

## 3. Métodos de limpieza

La limpieza conlleva la eliminación de los productos de corrosión externos. Esta eliminación es irreversible, por lo tanto, una mala limpieza provocará una pérdida de irremediable de información.

Según Bertholon y Relier, “el objetivo de toda limpieza es llegar a un buen resultado con precisión, pero esto no es patrimonio de una técnica en particular”. Es decir, las técnicas de limpieza se aplican atendiendo al estado de conservación de cada objeto en particular, complementándose si fuera necesario.

### 3.1 Limpieza Mecánica

En algunas circunstancias es necesario una limpieza mecánica para eliminar las incrustaciones o los productos de corrosión externos. Estos son los casos (Bertholon y Relier, 1990: 26):

- a) Los depósitos están poco adheridos
- b) La capa de productos de corrosión es porosa
- c) En el caso de objetos compuestos (metal y cristales, esmaltes o piedras).

Las técnicas de limpieza mecánica son por picado, por vibración y por abrasión. Su elección dependerá de los productos de corrosión, de la localización de la superficie original y del tamaño del objeto.

La **limpieza por picado** se realiza mediante una hoja de bisturí o una aguja. Por medio de una presión

controlada, ejercida perpendicularmente a la superficie del metal, se separan los productos de corrosión por capas. Se suele usar para capas de poco espesor y piezas pequeñas. Habrá que tener extrema precaución con la presión ejercida, porque podrían desprenderse, a su vez, pequeños fragmentos de superficie original.

La **limpieza por vibración** permite desbaratar los productos de corrosión. Como las vibraciones de transmiten al objeto, se restringe su uso excluyendo a las piezas demasiado frágiles o con agrietamientos. Se puede utilizar el buril de grabador para eliminar costras muy densas.

Las ondas ultrasónicas (frecuencia entre 10 y 50 KHZ) han sido utilizadas, primeramente, por la industria, ya como método de comprobación, ya como

sistema de limpieza. Los ultrasonidos se propagan por el aire a una velocidad de 340 m/s, y en el agua a 1.440 m/s. Este dato es relevante en el método de limpieza pues las piezas se incluyen en un medio acuoso, ya sea una solución detergente o disolución química. Este vehículo líquido experimenta el fenómeno de cavilación, esto es, la desintegración de dicho líquido en millones de microburbujas, que chocan contra el objeto tratado, estallando. De esta manera arranca y arrastra las partículas extrañas de la superficie a tratar (Escudero Remírez, 1991: 165).

El microtorno de dentista se utiliza a menudo como instrumental para la **limpieza por abrasión**. La velocidad de rotación, la dureza y finura de las fresas

(de caucho, corindón, diamante...), dependerán de la dureza y espesor de las capas a eliminar.

### **3.2 Limpieza química**

En la limpieza química se emplea un reactivo selectivo que permite disolver o modificar los productos de corrosión externos sin dañar los estratos internos. La limpieza química se aplicará en los siguientes casos (Bertholon y Relier, 1990: 29):

- a) La superficie original se encuentra cubierta de depósitos
- b) Las capas de corrosión son densas y gruesas y es necesario reblandecerlas antes de proceder a la limpieza mecánica.

Se utilizan diferentes reactivos para la limpieza química (ácidos, bases, sales, etc.) dependiendo de los productos que queramos eliminar. Toda solución se hará con agua desionizada o desmineralizada. El desengrase o la adición de un tensoactivo, favorecerá la humectación. El aumento de la temperatura mejora la penetración de los reactivos. El aclarado se realiza con agua desionizada fría. Por último, todo proceso que requiera una humectación, termina con un secado completo.



F. 22: Pieza procedente de la colección Llamazares. Museo de Ronda. Limpieza de depósitos calcáreos. Se observa cómo las concreciones se ablandan y se desprenden.

