Intervención

JULIO-DICIEMBRE 2024
JULY-DECEMBER 2024

Limpieza de una pieza de artillería en bronce del siglo XVI de la isla Terceira, Portugal. Soluciones tampón, complejos quelantes y sistemas gelificados

Go to English version

DOI: 10.30763/Intervencion.305.v2n30.84.2024 • AÑO 15, NÚMERO 30: 272-292

Postulado: 11.01.2024 • Aceptado: 23.07.2024 • Publicado: 30.04.2026

Anahí Meyer Riera
Cham Centro de Humanidades, Portugal
custodia.patrimonio@gmail.com | ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4988-1489

Corrección de estilo por Alejandro Olmedo

RESUMEN

Investigación desarrollada en el Museo de Historia Militar, Manuel Coelho Baptista de Lima de la isla Terceira que propone un sistema de limpieza del patrimonio metálico utilizando soluciones acuosas tamponadas con un pH seguro para el metal y complejos quelantes controlados. Un total de 20 soluciones, en estado líquido y gelificado, fueron aplicadas sobre una culebrina de bronce fundida del siglo XVI.

De los resultados obtenidos se concluye que este método químico de intervención permite realizar limpiezas estratigráficas y respetuosas, capaces de eliminar los productos de corrosión formados en la superficie metálica de los objetos. Se ofrece como alternativa a limpiezas ejecutadas mediante una simple acción mecánica, que pueden resultar demasiado invasivas e ineficaces. Paralelamente, la aplicación localizada de los sistemas gelificados sustituye a los tratamientos realizados por inmersión, que, cuando practicados en objetos difícilmente manipulables y de gran envergadura, están fuera del alcance de instituciones como la nuestra, carentes de recursos técnico-financieros.

PALABRAS CLAVE

patrimonio metálico, conservación, soluciones tampón, quelantes, sistemas gelificados, conservación de metales, limpieza de metales, museo

INTRODUCCIÓN

El Núcleo de Historia Militar Manuel Coelho Baptista de Lima (NHMMCBL), Portugal, instalado en un antiguo hospital militar, acoge una parte de la colección del Museo de Angra do Heroísmo (MAH), que pertenece al Governo Regional, localizado en una de las nueve islas que forman el archipiélago de las Azores, en el océano Atlántico: la Terceira. Entre las piezas de militaría, colección textil de uniformes, accesorios y armamento, destaca el acervo de artillería, que contiene tres culebrinas de fundición portuguesa datadas en el siglo XVI, una de las cuales, recogida en el fondo de la bahía de la ciudad de Angra do Heroísmo, está firmada por el fundidor portugués João Dias (Regalado, 2023, pp. 260-261).

El uso de artillería como forma de hacer la guerra se torna fundamental en Portugal desde mediados del siglo XIV, momento en que se fabrican las primeras bocas-de-fuego[1] en hierro forjado. La fundición en bronce data de finales de ese siglo (Regalado, 2020, p. 8), cuando se obtiene este metal mediante la aleación de cobre y estaño. El bronce ofrece mayor resistencia que el cobre y presenta la ventaja de fundir a menor temperatura (Álvarez, 2015, p. 220), cualidades que lo han popularizado y han hecho que en la fabricación de piezas de artillería tenga un amplio desarrollo: de hecho, su uso representa un verdadero salto tecnológico tanto en el proceso de fabricación como en la aplicación de tácticas bélicas en el campo de batalla. Así, surgió una enorme diversidad de bocas-de-fuego, ideadas para operar en tierra o para equipar a los navíos portugueses de navegación atlántica.

Entre las piezas de artillería producidas se encuentran las mencionadas culebrinas, bocas-de-fuego cargadas de pólvora por la boca, con tal longitud que provoca que el explosivo queme en el interior del tubo y que, enseguida, se active el lanzamiento del proyectil o bala de hierro. Generalmente depositadas en fuertes de defensa marítima, son eficaces para alcanzar navíos a gran distancia (Matos, 1944, p. 121).

La culebrina de bronce seleccionada para el presente estudio, una de las tres que posee el museo, datada en el siglo XVI y del fun-

[1] Boca-de-fuego es un término genérico utilizado para designar sistemas de armas de artillería, independientemente de su designación técnico-táctica específica. Eduardo Saraiva utiliza esta nomenclatura para definir piezas de artillería de retrocarga que datan del siglo XIV (Saraiva, 2013, p. 12). La designación específica de boca-de-fuego aplicada a piezas de artillería en bronce es utilizada en la descripción del tapete de la Colegiada de Pastrana, que representa la conquista de Arzila en 1471 (Araujo, 2012, p. 167). Jaime Regalado, gestor de la Colección de Armamento del NHMMCBL, emplea esta designación en sus varias publicaciones (2020, pp. 8-11; 2023, pp. 260-263).

didor João Dias, presenta un estrato ennegrecido, formado por la acumulación de partículas de suciedad sedimentada y productos de corrosión. Puede observarse su estado de conservación en las Figuras 1 y 2. Emplazada a la intemperie, en la zona costera que ocupa la Fortaleza de São João Baptista, acusa la presencia de formas de corrosión inestable, óxidos y cloruros cuprosos, además del efecto de contaminantes depositados por acción del viento, las lluvias y la biodegradación, cuya principal evidencia son los excrementos de ave. En 2020 se trasladó a la reserva de armas pesadas del NHMMCBL. La Figura 3 registra el momento en que se efectuó la operación de transporte.





FIGURA 1 y 2. Culebrina fundida en bronce del siglo XVI cuando aún estaba emplazada en la fortaleza de São João Baptista, en la isla Terceira, Azores, Portugal (Fotografía: Jaime Ferreira Regalado; cortesía: MAH, 2022).



FIGURA 3. Proceso de traslado de la pieza a la reserva de armas pesadas del Núcleo de História Militar Manuel Coelho Baptista de Lima (Fotografía: Jaime Ferreira Regalado, 2021; cortesía: MAH, 2022).

