LIMPIEZA Y RESTAURACIÓN ELECTROQUÍMICA DE OBJETOS ARQUEOLÓGICOS METÁLICOS

T. ESPAÑA, V. MONTIEL, M. LÓPEZ-SEGURA, A. ALDAZ

Universidad de Alicante

El presente estudio pone de manifiesto la aplicabilidad de los métodos electroquímicos a la limpieza y restauración de monedas y piezas metálicas que proceden de yacimientos arqueológicos. Se hace una descripción de los métodos electroquímicos utilizados y una comparación con los métodos habituales de limpieza.

This paper shows how electrochemical methods can be applied to the cleaning and restoration of coins and metallic objects proceeding from archaeological finds. A description is given of the electrochemical methods used and a comparison with the usual cleaning methods is also made.

INTRODUCCIÓN

La restauración de piezas arqueológicas es una etapa, a veces imprescindible, en el estudio de los objetos encontrados en los yacimientos arqueológicos. En el caso particular de la restauración de objetos metálicos, monedas, joyas, etc., el o los métodos normalmente empleados suelen ser de tipo químico y caracterizados por ser abrasivos y de larga duración. Además, y por la propia naturaleza del procedimiento, sólo suele ser posible el tratamiento pieza a pieza.

En esencia, los métodos químicos se basan en la eliminación de la capa de productos oxidados que recubre la pieza. Sin embargo, existe la posibilidad de invertir el proceso de corrosión, causante del deterioro, por métodos electroquímicos. Esta posibilidad constituye la base de la reconstrucción o restauración catódica o electroquímica.

Para mejor comprender las posibilidades de los nuevos métodos desarrollados por nosotros y de su utilidad en Arqueología, parece conveniente hacer un breve resumen del proceso de destrucción a que se ven sometidas las piezas metálicas en contacto con el medio ambiente.

DETERIORO DE PIEZAS METÁLICAS

Es de sobra conocido que los objetos metálicos de interés arqueológico suelen encontrarse muy raramente en su estado original, ya que la acción oxidante del medio ambiente provoca que las piezas halladas presenten un estado variable de deterioro. La presencia de oxígeno y agua en el medio ambiente es causa fundamental de este deterioro provocado por el proceso de corrosión del metal. A esta causa fundamental se añade normalmente la presencia de sales (gran concentración de iones cloruro en las proximidades del mar), la acción de la luz, la presencia de ciertas sustancias oxidantes, de bacterias, etc. Es por ello que el medio ambiente, específico de cada zona, influye extraordinariamente en la velocidad de corrosión del metal o lo que es lo mismo, en el estado de deterioro que presenta la pieza metálica.

Como ejemplo claro de lo antedicho, la velocidad de corrosión, expresada en masa perdida como miligramos por decímetro cuadrado por día (mdd), de una pieza de cobre, varía entre 0,1 mdd en atmósfera rural, a 8 mdd en una pieza sumergida en el mar, pasando por el valor de 0,3 mdd en atmósfera marina. (EVANS, 1960, 1968, 1975)

FIGURA 1. Representación esquemática de la formación de productos de corrosión en una gota de agua sobre un metal.

¿Cuál es el fundamento de la corrosión? La existencia de una disolución acuosa o simplemente de humedad en torno a la pieza metálica origina la aparición de una diferencia de potencial entre el metal y la disolución que puede provocar la extracción de iones metálicos del sólido y su paso a la disolución. Queda así cargado el metal negativamente y la extracción o corrosión cesa rápidamente si no existe otra reacción paralela que neutralice esta carga. La reacción suele ser, en ambientes oxigenados, la reacción de reducción del oxígeno:

o, en medios ácidos anaeróbicos, la reducción del hidrógeno:

Es decir, el fenómeno de la corrosión puede esquematizarse por:

El consumo de iones hidronio (H₃O⁺) o la formación de iones hidróxilo hace aumentar la basicidad del medio provocando la precipitación de óxidos hidratados e hidróxidos del metal, que pueden transformarse en compuestos más complejos dependiendo de la presencia de aniones en la disolución (fig. 1). (COSTA, 1981)

La facilidad con que esos óxidos abandonan la superficie del metal, disolviéndose en el medio acuoso que rodea a la pieza, es la causa fundamen-

tal de la influencia del medio ambiente en el deterioro de los objetos metálicos. Así por ejemplo, la presencia de iones cloruro es muy perjudicial para la integridad de las piezas ya que estos aniones forman sales metálicas fácilmente solubles.