## Eliminación de depósitos calcáreos

Los bronce están a veces cubiertos de concreciones calcáreas. Primeramente, se puede hacer una limpieza mecánica con torno de dentista, utilizando fresas de caucho y esmeril, bisturí y lápiz de fibra de vidrio. La impregnación de la pieza con una solución acuosa al 5% de **hexametáfosfato de sodio** (\*), disgrega los depósitos de sales de calcio y magnesio, combinándose para formar sales solubles (ver figura 22). Pueden emplearse soluciones más fuertes hasta de una concentración del 15%. El aumento de la concentración y la temperatura, aceleran el proceso, no sin riesgo para la pátina (Plenderleith, 1967: 283).

En ciertas ocasiones las piezas de cobre presentaban una superficie con una textura granulosa, de color rosa, correspondiente a la apariencia del metal nuevo, sin nada de pátina. Este aspecto indica que el metal ha sufrido un proceso de deterioro conocido como corrosión seca, la cual se produce cuando el metal se somete a la acción directa de ácidos. Es muy factible que, al momento de su excavación, estas piezas se encontraran cubiertas por una masa de productos de corrosión verdes, mezclados con restos de tierra. En ciertos casos, los detalles del relieve superficial de un objeto se encuentran completamente mineralizados y se conservan como una capa de tenorita (óxidos) que es relativamente estable. Mediante un adecuado proceso de limpieza es posible realizar la remoción sucesiva de cada uno de estos

estratos hasta descubrir los detalles de la superficie del objeto, conservando una agradable pátina.

Dentro de los reactivos utilizados para la limpieza de cobre, el **ácido cítrico** (\*) está clasificado como un limpiador decapante; esto significa que una solución de ácido cítrico es capaz de eliminar todas las capas de productos de corrosión, incluyendo aquellas que se consideran pátinas. Al entrar en contacto con un objeto de cobre corroído, el ácido cítrico comenzará a disolver los productos de corrosión más superficiales. Dado que las capas de corrosión rara vez tienen un grosor uniforme, después de un tiempo de inmersión en el ácido, en algunos puntos quedará expuesto el metal sano; mientras que en otras zonas aun existirán estratos de corrosión de grosor variable. Una vez

despojado de las capas de corrosión que lo cubrían, el metal sano entra en contacto con el ácido cítrico, que es capaz de disolverlo; de esta manera se provoca un ataque químico directo, con la consecuente pérdida de material original y deterioro formal de la superficie del objeto.

Utilizadas de manera prudente, las soluciones de ácido cítrico son un método rápido y eficiente para la eliminación de concreciones de productos de corrosión. Por lo general, estas soluciones se emplean de manera local, sobre las capas más gruesas de corrosión. En piezas que presentan concreciones gruesas y homogéneas de productos de corrosión, es posible realizar una limpieza por inmersión en ácido cítrico; asegurando previamente, mediante

radiografías o catas de limpieza, que el objeto posee suficiente núcleo metálico sano.

Siempre que se usen soluciones de ácido cítrico, es necesario controlar la concentración de la solución y el tiempo que el objeto permanece en inmersión. A concentraciones superiores al 5% el ácido cítrico suele ser peligroso; lo mismo sucede con tiempos de inmersión que rebasan los 20 minutos. En objetos muy corroídos o que presentan capas muy delgadas de corrosión, estas condiciones son suficientes para provocar deterioro.

### **Decloruración**

Es necesario someter a las piezas a pruebas preliminares de limpieza. En ocasiones, la dureza de

los productos de corrosión dificulta una limpieza mecánica en seco. El primer paso a seguir es una determinación cualitativa de la presencia de cloruros en la pieza. Para ello los metales se sumergen durante tres horas en agua destilada para que los cloruros se disuelvan parcialmente y, posteriormente, se efectúa una reacción a la gota con nitrato de plata para identificar los cloruros presentes en el agua. La reacción con nitrato de plata precipita un depósito blanquecino, cuya mayor o menor presencia hace pensar en la cantidad de cloruros presentes.