Su peso, superior a 2 t, dificulta la manipulación y disminuye el abanico de posibles tratamientos de limpieza que podrían emplearse en la remoción de los productos de corrosión y de todo aquel material extraño al objeto que se identifique como agente agresor. Tanto la institución poseedora, el MAH, como la región atlántica, carecen de recursos que permitan aplicar procesos de limpieza mediante baños electroquímicos y electrolíticos que, utilizados desde 1980, requieren inmersión de los objetos o el uso de potenciostatos (Barrio, Chamón, Pardo y Arroyo, 2009, pp. 1767-1776; Álvarez, 2015, p. 223; Zambrano, 2014, pp. 1188-1195; Sierra, 2022, pp. 427-436). Asimismo, los límites presupuestales descartan la posibilidad de realizar tratamientos más modernos, practicados en los últimos decenios, como el plasma en frío (Borrós y Agulló, 2006, pp. 64-73) o el láser (Barrio, 2010, pp. 92-95; Medina, Muñoz y Barrio, 2022, pp. 279-287), entre otros.

Paralelamente, no se prevé la posibilidad de realizar una limpieza sustentada principalmente en la acción mecánica, que causaría fácilmente la abrasión de la superficie y, eventualmente, alteraciones en la forma y la composición de los estratos de metal originales.

Como técnica superior del Departamento de Conservación y Restauración del museo, me propuse realizar, antes de ejecutar cualquier tratamiento de intervención, una propuesta de limpieza basada en la aplicación de soluciones químicas controladas que, además de minimizar los riesgos, habrían de permitir trabajar selectiva y estratigráficamente. Por otra parte, también se decidió no trabajar con uso de solventes tóxicos,[2] por respeto a la salud del restaurador y a la preservación del medio ambiente. Se trata de soluciones tampón, basadas en el control del pH; complejos quelantes que permiten secuestrar iones metálicos de los compuestos que forman las capas de corrosión que se quieren eliminar, y, por último, los sistemas gelificados, que consienten una acción prolongada y localizada de los principios químicos activos.

PROPÓSITOS

La presente investigación pretende evaluar el interés del empleo de soluciones tampón (ácidas, básicas y neutras) y complejos quelantes gelificados en la restauración de metales, contribuyendo a la definición de sus condiciones de uso. Las soluciones de limpieza propuestas se aplican sobre una culebrina de bronce fundido del siglo XVI con el propósito de establecer un método de limpieza capaz de solubilizar los productos de corrosión, los depósitos superficiales y las concreciones carbonatadas, sin generar daños o alteraciones en la composición del sustrato metálico original subyacente.

En el estudio se definen las principales características de los principios activos que componen las soluciones de limpieza presentadas y los diferentes sistemas de gelificación empleados, señalando la metodología de preparación y aplicación, para posterior evaluación de los resultados.

Se espera que el método empleado consiga prolongar en el tiempo la acción de la limpieza sin necesidad de recurrir a sistemas de tratamiento por inmersión, controlando la humectación del proceso aplicando sistemas gelificados, capaces de retener la acción del principio activo. Paralelamente, se pretende reducir la acción de limpiezas mecánico-abrasivas, estableciendo un método de trabajo basado en el poder de las soluciones químicas, capaces de limpiar piezas de gran tamaño que presentan evidentes signos de degradación por encontrarse expuestas a la intemperie en condiciones salinas.

[2] Tales como solventes orgánicos: hidrocarburos aromáticos, cetonas o alcoholes, entre otros.

Pese a que los sistemas gelificados son ampliamente utilizados en el tratamiento de obra pictórica, han sido menos empleados en la limpieza de objetos metálicos. La combinación de las propiedades adquiridas mediante la formación del gel, junto al uso de las soluciones acuosas basadas en el control del pH, ofrecen una novedosa alternativa de limpieza del patrimonio metálico desconocida en nuestra región atlántica.

MATERIALES Y MÉTODOS

Soluciones tampón, quelantes y sistemas gelificados

Las soluciones tampón, también conocidas como *buffers*, están formadas por un agregado de cantidades moderadas de ácidos y bases al agua, capaces de mantener un pH (coeficiente que mide el grado de acidez o basicidad mediante la concentración de iones de hidrógeno en solución acuosa) constante (Cremonesi, 2015, pp. 28-43; Wolbers, 2000, pp. 24-34). Permiten la ejecución de limpieza de diversos bienes patrimoniales por medio de un sistema controlado no tóxico.

El término *quelación* procede del griego *chele* o *khele*, que significa pinza, y describe la habilidad de ciertos agentes químicos de capturar iones metálicos para formar complejos solubles en agua. El estrato de suciedad, u otras sustancias que pretenden ser eliminados, son secuestrados por los quelantes formando un quelato. Como están constituidos por moléculas polidentadas, pueden formar más de un enlace con un único ion metálico, siendo capaces de solubilizar en agua iones que antes formaban parte de sales insolubles (García, Torre y Serrano, 2011, p. 33; Cremonesi, 2004, p. 86).

Por otra parte, los sistemas gelificados permiten sustituir el medio líquido de limpieza aumentando la viscosidad de las soluciones mediante añadido de materiales espesantes, que disminuyen la evaporación y prolongan el tiempo de acción de los solventes (Wolbers, 2000, p. 36; Cremonesi, 2010, p. 48). Investigados por Paolo Cremonesi y Richard Wolbers, han sido, en los últimos decenios, frecuentemente utilizados por especialistas en conservación-restauración de todo el mundo, en especial, aplicados a la limpieza de superficies policromadas; escasamente se emplean en el tratamiento de piezas metálicas, y menos aún, o nada, en objetos de gran envergadura localizados a la intemperie.

La propuesta consiste en la preparación y aplicación de 20 soluciones tampón fabricadas a partir de ácido cítrico y ácido etilen-

diaminotetracético (EDTA), a los cuales se añade una base conocida como *trietanolamina* (TEA).

El ácido cítrico es un ácido orgánico presente en una amplia variedad de frutas, y uno de los principios activos más utilizados en la limpieza de objetos de cobre y de otros materiales inorgánicos, como la cerámica. También es útil para la eliminación de eflorescencias salinas en la pintura mural (García, Torre y Serrano, 2011, p. 33; Scott, 2002, p. 366).