La facilidad de corrosión está también ligada a la naturaleza del metal que forma la pieza metálica. Así, cuanto más positivo es el potencial tipo del metal, es decir, cuanto más noble es, menor es la velocidad de corrosión o deterioro de éste, llegando incluso algunos metales (oro, platino) a no ser corroídos en las condiciones ambientales normales. La facilidad de oxidación o corrosión de los metales y aleaciones normalmente presentes en objetos arqueológicos aumenta en el orden: oro, platino, plata, cobre, bronce, latón, estaño, hierro y zinc.

La aleación de metales puede acelerar extraordinariamente la corrosión del metal menos noble por formación de pares galvánicos, y este hecho debe ser tenido en cuenta en la restauración electroquímica, ya que la mayoría de los objetos metálicos suelen estar formados por aleaciones, de las que el bronce es el ejemplo más característico.

PRODUCTOS DE LA CORROSIÓN

Puesto que el proceso de restauración se basa en la inversión del proceso: metal original → productos de corrosión, es lógico que el método a aplicar dependa de la composición de estos productos y sea por tanto interesante describir muy brevemente algunos de ellos. Suelen ser:

PLATA.—Pueden existir sulfuros de plata como productos de corrosión debido a la presencia de ácido sulfhídrico en la atmósfera como contaminante. Ello provoca un deslustrado de la pieza que adquiere un color oscuro.

La restauración de la pieza suele ser sencilla en estos casos. Más difícil se presenta este proceso cuando existen cloruros en el medio, debido a que el mayor tamaño del cristal de cloruro de plata provoca grandes deformaciones en los objetos.

COBRE Y SUS ALEACIONES.—Las piezas construidas con este metal o con sus aleaciones, sufren una severa corrosión en presencia de cloruros y nitratos, con formación de sales solubles que producen un picado en la pieza (ANGELUCCI, 1978) cuando ésta se introduce en una disolución acuosa (de ahí el interés del método desarrollado por nosotros que emplea disolventes no acuosos o mezclas con bajo contenido en agua) que puede llegar a la destrucción de la misma. Estos aniones, en presencia de O_2 y CO_2 , se transforman lentamente en oxiclорuros y oxicarbonatos de cobre también solubles. Si la pieza es de bronce, los productos que se forman son, aparte de los anteriores, diferentes formas de óxido de estaño. En cualquier caso, la capa verde azulada que recubre la pieza envuelve a otra capa de óxido de cobre que a su vez descansa sobre metal cobre. En casos de corrosión muy severa puede llegar a no existir núcleo metálico.

HIERRO.—El hierro se corroe fácilmente con formación de óxidos e hidróxidos de hierro que por su volumen causan deformación en las piezas. La presencia de aniones forma sales de hierro ferroso y férrico. La corrosión de piezas construidas con este metal es tan severa que suele ser muy difícil la restauración.

RESTAURACIÓN CATÓDICA

El proceso de restauración catódica se basa en la inversión del proceso de corrosión, es decir, en someter a la pieza a un proceso de electrolisis en el cual ella asume el papel de cátodo en la célula electroquímica, y usando como ánodo un electrodo tal como carbón, grafito, etcétera.

El conjunto ánodo y cátodo se encuentra sumergido en una disolución conductora (SSE: sistema disolvente-electrolito soporte) cuya misión es permitir el paso de corriente eléctrica a través de la disolución entre ánodo y cátodo, una vez estableci-

da una diferencia de potencial entre ellos empleando una fuente de corriente continua.