Como sabemos, la presencia de cloruros revela un problema grave desde el punto de vista de la conservación. El cloruro cuproso (nantokita) no se puede eliminar con un simple lavado con agua. No

sólo es poco soluble, sino que es inaccesible por localizarse en capas profundas de la corrosión y no en superficie, aunque se pueden aplicar métodos químicos para transformar el cloruro insoluble en sales solubles que pueden eliminarse por lavado (Plenderleith, 1967: 267).

La extracción de cloruros de cobre, puede efectuarse por inmersión en una solución de **sesquicarbonato de sodio** (\*) a concentraciones que varían del 1% al 5%, que favorece la disociación de los cloruros gracias a su pH básico (Bertholon y Relier, 1990: 215). Esta operación no destruye la pátina y extrae gradualmente los cloruros en forma de sales que pueden ser dispersadas y eliminadas, renovando frecuentemente la solución.

Esta operación, incluyendo el lavado con agua destilada, necesita, a veces, duraciones largas. Después de un tratamiento así, aún quedan muchos cloruros inaccesibles, pero parece que el sesquicarbonato de sodio da origen a un carbonato básico de cobre, que llena los poros de las incrustaciones y aísla así los



F. 23: Piezas procedentes de la colección Llamazares. Museo de Ronda. Proceso de decloruración por inmersión.



residuos de cloruro de la humedad atmosférica (Plenderleith, 1967: 272).

Pueden emplearse otros baños como soluciones acuosas de **ácido cítrico** al 5% con tiurea al 5% ó **acetonitrilo** al 50%.

Para la eliminación de cloruros también se puede aplicar el **método de Rosenberg**: en el foco de corrosión activa se deposita una pasta de 80 partes de agua desmineralizada, 1 parte de agar-agar (\*) y 6 partes de glicerina que se ha mezclado y calentado a 100° C. Se pone con pincel y encima el papel de aluminio en contacto con el objeto. Se forma una pila entre el objeto y el aluminio que lleva la reducción de los cloruros de cobre y la disolución del aluminio. El tratamiento se repite hasta que el aluminio ya no se

disuelva. El final del tratamiento se determina por un test de corrosión activa (Bertholon y Relier, 1990: 216). Deja restos un poco amarillentos alrededor de donde se ha aplicado, pero es de los tratamientos que menos altera las pátinas.

El **test de corrosión activa** consiste en introducir la pieza en una cámara de humedad (ver figura 24), de forma que esté sometida a una humectación ambiental aproximadamente del 80% HR al menos 24/48 horas. Una vez transcurridas, se podrá verificar la existencia de cloruros por su color característico (verde claro brillante).



F. 24: Piezas procedentes de la colección Llamazares. Museo de Ronda. Estas piezas van a ser sometidas a la cámara de humedad. Transcurridas 24-48 H., se podrá observar los focos de cloruros activos.

### 3.3 Limpieza electrolítica

La limpieza electrolítica se puede efectuar en objetos en los que no existen indicios de la superficie original y que poseen núcleo metálico.

Se conecta el objeto al polo negativo del generador y a continuación se sumerge en el electrólito y se rodea por una rejilla de acero inoxidable, que es conectada al polo positivo del generador. El ánodo también puede consistir en dos barras de pasta de grafito. El electrólito es, normalmente, una solución de hidróxido sódico al 1% o de sulfato sódico ( $\text{SO}_4\text{Na}_2$ ).

La densidad de corriente puede ir desde 50  $\text{mA}/\text{dm}^2$  hasta  $1\text{A}/\text{dm}^2$ , y el tiempo de electrólisis, de 2-48 horas, dependiendo del estado de la pieza (España y Otros, 1985: 188).