El EDTA también es un ácido; posee propiedades quelantes y puede solubilizar en agua iones que antes formaban sales insolubles (Cremonesi, 2004, pp. 36-42), lo que lo hace aconsejable para la eliminación de corrosiones presentes en objetos de cobre (Huda, 2002, pp. 211-216). En forma de sal, el EDTA se ha utilizado en tratamientos de limpieza de todo tipo de materiales, donde las sales más utilizadas son la disódica (EDTA-Na_2) y la tetrasódica (EDTA-Na_4). La primera presenta un pH ácido (pH 4, 3-4, 7 en disolución a 5%), y la segunda, un pH básico (pH 11 en disolución a 5%) (García, Torre y Serrano, 2011, p. 36). La trietanolamina o base es un compuesto orgánico derivado del amoniaco, en forma de líquido higroscópico, viscoso y ligeramente ambarino, soluble en agua y etanol. Mezclada con los ácidos, actúa como reguladora del pH.

Las soluciones obtenidas responden a tres medidas de pH diferentes (graduadas en la escala de 0 a 14): pH 5.5, pH 7, pH 9; con propiedades ácidas, neutras y básicas respectivamente (Figura 4). Su eficacia será probada por medio de la aplicación de soluciones en estado líquido y gelificado. Para esto se utilizaron tres tipos de espesantes diversos: un éter de celulosa, hidroxipropilcelulosa (HPC) de la marca comercial Klucel® G; ácido poliacrílico Carbopol® combinado con la base Ethomeen® C 25 (Cremonesi, 2004, p. 79), y gelatina vegetal de origen marino agar-agar.

De acuerdo con la naturaleza de los enlaces dentro de la estructura de cada uno de los geles, los aquí utilizados son definidos como geles físicos,[3] los más demandados en la restauración. El Klucel® o HPC es un éter de celulosa soluble en agua, no iónico, que puede funcionar como adhesivo, estabilizador, protector y espesante en la preparación de sistemas gelificados (sirve para gelificar solventes polares; en caso de solventes apolares se recomienda metilcelulosa, en la proporción de 6 a 10 g por 100 ml de solvente). El HPC, como otros derivados de la celulosa, es un polisacárido,

[3] A diferencia de los geles químicos, formados por cadenas poliméricas unidas entre sí por enlaces covalentes, que presentan buena estabilidad químico-mecánica, tales como Nanorestore Gel® (Giraud *et al.,* 2021, p. 74).

considerado un gel físico débil, cuya red tridimensional se basa en enlaces débiles de hidrógeno (Giraud *et al*., 2021, p. 74).

Número	Solución tampón	pH	Sistema de gelificación	Aditivos
1	Ácido cítrico a 5% en agua + TEA	5.5	Klucel® G	
2			Carbopol® + Ethomeen ® C 25	
3			Agar-agar	
4			Sin gelificar	Tween® 20
5			Klucel® G	Tween® 20
6		7	Klucel® G	
7			Carbopol® + Ethomeen ® C 25	
8			Agar-agar	
9			Sin gelificar	Tween® 20
10			Klucel® G	Tween® 20
11	EDTA a 4% en agua+ TEA	7	Klucel® G	
12			Carbopol® + Ethomeen ® C 25	
13			Agar-agar	
14			Sin gelificar	Tween® 20
15			Klucel® G	Tween® 20
16		9	Klucel® G	
17		9	Carbopol® + Ethomeen ® C 25	
18		9	Agar-agar	
19		9	Sin gelificar	Tween® 20
20		9	Klucel® G	Tween® 20

FIGURA 4. Composición de cada una de las 20 soluciones probadas en la limpieza del cobre (Tabla: Anahí Meyer Riera, 2021).

De la misma naturaleza es el Carbopol®, ácido poliacrílico que trabaja como espesante en medio alcalino o previamente neutralizado con una base (Ethomeen®), que facilita la formación del gel en forma de pasta viscosa. Comercializado en forma de polvo blanco, se recomienda el tipo Ultrez 21, que no deja grumos en la preparación. Se mezcla con Ethomeen®, emulsionante alcalino para geles que se presenta en forma de líquido transparente-amarillo. La proporción recomendada para formar un gel con el Carbopol® es de 20 ml de Ethomeen® por cada 2 g del ácido. En este caso, se utilizó la base Ethomeen® C25, idónea para gelificar solventes polares como el agua (si se pretende gelificar solventes apolares deberá utilizarse Ethomeen® C12).

El agar-agar es una gelatina vegetal de origen marino, extraído de varias especies de algas rojas, usado en la culinaria. Es una mezcla de agarosa y agaropectina en proporciones variables, según el

tipo de alga y el proceso de fabricación. Considerado un gel físico resistente que, debido a su estructura de doble hélice, forma películas semirrígidas, se emplea en la conservación-restauración como espesante. El que sea muy espeso favorece la humectación controlada de las superficies con las que establece contacto, y es ideal para limpieza de superficies sensibles a la acción del agua. Se aconseja trabajar con agar-agar de calidad de laboratorio, descartando el uso de sustancias que sirven para la elaboración de productos alimenticios, las cuales aportarán residuos indeseados.

Cada una de las soluciones tampón se combinó con el tensoactivo aniónico[4] Tween® 20, con el propósito de comprobar si el incremento de la capacidad de limpieza derivado del poder de actuación de los materiales hidrófobos resulta favorable. Es importante recordar que tanto los éteres de celulosa como el Ethomeen® C12, utilizados como espesantes, poseen capacidades tensoactivas, logran disminuir la tensión superficial de la superficie que se pretende limpiar y mejoran la humectación (Cremonesi, 2010, p. 48; García, Torre y Serrano, 2011, p. 35).

¿Cómo preparar las soluciones tampón?