De esta forma, conectado el ánodo al polo positivo de la fuente y el cátodo al negativo, se produce en el cátodo (en este caso la pieza a restaurar), la reducción de los óxidos a su estado metálico y la formación de hidrógeno en la misma superficie de la pieza. Este desprendimiento de hidrógeno favorece la limpieza al ayudar a desprender la tierra que suele estar adherida, evitándose así el empleo de medios de limpieza mecánicos.

Al tener que aplicar las técnicas de limpieza a todo tipo de piezas arqueológicas, hemos desarrollado varios tipos de métodos.

Es posible la existencia de objetos pequeños (monedas) que tengan en la superficie productos de corrosión solubles en agua: en ese caso, la limpieza ha de ser realizada en un medio no acuoso o de bajo contenido en agua. De igual forma, las piezas corroídas en su totalidad deben ser tratadas por inmersión total en la célula, mientras que pueden existir otros casos en los que se desee tratar solamente pequeñas zonas de la misma sin sumergir totalmente la pieza en la disolución. ALDAZ (1986).

En este sentido, se han desarrollado y puesto a punto diferentes métodos de restauración electroquímica con excelentes resultados; se pueden agrupar en dos apartados:

- a) Electrolisis en disolución.
- b) Vía húmeda.

a) **ELECTROLISIS EN DISOLUCIÓN.**—Este método consiste en la electrolisis de la pieza en una célula convencional que puede ser un recipiente de vidrio abierto, encamisado para facilitar la refrigeración. El ánodo consiste en dos barras rectangulares de pasta de grafito u otro material que rodean la pieza, con lo que se consigue así la restauración simultánea de ambos lados del objeto. La separación entre electrodos conviene que sea pequeña (fig. 2).

El SSE utilizado dependerá de los productos de corrosión que tenga la pieza: si son solubles en agua, se usa como SSE una disolución de perclorato sódico (ClO_4Na) en tetrahidrofurano (THF); si no son solubles en agua, se usa como SSE una disolución de sulfato sódico (SO_4Na_2) o sosa ($NaOH$). Este método produce resultados satisfactorios en piezas de tamaño reducido y forma regular (monedas, puntas de flecha, etc.).

FIGURA 2. Electrolisis en disolución.

Las condiciones óptimas de electrolisis para monedas de bronce del S. III d. C. de Santa Pola son:

Ánodos: GRAFITO.

Cátodo: PIEZA.

SSE: NaOH 1% (en disolución acuosa).

ó THF + ClO_4Na 10% (en disolución acuosa).

Densidad de corriente: Desde 50 mA/dm^2 hasta 1 A/dm^2 .

Tiempo de electrolisis: 2-48 h. (depende del estado de la pieza).

b) VÍA HÚMEDA.—El proceso denominado «vía húmeda» (fig. 3) consiste en el empleo de una célula tipo sandwich con separador (algodón, tela, etc.) empapado de electrolito que rodea al objeto, estando envuelto a su vez por un ánodo rígido (grafito) o moldeable (papel de aluminio). Este proceso ha sido desarrollado con el objeto de tratar piezas de formas irregulares, en las que una distribución anómala de la corriente puede perjudicar la restauración. Los resultados indican que es necesario un tiempo menor de electrolisis.

Las condiciones óptimas de electrolisis (para monedas de bronce del siglo III halladas en los yacimientos arqueológicos de Santa Pola) son:

Ánodo: Grafito o papel de aluminio.

SSE: SO_4Na_2 10% (en disolución acuosa).

Separador: Tejido de algodón.

Densidad de corriente: Desde 50 mA/dm^2 hasta 1 A/dm^2 .

Tiempo de electrolisis: 2-48 h. (depende del estado de la pieza).

FIGURA 3. Vía húmeda.