Stambolov (Stambolov, 1985: 53), advierte que en el proceso de reducción electrolítica se depositan partículas oscuras en grietas y huecos. Este efecto secundario no se puede prevenir y sólo admite ser cepillado para su eliminación. La limpieza electrolítica no será aconsejada para objetos con una superficie rugosa pues será muy difícil eliminar por cepillado las manchas producidas en el proceso.

Este método produce resultados satisfactorios en piezas de tamaño reducido y forma regular (monedas, puntas de flecha, etc.).

### **3.4 Estabilización**

La estabilización del cobre y sus aleaciones se puede conseguir por la extracción de cloruros, anteriormente descrita. No obstante, esta decloruración no es a veces posible, principalmente por la poca accesibilidad de los mismos. Para detener el proceso de corrosión hay que aislarlo del medio que lo rodea (Bertholon y Relier, 1990: 218).

En definitiva, todo tratamiento de estabilización debe permitir la extracción o el aislamiento de los cloruros activos preservando la integridad de las capas de corrosión que mantienen la superficie original. Este aislamiento se consigue por una transformación parcial de los cloruros en una capa de

compuestos estables que actúan como barrera (Stambolov, 1985: 219).

En el caso de una corrosión activa localizada en algunos cráteres, se puede emplear el **método de óxido de plata** ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) o **método Organ**. Después de la limpieza mecánica de los cráteres, se procede a depositar en cada uno de ellos el óxido de plata con la punta de un pincel impregnado en alcohol. Se coloca la pieza en la cámara de humedad durante un día. De esta manera, los cloruros cuprosos se transforman en cloruros de plata, que son químicamente estables y no se descomponen bajo la acción de la humedad (Stambolov, 1985: 108). El tratamiento se repite hasta que el test de cloruros sea negativo.

El **método B 70** tiene por objeto provocar la formación de una capa de carbonato de cobre en la superficie de los cloruros cuprosos. Se sumerge el objeto, aproximadamente durante una hora, en una solución de amoníaco al 10% en metanol. Este baño elimina la atacamita y disuelve los cloruros cuprosos accesibles. Luego se sumerge igualmente durante una hora en una solución de agua oxigenada (de 36 volúmenes) al 10% un volumen de metanol. De esta manera, se forma un hidróxido de cobre que en contacto con el gas carbónico del aire se transforma en carbonato. Se repite el tratamiento hasta que el test de corrosión activa sea negativo (Bertholon y Relier, 1990: 217).

Un inhibidor es una sustancia que reduce la tasa de corrosión al disminuir la tendencia del metal a reaccionar con un medio potencialmente corrosivo.

Los inhibidores pueden actuar del siguiente modo (Royuela y González, 1984: 560):

- a) Adsorción de una película delgada sobre la superficie del metal.
- b) Formación de una capa pasivante (\*).
- c) Formación por conversión de una capa de productos de corrosión apreciables a simple vista.
- d) Modificación de las características corrosivas del medio por la formación de precipitados protectores que lo separan del metal, o bien eliminando o desactivando el constituyente corrosivo del mismo.

Los inhibidores se pueden usar en disolución, con o sin agentes tensoactivos, durante un almacenamiento temporal antes del tratamiento o durante una limpieza química. Además de los baños y en soluciones, también pueden ser utilizados en fase de vapor, que no se aplican sobre el objeto, sino que se difunden en la atmósfera del almacenamiento a partir de papeles o textiles impregnados (North, 1987: 237).

El uso del Benzotriazol (\*) (BTA) para la estabilización de la enfermedad del bronce fue propuesto por primera vez por Madsen (Madsen, 1967: 163-167). Este método prometía, inicialmente, ser el más simple y satisfactorio tratamiento. En su artículo, Madsen, recomendaba la impregnación de las

piezas bajo vacío con una solución del 3% (en peso) de BTA en etanol. Posteriormente, Greene (Greene, 1975) llevó a cabo algunas experiencias sobre métodos de aplicación del BTA. Sus prácticas sugirieron que para los bronce corroídos, un baño en una solución al 1% en agua, sin vacío, era tan efectivo como el uso de la solución propuesta por Madsen, esto es, BTA al 3% en etanol bajo vacío.