En la preparación de las soluciones tampón se recomienda pesar los ácidos que se presentan en estado sólido, y colocar en el agitador magnético en solución acuosa. El ácido cítrico se prepara a 4% y el EDTA a 5%. Una vez obtenidas las mezclas, añadir gota a gota la base TEA, midiendo constantemente el pH de la solución con un medidor, previamente calibrado, hasta obtener el pH buscado en cada caso (pH 5.5, pH 7, pH 9). Para obtener una solución tamponada, cuyo valor de pH responda a uno de los tres valores mencionados, deberá conocerse el pKa, o fuerza del ácido utilizado. Los valores de pH y de pKa deben coincidir para que se forme la solución tampón.[5] El valor de pH determinará la tendencia de disociación de las moléculas, siendo indicativo del poder de acción, o capacidad de solubilizar compuestos, que presenta la solución de limpieza. De ese modo, el ácido cítrico, con pK_2 de valor 4.77, y el pK_3, de 6.39, fueron tamponados, dando como resultado la solución ácida de 5.5, y la neutra, de 7. Del EDTA, de pK_5 6.13 y pK_6

[4] *Aniónico* o *no iónico* significa que no se disgregan, motivo por el cual no cambian el pH de la disolución (Llano, 2008, p. 21), cualidad que los torna idóneos en la preparación de soluciones tampón.

[5] No es obligatorio que el valor pH y el valor pKa sean exactamente iguales, para que se forme una disolución tampón, puede tener un error de 1 arriba y 1 abajo el valor pH del valor pKa. La ecuación de Henderson y Hasselbalch nos ayuda a calcular el pH de la disolución tamponada: pH = pKa + log ([sal]/[ácido]) (Llano, 2008, p. 19).

10.37, resultó una solución neutra de pH 7 y otra básica de pH 9, tal y como se muestra en la Figura 4.

El control del pH, basándonos en los rangos de seguridad estipulados para cada material, es fundamental, pues permite establecer el grado de solubilidad de los iones metálicos. Pourbaix determina el rango de efectividad-seguridad que ha de emplearse para la eliminación de corrosión en los objetos en cobre (1974, pp. 384-392): su investigación nos permite concluir que el pH 9 es seguro. Si se utilizase un pH demasiado alcalino, especialmente si éste se encuentra por encima de 12, se formarían demasiados iones OH- (hidróxidos), más de los que el quelante podría secuestrar (Marín, 2022, p. 83), dando lugar a la aparición de productos corrosivos.

Con el control de pH adecuado —posibilidad que ofrecen las soluciones tampón—, el uso de quelantes se torna seguro en la limpieza de metales, pues éstos presentan la capacidad de secuestrar iones metálicos, no átomos metálicos, por lo que no pueden secuestrar átomos del núcleo (Huda, 2002, p. 213; Cremonesi, 2004, p. 40; Marín, 2022; p. 83). Cuando se finaliza la preparación de las diversas soluciones tampón, las cantidades se dividen en partes para ser gelificadas.

¿Cómo preparar los sistemas gelificados?

En cuanto al uso de Klucel® G como espesante, el proceso consiste en pesar el sólido (4 g por 100 ml de solvente) de éste y añadir a la solución tamponada en agitador magnético.

Para gelificar con Carbopol®, el ácido debe pesarse (2 g por cada 100 ml de solvente) y mezclarse con la base Ethomeen® (20 ml). Mezclar con varita de vidrio y remover enérgicamente en un recipiente anhidro hasta obtener una mezcla homogénea. Añadir a la solución tamponada en agitador magnético y verter agua destilada a gotas, aproximadamente de 10 a 15 ml, que propiciará la formación del gel. De la cantidad de gotas dependerá la obtención de la consistencia deseada: menos o más viscosa.

La preparación del gel de agar-agar consiste en añadir de 2.5% a 5% del producto *sólido a la solución que se pretende gelificar. Calentar de 45° a 85°* C mediante uso de microondas, al baño maría, o con el calor del agitador magnético. La sustancia gelifica una vez que se ha enfriado, y toma la consistencia de un gel rígido.

Aplicación de las pruebas de limpieza

Las 20 soluciones de limpieza se aplicaron en dos áreas diferenciadas de la culebrina en las que se observaban daños diversos (A y B). Es evidente que en la zona B existe una mayor sedimentación de partículas de corrosión y suciedad en forma de costra, como puede observarse en la Figura 5. El sistema de aplicación depende de la viscosidad de la sustancia de limpieza, desde las soluciones líquidas hasta los diferentes geles obtenidos, siendo utilizados hisopos de algodón, pinceles y espátulas. Las aplicaciones se renovaron cada 10 o 20 minutos. Es importante advertir que será necesario enjuagar las piezas con agua destilada y escoba de dureza media después de la eliminación del gel, para evitar que permanezcan residuos. En la Figura 6 se observa la disposición de las 20 soluciones en las zonas A y B de la culebrina.



FIGURA 5. Exámenes de limpieza realizados mediante la aplicación de las 20 soluciones preparadas, aplicadas en la zona A y B da la culebrina (Fotografía: Jaime Ferreira Regalado, 2021; cortesía: MAH, 2022).

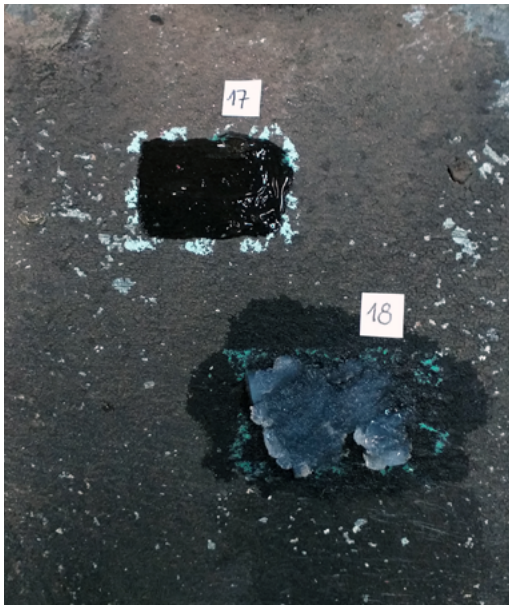


FIGURA 6. Aplicación de las soluciones por medio de hisopo de algodón, espátula o pincel, dependiendo de la viscosidad de la mezcla (Fotografía: Jaime Ferreira Regalado, 2021; cortesía: MAH, 2022).

