term corrosion of buried tin-bronzes and copper", *Journal of Archaeological Science*, 6, pp. 345-368.
- VERNON, W.H.; WHITBY, L. (1930) "The open air corrosion of copper, part 1. The mineralogical relationship of corrosion products", *Journal of the institute of metals*, vol. 44 n° 2, pp. 389-408.
- VLAD BORRELLI, L (2003) *Restauro archeologico. Storia e materiali*. Ed. Viella, Roma.
- VOLFOVSKY, C., ed. (2001) *La conservation des metaux*, Cnrs editions, Paris.
- VONTOBEL, R. ed. (2002) *Preprints of the ICOM Committee for Conservation 13rd Triennial Meeting*, Rio de Janeiro, 22 - 27 September, James and James, London.
- VVAA. (1987) *Conservation of metal statuary and architectural decoration in open-air exposure/ Conservation des oeuvres d'art et decorations en métal exposées en plein air, symposium*, ICCROM. Paris.
- VVAA. (1987) *Recent advances in the conservation and analysis of artifacts: jubilee conservation conference papers*, Summer Schools Press. London.
- VVAA. (1987) *Bronzi dorati da Cartoceto di pergola. Un restauro*, Ministero per i beni culturali e ambientali, Soprintendenza ai beni archeologici della Toscana, Cantini, Firenze.
- VVAA. (1990) *Small bronze sculpture from the ancient world: papers delivered at a symposium*. J. Paul Getty Museum, Malibú.
- VVAA. (1995) *From marble to chocolate: the conservation of modern sculpture*, Tate Gallery Conference, Archetype Publications Ltd.
- VVAA (2008). *Conservación Preventiva en Exposiciones Temporales. Procedimientos*. Grupo Español IIC, Madrid.
- VVAA (2008). *La Ciencia y el Arte. Ciencias experimentales y conservación del Patrimonio Histórico*. IPHE, Madrid.
- VVAA (2008). "La Ciencia aplicada al Patrimonio". *Revista Bienes Culturales*, 8. IPCE, Madrid.
- WALKER, R. (1976) "Triazole, benzotriazole and naphthotriazole as corrosion inhibitors for brass", *Corrosion*, 32 pp. 414-417.
- WEIL, P.D. (1975) "The approximate two-year lifetime of Incalac on outdoor bronze sculpture". *ICOM Committee for Conservation 4th Triennial Meeting*, Venice, Italy. Paris.
- WEIL, P.D. (1977) "A review of the history and practice of patination" *Corrosion and metal artifacts*, National Bureau of Standards Special Publ. 479, Washington pp. 77-92.
- WEIL, P.D. (1980) "The conservation of outdoor bronze sculpture: A review of modern theory and practice". *AIC preprints, 8th Annual Meeting*, American Institute for Conservation, San Francisco. Washington, D.C., pp. 129-40.
- WEIL, P.D, GASPAR, P.; GULBRANSEN L. LINDBERG, R. ZIMMERMAN, D. (1982) "The corrosive deterioration of outdoor bronze sculpture", *Science and technology in the service of conservation IIC*, Washington, pp. 130-134.
- WEISSER, T.D. (1975) "The dealloying of copper alloys", *Conservation in Archaeology and the Applied Arts. Preprints of the Contributions to the IIC Stockholm Congress*, 2-6 June 1975, pp. 207-212.
- ZENGHELIS, G (1929) "Contribution a l'étude des bronzes antiques", *Museion III*, pp. 113-127.