La acción inhibidora de la corrosión del Benzotriazol en las aleaciones de cobre, se basa principalmente en la formación de una capa inerte y estable en la superficie del cobre y de sus productos de corrosión que los aísla de la humedad atmosférica y del oxígeno.

### **3.5 Protección**

La protección de un objeto metálico consiste en aislar el metal de su entorno gracias a una película, bien por reacción del metal con un inhibidor o bien con resina o cera.

El desengrase y secado del objeto es una operación esencial antes de proceder a la protección de la pieza. Si quedara algún resto de humedad bajo esta película, crearía un microclima donde la corrosión subsistiría. Este secado puede obtenerse por varios procedimientos (Bertholon y Relier, 1990: 217):

- a) En estufa con ventilación a 105 °C o bajo lámparas de infrarrojos.
- b) Por inmersión en un disolvente, alcohol, por ejemplo.

c) Deshidratación por medio de un agente secador (gel de sílice) (\*)

El proceso de secado en estufa requiere que el aumento o el descenso de la temperatura sean progresivos, con el fin de no debilitar al objeto.

Han sido propuestos numerosos métodos de protección, como la aplicación de una película a base de resinas o ceras. Las resinas reversibles usadas son principalmente acrílicas y en solución, como **Synocril®** (\*) o el **Incralac®** (\*) que contienen Benzotriazol (Bertholon y Relier, 1990: 220). Se ha usado también el **Paraloid B 44®** (resina acrílica a base de Metil-metacrilato, soluble en cetonas, ésteres e hidrocarburos aromáticos) o el **B 72** (a base de Etil-metacrilato, también utilizado para consolidaciones).

Las ceras utilizadas son de origen mineral (ceras microcristalinas). Se emplean, bien en estado líquido a 100-120 °C, o bien en soluciones al 10% en “white spirit” (Bertholon y Relier, 1990: 220).