RESULTADOS

De la aplicación de las 20 soluciones se deduce que el principio activo más eficaz en caso del estudio planteado resulta ser el quelante EDTA. En las zonas donde la acumulación de la suciedad es mayor, resulta más eficiente el pH básico, pH 9, con poder quelan-

te; en aquellas con menor acumulación de suciedad, se recomienda la aplicación de la solución neutra de pH 7, con menor poder de limpieza.

Los sistemas gelificados más eficaces resultaron ser los preparados mediante Carbopol® y Ethomeen®, que ofrecen una viscosidad idónea, de fácil aplicación y permanencia en el soporte. El gel rígido de agarosa también resulta muy útil, permitiendo prolongar y localizar la acción de la limpieza en las zonas con mayor porcentaje de sedimentos. El tiempo de actuación dependerá del área de trabajo y la espesura con la que se prepare el gel.

En cuanto a las soluciones líquidas (sin gelificar), son ineficaces, por su escaso tiempo de acción y los escurrimientos producidos; se recomiendan en el tratamiento de objetos que pueden someterse a limpiezas químicas por inmersión, no en este caso.

Se observó que, en cualquiera de las situaciones, el tensoactivo aumenta el poder de arrastre de la limpieza, pudiendo ser añadido a la solución, de forma previa a la gelificación, en una concentración no superior a 0.5 por ciento.

Para realizar una limpieza controlada, es necesario evitar el contacto directo con el metal saludable, independientemente del ácido utilizado como principio activo. Se debe reducir paulatinamente el pH básico (9) a neutro (7) o ácido (5.5), disminuyendo así el poder quelante de las soluciones. Esto facilitará el control de los efectos indeseados de la limpieza, como la remoción de la pátina.

En todos los casos será necesario aclarar con escobas y agua desionizada, removiendo posibles residuos e incrustaciones de los geles.

Para determinar cuál de las soluciones propuestas resulta más idónea en este caso, se recurrió al examen organoléptico de la superficie, realizado con una lupa y un microscopio óptico. La observación se llevó a cabo tanto antes como después de la aplicación de las soluciones, evidenciándose claramente los cambios ópticos que derivan de la eliminación de agentes nocivos. En la Figura 7 se observa que el aspecto incoloro de la solución número 18 se torna verde tras su aplicación sobre el sustrato metálico. Esta tonalidad evidencia la captura de los iones metálicos generados por el proceso corrosivo (degradación).

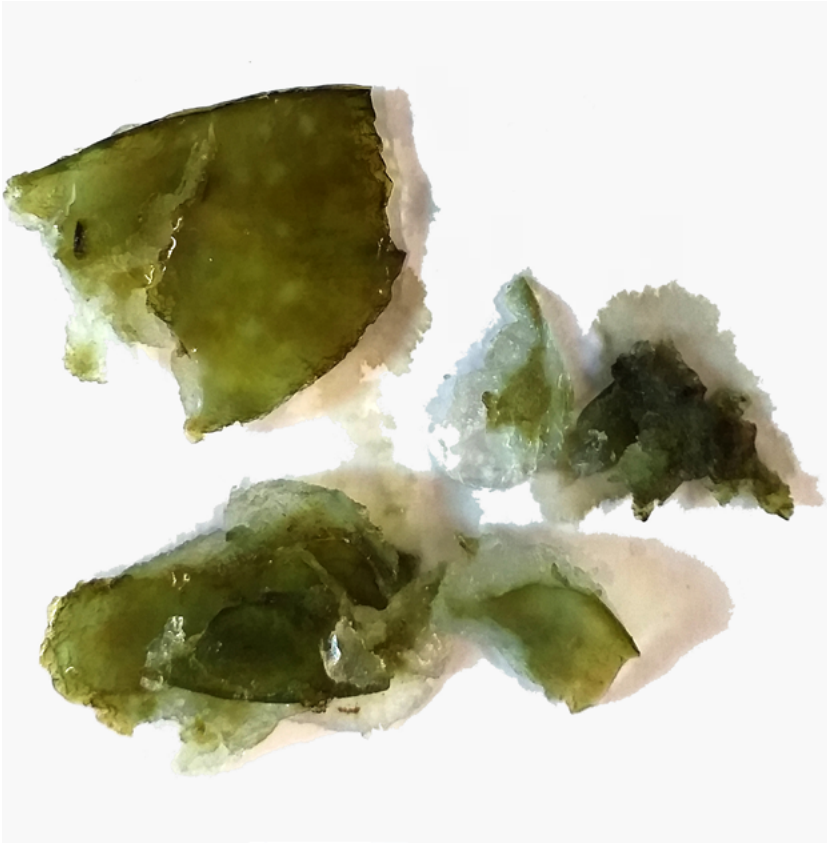


FIGURA 7. Aplicación de la solución que presenta mejores resultados en la limpieza de la culebrina, EDTA tamponado con la base TEA a pH 9 (solución número 18 de la tabla presentada). Su poder quelante se intensifica mediante la prolongación de la acción sobre el sustrato conseguida por medio de la gelificación de la mezcla utilizando agarosa. En la segunda imagen, el gel, transparente en el momento de la aplicación, se torna de color verde después de 30 minutos de aplicación, esto evidencia la captura de los iones metálicos corrosivos (Fotografía: Jaime Ferreira Regalado, 2021; cortesía: MAH, 2022).

DISCUSIÓN

La conservación de la pátina

Es fundamental considerar que, en lo que respecta a la preservación de objetos culturales, la limpieza es uno de los procesos más practicados y, al mismo tiempo, uno de los más invasivos e irreversibles. Su finalidad es estabilizar el sustrato metálico mediante la eliminación agentes externos y, en otras ocasiones, minimizar los efectos de los elementos que provocan degradación u oxidación activa. A menudo, los propósitos de la limpieza van más allá de la conservación o permanencia de la materialidad del objeto cultural; con ella se busca rescatar la belleza y el potencial estético. En cualquier caso, durante la limpieza se pretende respetar la pátina, que se define como la modificación superficial de la parte externa de un material generada por la interacción con el medio ambiente y que posee legitimidad histórica al reflejar el paso del tiempo.