MÉTODOS DE LIMPIEZA POR VÍA QUÍMICA CONVENCIONAL. COMPARACIÓN CON LOS MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

Un repaso a los métodos de tratamiento y limpieza de piezas arqueológicas por los procedimientos utilizados convencionalmente nos indican que la limpieza de cualquier objeto conlleva la realización de tres etapas:

- Tratamiento previo de la pieza.
- Limpieza del objeto.
- Consolidación de la pieza.

a) En la primera fase se trata de librar a la pieza de los productos y adherencias ajenas a su propia naturaleza. Entre los procedimientos más usuales se encuentra el tratamiento por frotación con cepillo, después de haberla sometido a un baño prolongado con xileno. En otros casos, las materias adheridas son eliminadas mediante el uso de bisturís y punzones de acero. Por último, un método más sofisticado requiere el uso de vibradores que se aplican a la zona a restaurar. En todos los casos, conviene que el tratamiento sea llevado a cabo por expertos, y siempre se corre el peligro de fractura de la pieza. (GENIN, 1977)

b) La segunda fase conlleva la limpieza de los productos de corrosión. Existen distintos procedimientos de limpieza que se emplean según la naturaleza del objeto a restaurar y según la naturaleza de los productos de corrosión. Así, para piezas de hierro los métodos más utilizados son:

— Tratamiento de la pieza con ácido oxálico. De esta forma los óxidos se disuelven por formación de complejos con el ion oxalato.

— Tratamiento con complexonas. Es similar al anterior y se basa en la disolución de los productos de corrosión mediante el uso de complexonas.

— Tratamiento de la pieza con ácido cítrico semineutralizado.

Cuando las piezas son de bronce, los procedimientos de limpieza son diversos y se centran fundamentalmente en la corrosión por cloruros. Así destacan:

— Método del sexquicarbonato sódico (mezcla de carbonato sódico y bicarbonato sódico). Permite la eliminación de los cloruros y protege a la pieza de la humedad al formarse una capa de un carbonato básico de cobre.

— Método Thouverin. Consiste en la eliminación de los cloruros incrustados mediante el uso de gases tales como el amoníaco o el vapor de acetona. (BIRCHENALL, 1977)

— Método de Rosenberg. Transforma las sales insolubles de cobre en otras solubles.

Cuando las piezas presentan depósitos de sales cálcicas y magnésicas se utiliza el método de Calgon (hexametáfosfato sódico) que disgrega los depósitos calcáreos aunque muy lentamente. Y si las piezas presentan recubrimientos de silicatos el método de Cormawall Glyde (carbonato sódico anhidro) es el más adecuado para la descomposición de estos silicatos.

En las piezas de oro y metales preciosos, las manchas de sales minerales se eliminan con mezclas de SO_4H_2 , ClH y ClONa . En las piezas de plomo la eliminación de los productos de corrosión se hace a través de su disolución con acetato amónico (método de Caley). Y por último las piezas de plata que presentan productos de corrosión tales como las sales de cobre o los sulfuros de plata se limpian con ácido fórmico y bicarbonato sódico respectivamente.

c) La tercera fase es la de consolidación de las piezas. Se trata de preservar a éstas de una posterior corrosión y de intentar remediar la fragilidad de la pieza debido al enérgico tratamiento realizado en la fase previa. Una primera etapa sería el secado térmico o al vacío a fin de eliminar el agua tras el lavado de la pieza. Posteriormente se trata de proteger a la pieza de una ulterior corrosión, sobre todo en los casos en que la pieza haya sufrido una

fuerte corrosión de cloruros (piezas de bronce). Tras la eliminación de los cloruros la pieza se puede proteger mediante el tratamiento con benzotriazol (FLEICHSMANN, 1983; McCrory-Joy, 1982); si la corrosión ha sido por picadura, primero limpiamos los focos de cloruros y a continuación rellenamos con óxido de plata (GENIN, 1977; ANGELUCCI, 1978). Por último un tratamiento con resinas y copolímeros acrílicos proporciona una película que protege a la pieza del medio ambiente (WERNER, 1973).