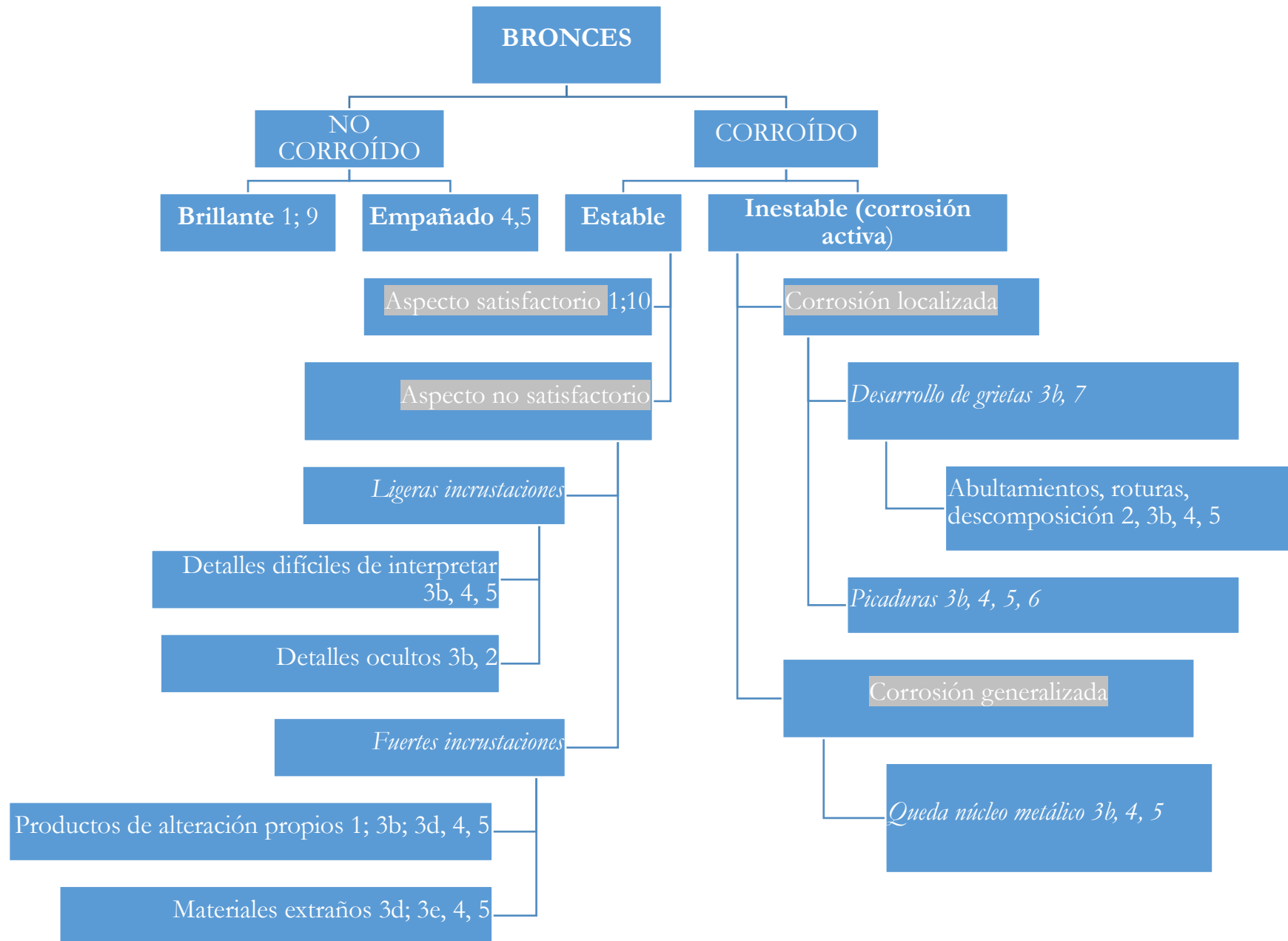
La cera **Reswax WH®**, es una mezcla de ceras naturales microcristalinas y polietilénicas, soluble en aguarrás mineral. Esta cera en solución con Benzotriazol y aguarrás mineral en combinación con **Incral 44®** (nueva denominación de Incralac®), permite obtener una acción protectora más eficaz y duradera. La cera microcristalina **Cosmolloid 80®** es soluble en hidrocarburos aromáticos y también usada como protector.

Stambolov (Stambolov, 1985: 121), aclara que el uso del Incralac® sobre piezas al exterior puede

agrietarse y ser insoluble. Esto se explica, prosigue Stambolov, por el coeficiente de expansión térmica del barniz protector, que es cinco veces superior que en las aleaciones de cobre. Además, las radiaciones ultravioletas contribuirían a volverlo quebradizo e insoluble.

Diagrama 2. Posibles estados de conservación de los bronce. El código alfanumérico tiene su correspondencia en los tratamientos descritos en la página siguiente. Este protocolo es orientativo y vendrá después de un exhaustivo estudio de cada pieza en particular.





1. Ningún tratamiento.
2. Microtorno de dentista
3. Disolventes:
  - a) Ácido cítrico 5%
  - b) Sesquicarbonato de sodio 5%
  - c) Ácido fórmico 30%
  - d) Hexametafosfato de sodio 5%
  - e) Hexametafosfato de sodio 15%
4. Lavado con agua destilada. Método de extracción de cloruros solubles.
5. Secado. En estufa o con disolventes.
6. Óxido de plata (método Organ)
7. Inhibición. Benzotriazol 1% en agua.
8. Consolidación: Nitrocelulosa
9. Tratamiento de protección:
  - a) Resinas (**Synocril®** o **Incralac®**)
  - b) Ceras microcristalinas
10. Almacenaje o exposición.