La *pátina*, concepto trabajado por el historiador del arte Cesare Brandi (1906-1988), y la dificultad de conservarla, son mencionados por Ascensión Hernández en su libro *Documentos para la historia de la restauración*, como:

> Uno de los problemas principales que origina la necesidad de intervenir en las obras de arte es el efecto del paso del tiempo sobre ellas. Este fenómeno que afecta por igual no sólo a los cuadros, las esculturas, los edificios, sino también al resto de los bienes culturales, se manifiesta de un modo especial en la superficie de los objetos y recibe el nombre de pátina (Santabárbara, 2019, p. 242).

En los artefactos de metal, la pátina se forma debido a la corrosión estable, y proporciona información técnica y cultural valiosa. Además, afecta el comportamiento futuro del metal; al eliminarla el metal vuelve a estar expuesto al medio ambiente y a otros agentes externos, lo que puede provocar una mayor corrosión y una reducción en la densidad del soporte. La limpieza sistemática puede resultar en la pérdida progresiva de milímetros del estrato metálico.

Para evitar la ejecución de operaciones erróneas o limpiezas invasivas es imprescindible estudiar exhaustivamente y desde una gama de perspectivas (de manera interdisciplinaria) al bien cultural que se pretende intervenir, efectuando un diagnóstico previo (Díaz y García, 2011, pp. 3-45), mismo que permitirá identificar los estratos por eliminar y establecer la metodología de trabajo. En ese sentido, las pruebas realizadas en este caso de estudio pueden tomarse como referencia, nunca como solución inamovible, pues cada objeto y cada problemática tendrán que analizarse individualmente.

La aplicación de esta metodología permite ejecutar una limpieza estratificada, misma que ayuda a eliminar las capas indeseadas hasta llegar a la superficie original conservada y respetando así la pátina de los objetos metálicos. Sin embargo, para un mejor desempeño del proceso será necesario incorporar, al control del pH y de la humectación, la medición de la conductividad de la pieza —capacidad que facilita el paso de corriente a través de sí misma—. Ello ayudará a asegurar la obtención correcta de los parámetros de solubilidad y las constantes de estabilidad de la quelación. Esa medición, junto a la del pH, ofrecerá un control pre y post al tratamiento que permitirá, por ejemplo, comprobar si se ha enjuagado bien la superficie, para evitar las acciones descontroladas vinculadas al uso de quelantes en forma ácida o de pH bajo —2 - 3— (Marín, 2022, pp. 83-84; Cremonesi, 2015, p. 52). La vigilancia de tales parámetros ayuda no sólo a definir la solución tampón a emplearse en cada caso —vinculada a la selección del pH ácido, neutro o básico—, sino a definir el tiempo de aplicación sobre el sustrato.

¿Qué hacemos después de limpiar?

Después de la intervención deben aplicarse las rutinas de control y los planes de mantenimiento diseñados desde el inicio de los trabajos de conservación. En la mayoría de los casos existe la imposibilidad de mantener los estándares considerados "ideales" en lo que concierne a la preservación de metales, ya que los parámetros van de una humedad relativa inferior a 40% a fluctuaciones de temperatura comprendidas entre los 18° y 20° C. Esta dificultad, sumada a la tendencia comportamental de los objetos metálicos de regresar a su estado mineral de origen, provocan frecuentemente la reactivación del proceso corrosivo posterior a la limpieza. Evitarlo sería una acción más compleja que el propio ejercicio de limpiar. Por esa razón, la aplicación de inhibidores de corrosión y de películas protectoras resultan clave y deben practicarse regularmente (Díaz y García, 2011, pp. 56-58; Álvarez, 2015, pp. 225-226).

Los inhibidores de corrosión son sustancias químicas que, diluidas en la superficie del metal, ayudan a mantener durante más tiempo su estabilidad, retrasando la formación de productos corrosivos. Entre los inhibidores de corrosión empleados en objetos de cobre y sus ligas, se propone, en este caso de estudio, la aplicación de benzotriazole (BTA), preparado entre 2% y 5% en alcohol etílico, mediante la creación de una cámara de vacío (Zambrano, 2014, p. 1193). También puede aplicarse por inmersión, acción posible cuando se trata de objetos de dimensiones menores o se cuenta con las infraestructuras necesarias para intervenir una obra de formato grande.

Otros inhibidores conocidos son: la solución de 5-amino-2-mercapto-1, 3 ,4–tiadiazol (AMT), que forma un compuesto estable de cloruro cuproso, presentando el inconveniente de ser altamente tóxico (Cura D'Ars, De Bellis, Lins y Souza, 2007, pp. 147-153); y el dimetilaminoetanol (DMAE), orgánico y recomendado por su nula toxicidad (Marín, 2022, p. 83).

Como películas protectoras se han utilizado las resinas poliacrílicas Paraloid® B72 y B44, a las que se les puede añadir Incralac, que combina la resina acrílica con BTA (Iglesias y Frigerio, 2013, p. 58). Esos barnices pueden coexistir con la aplicación de una segunda capa de protección, compuesta por cera microcristalina (Álvarez, 2015, pp. 225-226; Díaz y García, 2011, pp. 58-60). Sin embargo, en este caso de estudio se optó por la aplicación de una única capa de cera microcristalina (Cosmolloid® 80H vehiculada en White Spirit®), debido a que la pieza se mantendrá almacenada en el interior de la reserva de artillería y contará con procesos

de conservación y mantenimiento constantes. Lo que implicará en algún momento la restitución de la protección, cuando se produzca su inevitable envejecimiento (la cera oscurece al envejecer tras la evaporación de los diluyentes).

CONCLUSIONES

El estudio demuestra que las soluciones de limpieza basadas en el control de pH y aplicadas en forma de gel sí son adecuadas para su uso en metales. Estas posibilitan el mantener rangos de pH seguros para el metal constitutivo del objeto protegiendo al máximo su integridad. Paralelamente, el uso de quelantes permite crear soluciones de limpieza capaces de secuestrar los iones metálicos necesarios en cada caso, provocando la remoción de los productos derivados del fenómeno de corrosión sin alterar el sustrato metálico original.