En cualquier caso, y sólo con la breve exposición anterior fácilmente se comprende que estos métodos son costosos y que han de ser realizados por manos expertas, siendo en cualquier caso agresivos cuando no nefastos para la propia pieza. Eso sin tener en cuenta que la pieza ha de sufrir distintas fases de limpieza con lo que el riesgo aumenta y con ello también los tiempos de realización de la restauración. En resumen son métodos agresivos, costosos y lentos.

Sin embargo, la restauración catódica presenta grandes ventajas frente a los métodos tradicionales que podrían resumirse en:

1) Se evita el uso de productos abrasivos que deterioran la superficie.

2) Debido a la reducción de los protones, se produce un desprendimiento de hidrógeno que es capaz de limpiar la superficie del objeto (no hay por tanto que limpiar previamente las piezas).

3) Se produce un gran ahorro de tiempo en la restauración: por estos métodos, la limpieza de una moneda se realiza en cuestión de horas y no en días según los métodos tradicionales.

4) El procedimiento puede automatizarse con facilidad. Pueden llegar a tratarse muchas piezas simultáneamente mediante la utilización de cátodos diseñados a tal efecto.

5) El procedimiento es barato y no requiere de manos expertas para ponerlo en práctica ya que la pieza siempre está protegida por la propia corriente, al ser cátodo.

RESULTADOS

Con estos métodos han sido tratadas hasta ahora pequeñas piezas, fundamentalmente monedas, broches y puntas de flecha, con resultados excelentes. Así las fotografías muestran el resultado del tratamiento en monedas de la época romana y alguna contemporánea.

Por último cabe resaltar que en el caso de que las piezas presenten algún tipo de fractura, no conviene emplear grandes intensidades de corriente, ya que debido a la aparición de un gran burbujeo de hidrógeno, en algunos casos se podría llegar a la rotura de la pieza.

AGRADECIMIENTOS

Uno de nosotros (V. M. L.), agradece a la Excm. Diputación Provincial de Alicante la ayuda concedida para la realización de un estudio sobre este tema.

T. E. G. agradece asimismo, a la Dirección Gral. de Política Científica la concesión de una beca para la realización de su tesis sobre este tema.

Por otra parte, agradecemos al Dpto. de Arqueología de la Facultad de Filosofía y Letras de la Universidad de Alicante toda la ayuda y apoyo que nos ha proporcionado en la realización de este estudio. En particular al Catedrático Dr. Lorenzo Abad Casal por sus inestimables consejos.

Por último, nuestro agradecimiento, al Museo Arqueológico de Santa Pola, y en especial a su Directora Dña. María José Sánchez, por el material que nos ha facilitado.

BIBLIOGRAFÍA

- A. ALDAZ, T. ESPAÑA, V. MONTIEL, M. LÓPEZ-SEGURA. «A simple tool for the electrolytic restoration of archaeological metallic objects with localized corrosion». *Studies in Conservation* (en prensa).
- ANGELUCCI, S: «Pitting corrosion in Cu and alloys: comparative treatment tests», *Studies in Conservation*, 23, 147-156.
- BIRCHENALL, C. E. 1977: «Principles of gaseous reduction of corrosion products», *NBS special publication*, N.º 479, 39-57.
- COSTA, J. M. 1981: *Fundamentos de electródica*. Madrid.
- EVANS, U. R. 1960: *The corrosion and oxidation of metals*. E. Arnold (pub). London.
- 1968: *First supplementary volume*. London.
- 1975: *Second supplementary volume*. London.
- FLEICHSMANN, I. R. H. 1983: «The synergetic effect of benzylamine on the corrosion inhibition of Cu by benzotriazole», *Electrochimica Acta*, 28 (10), 1325-1333.
- GENIN, G. 1977: «Corrosion, nettoyage et protection des structures artistiques», *Revue de la Société Royale Belge de Ingenierie Industriale*, 2, 72-77.
- MCCRORY-JOY, C. 1982: «Modification of electrochemical behaviour of Cu by azole compounds», *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 136, 105-118.
- WERNER, A. E. 1973: «Use of petroleum-based products in conservation of works of art and antiquities», *Petrolieo e ambiente*, 137-143.