Esta investigación confirma que los geles ofrecen posibilidades de tratamiento idóneos para objetos complejos, como los metales de gran envergadura, localizados o no a la intemperie, o aquellos que combinan materiales orgánicos e inorgánicos inseparables, favoreciendo el contacto de la solución de limpieza con la zona de superficie de la pieza que se pretende intervenir y, siendo capaces de retener la humectación, y controlar así la acción de la limpieza y la toxicidad.

En el caso de estudio analizado se concluye que las soluciones más idóneas son: la número 18 (EDTA a 5% en agua, tamponada con TEA, con un pH 9 y gelificada mediante agar-agar a 5%)[6] y la 12 (EDTA de pH 7, gelificada mediante Carbopol® y Ethomeen®), donde la primera —solución quelante—, removerá la suciedad sedimentada y productos de corrosión nocivos notorios en la superficie del metal, y la segunda —sal disódica neutralizada—, para zonas menos dañadas: una y otra, aplicadas después del quelante, ya notablemente extraídos los estratos sedimentados.

Se recomienda controlar la duración del tratamiento, para evitar que el EDTA provoque alteraciones en las capas interiores del objeto, lo que haría necesario adaptar la propuesta del proceso de limpieza al estado del soporte de la pieza que se pretende limpiar. Simultáneamente, es importante realizar los aconsejados lavados o aclarados acuosos, que evitan la permanencia de residuos y la generación de subproductos causada por las limpiezas efectuadas.

[6] Sistema utilizado con éxito en otras intervenciones recientemente practicadas (Fernández, Zambrano y Bethencourt, 2023, p. 413; Giraud *et al.*, 2021, p. 78).

En general, la propuesta de limpieza presentada conduce a una restauración razonada (ética) y sustentada en el respeto a el original, planteada como una alternativa a los invasivos tratamientos de limpieza mecánica, que son abrasivos y a los no siempre viables tratamientos de inmersión en tinas. Además, el control de la humectación es importante en aquellas piezas que combinan el soporte metálico con otros materiales, como la madera. En esos casos, la naturaleza orgánica de los soportes celulósicos demanda procesos de limpieza y de estabilización que difieren en mucho de los utilizados en los inorgánicos. La metodología estratigráfica empleada aquí favorece la selección de las capas de suciedad a eliminar, beneficiando la conservación de la pátina. Otra de las ventajas reside en la condición atóxica de las soluciones acuosas, que protegen el medio ambiente y la salud de las restauradoras.

Frente a las citadas ventajas, existen desventajas, que derivan del reto que supone el ajuste de esta metodología de trabajo a cada caso específico. Un análisis erróneo de ella podría conducir al empleo de soluciones de pH demasiado ácidas o alcalinas, que fomentarían la aparición de nuevos productos de corrosión. Cualquier solución acuosa puede causar corrosión electroquímica en los metales, como cita Marín, más aun si la solución está cargada con especies iónicas; es decir, cualquiera para limpieza química (Marín, 2022, p. 84). Por ello es imprescindible el correcto control del pH de las soluciones. De forma simultánea a la necesidad de tamponar el pH de las soluciones para mantener el valor constante, la limpieza debe restringirse a las zonas afectadas o deterioradas, y no sobre el metal "sano". Estos cuidados exigen la ejecución de un diagnóstico pormenorizado del objeto.

Como limitación de la propuesta, señalamos la carencia de la ejecución de análisis químicos después del tratamiento, los cuales sustentarían los resultados aquí expuestos, basados, en este caso, únicamente en la observación organoléptica de los cambios visiblemente producidos después de la limpieza. Estudios de medición de geles, como son las evaluaciones de colorimetría y la espectrometría de absorción atómica, permitirían la detección de la cantidad de productos de corrosión eliminados presentes en el gel (Giraud *et al*., 2021, p. 77).

Lo anterior reafirma que este tipo de estudios preliminares, realizados para el diseño de una propuesta de intervención, son de suma importancia para establecer metodologías adecuadas de trabajo en restauración, destinadas a la preservación del patrimonio metálico cultural.

REFERENCIAS

Álvarez, C. (2015). La conservación de objetos metálicos. *Arché* (10), 219-232**.** https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/85211/Art_23.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Araújo, I. (2012). *As tapeçarias de Pastrana: uma iconografia da guerra* (Tesis de Maestría). Universidade de Lisboa. http://hdl.handle.net/10451/8811

Barrio, J. (2010). La tecnología láser aplicada a los procesos de conservación y restauración de objetos metálicos arqueológicos. En *Patrimonio Cultural de España* (pp. 79-98). Ministerio de Cultura.

Barrio, J., Chamón, J., Pardo, A. I. y Arroyo, M. (2009). Electrochemical techniques applied to the conservation of archaeological metals from Spain: a historical review. *Journal of Solid State Electrochem, 13,* 1767-1776. https://doi.org/10.1007/s10008-009-0876-4

Barros, J., Llano, S. y Rodríguez, M. (2011). Citric acid and EDTA use in the cleaning of pictorical structures. *Estudos de Conservação e Restauro, 3,* 32-45. https://revistas.ucp.pt/index.php/ecr/article/view/7827

Borrós, S. y Agulló, N. (2006). La técnica de plasma de frío como herramienta en la restauración y conservación de material arqueológico. En Joaquín Barrio (Ed.), *Innovación tecnológica en conservación y restauración del patrimonio* (pp. 64-73). Serie Tecnología y Conservación del Patrimonio Arqueológico I., Universidad Autónoma de Madrid.

Cremonesi, P. (2004). *L'uso dei solventi organici nella pulitura di opere policrome*. Il Prato. Padova.

Cremonesi, P. (2010). Rigid gels and Enzym cleaning. En Mecklenburg, M. (ed.). *Cleaning 2010. New insights in the cleaning of paintings*. Universitat Politècnica de València, 179183. https://doi.org/10.5479/si.19492359.3.1

Cremonesi, P. (2015). *El ambiente acuoso para el tratamiento de obras polícromas*. Il Prato, Collana i Talenti. Padova

Cura D'Ars, J., De Bellis, V., Lins, V. y Souza, L. (2007). A note on the products of the reaction of AAMT with bronze and with three corrosion products of bronce. *Studies in Conservation, 52* (2), 147-153.

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

https://www.libreria.cultura.gob.es/libro/tecnicas-metodologicas-aplicadas-a-la-conservacion-restauracion-del-patrimonio-metalico_2814/

Fernández, E., Zambrano, L. y Bethencourt, M. (2023). Diagnóstico del estado de conservación de un conjunto de cepos de plomo de procedencia subacuática: uso de geles rígidos de agar-agar para su intervención. *Anejos a Cuadernos de Prehistoria y Arqueología, 6,* 407-416. https://revistas.uam.es/acpa/article/view/17365/

García, J. M., Torre, S. y Serrano, M. (2011). Citric acid and EDTA use in the cleaning of pictorical structures. *Estudos de Conservação e Restauro* (3), 32-45. https://doi.org/10.34618/ecr.3.3109

Giraud, T., Gómez, A., Lemoine, S., Pelé-Meziani, C., Raimon, A. y Guilminot, É. (2021). Use of gels for the cleaning of archaeological metals. Case study of silver-plated copper alloy coins. *Journal of Cultural Heritage, 52,* 73-83. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1296207421001333

Huda, K. (2002). A note on the efficacy of ethylenediaminetetra-acetic acid disodium salt as a stripping agent for corrosion products of copper. *Studies in Conservation, 47*(3), 211-216. https://doi.org/10.2307/1506874

Iglesias, M. y Frigerio, C. (2013). El monumento al General José Gervasio Artigas: la conservación-restauración de escultura conmemorativa en bronce en ambiente urbano. *Ge-Conservacion, 4,* 48-64. https://doi.org/10.37558/gec.v4i0.142

Llano, S. (2008). *Utilización de ácido cítrico en limpieza de pintura* (tesis de maestría). Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, Universidad Politécnica de Valencia.

Marín, S. (2022). Nueva metodología para la eliminación de la corrosión en patrimonio metálico arqueológico: *buffers*, quelantes, geles y emulsiones. *Anejos a Cuadernos de Prehistoria y Arqueología*, 6, 81-86. https://revistas.uam.es/acpa/article/view/17329

Matos, G. (1944). *Memória sobre o alcance das armas usadas nos séculos XV a XVIII*, vol. IX. Academia Portuguesa da História.

Medina, M., Muñoz, M. y Barrio, J. (2022). Estado de conservación y metodología de intervención de una selección de bronces del yacimiento Casas del Turuñuelo. *Anejos a Cuadernos de Prehistoria y Arqueología, 6,* 279-288. https://revistas.uam.es/acpa/article/view/17365/15979

Pourbaix, M. (1974). *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. National Association of Corrosion Engineers, Centre Belge d'Etude de la Corrosion. http://sunlight.caltech.edu/aic/pourbaix.pdf

Regalado, J. (2020). Primórdios da artilharia naval portuguesa no Museu de Angra do Heroísmo: berços em ferro forjado do século XV. *Atlântida. Revista de Cultura, 65,* 1-20.

Regalado, J. (2023). Núcleo de História Militar Manuel Coelho Baptista de Lima. Angra do Heroísmo – Açores. *Revista Portuguesa de História Militar*. Año III (4). https://www.defesa.gov.pt/pt/defesa/organizacao/comissoes/cphm/rphm/edicoes/ano3/n42023/13JFR

Santabárbara, C. (2019). Cesare Brandi y el arte moderno: teoría, estética y restauración. Una dialéctica tormentosa. *Conversaciones con..., 7.* 230-247. https://revistas.inah.gob.mx/index.php/conversaciones/article/view/14828

Saraiva, E. (2013). *A Transformação da Artilharia de Campanha da Guerra Civil Americana à 1ª Guerra Mundial*. Lisboa. http://hdl.handle.net/10400.26/7561

Scott, D. A. (2002). *Copper and Bronze in Art. Corrosion, Colorants, Conservation*. The Getty Conservation Institute. Los Ángeles. https://www.getty.edu/publications/virtuallibrary/temp/9780892366385.pdf

Sierra, L. (2022). La conservación de las culebrinas de bronce recuperadas de la fragata Nuestra Señora de las Mercedes. *Anejos a Cuadernos de Prehistoria y Arqueología, 6,* 427-436. https://revistas.uam.es/acpa/article/view/17367

Wolbers, R. (2000). *Cleaning Painted Surfaces. Aqueous Methods*. Archetype Books.

Zambrano, L. (2014). Estabilización de un obús de bronce del siglo XVIII de procedencia submarina mediante polarización catódica de baja intensidad. En *Arqueología subacuática española: Actas del I Congreso de Arqueología Náutica y Subacuática Española,* Cartagena, 14, 15 y 16 de marzo de 2013, Francisco Xavier Nieto Prieto, Manuel Bethencourt Núñez (Coords.), vol. 2 (pp. 425-430). Universidad de Cádiz, Editorial UCA.

SOBRE LA AUTORA

Anahí Meyer Riera
Cham Centro de Humanidades, Portugal
custodia.patrimonio@gmail.com
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4988-1489

Conservadora-restauradora de Bienes Culturales de la Escola Superior de Conservació i Restauració de Béns Culturals de Catalunya (ESCRBCC, España). Licenciada y maestra en Historia del Arte por la Universitat de les Illes Balears (UIB, España), posee un magíster en Conservación y Restauración de Arte Contemporáneo de la Universidad Complutense de Madrid (UCM, España) y es doctoranda en Historia, línea de Patrimonio Cultural de la Universidade dos Açores (UAC, Portugal). Actualmente es investigadora integrada al Centro de Humanidades (CHAM) y autora del proyecto de investigación financiado por el Fundo Regional da Ciência e Tecnologia, Governo dos Açores, Bolsa de Doctoramiento, M3.1.a/F/015/2021 (Programa PRO-SCIENTIA), Portugal.