

UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE BELLAS ARTES

DEPARTAMENTO DE PINTURA

METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CONSERVACIÓN DE OBJETOS



ARQUEOLÓGICOS DE HIERRO:

**Estudio cuantitativo y comparado de la estabilización de ocho objetos del
yacimiento medieval de Medina Elvira (Granada)**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

JOSÉ MARÍA ALONSO GARCÍA

Directores:

Dr. VICTOR MEDINA FLOREZ

Dra. ENCARNACIÓN MOTOS GUIRAO

GRANADA 1995

Editor: Editorial de la Universidad de Granada
Autor: José María Alonso García
D.L.: En trámite
ISBN: En trámite

"Solamente una pequeña fracción de nuestra historia está consignada en la literatura y la literatura está sujeta a los errores de interpretación humanos. Sólo los especímenes materiales de la historia natural y humana son indiscutibles, ya que son la materia prima de la historia, los hechos innegables, la verdad sobre el pasado. La conservación es el medio a través del cual los preservamos. Es un acto de fe en el futuro."

Philip R. Ward. "MUSEUM", Vol.XXXIV, n°1 (1982)

A mi hijo

Agradezco a todas a aquellas personas, que en mayor o en menor medida, han contribuido a la realización de esta tesis.

INDICE DE MATERIAS

1	TÉCNICAS DE ELABORACIÓN DEL HIERRO	7
1.1	EL ACERO	7
1.2	EVOLUCIÓN HISTÓRICA	9
1.3	TÉCNICAS DE FORJADO.....	12
2	CAUSAS DE ALTERACIÓN DEL HIERRO	15
2.1	CORROSIÓN	15
2.1.1	Influencia de la composición del hierro.....	16
2.1.2	Influencia del entorno	17
2.2	TIPOS DE CORROSION	17
2.2.1	Corrosión química.....	18
2.2.2	Corrosión electroquímica	18
2.3	TEORÍA BÁSICA DEL MECANISMO DE LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA	19
2.3.1	Reacción anódica	21
2.3.2	Reacción catódica	21
2.3.3	Consideraciones cinéticas: El equilibrio.....	22
2.4	MORFOLOGÍA DE LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA.....	23
2.5	AMBIENTES DE CORROSIÓN	25
2.5.1	Corrosión atmosférica.....	25
2.5.2	Corrosión submarina.....	27
2.5.3	Corrosión biológica.....	28
2.5.4	Corrosión terrestre.....	29
2.6	CORROSIÓN ACTIVA.....	30
2.7	ALTERACIONES POST-EXCAVACIÓN.....	33

3	PRODUCTOS DE CORROSIÓN.....	37
3.1	CLORUROS DE HIERRO.....	38
3.1.1	Cloruro férrico.....	39
3.1.2	Cloruro ferroso.....	39
3.1.3	Beta-oxihidróxido férrico (Akaganeita).....	39
3.1.4	Alfa-oxihidróxido férrico (Goetita).....	41
3.1.5	Gamma-oxihidróxido férrico (Lepidocrocita).....	41
3.1.6	Oxido verde.....	41
3.1.7	Oxicloruro férrico.....	42
3.1.8	Cloruro sódico.....	42
3.1.9	Carbonato cálcico.....	43
3.2	PATINA.....	43
3.3	OBSERVACIONES.....	44
4	TRATAMIENTOS DE CONSERVACION.....	47
4.1	ACONDICIONAMIENTO "IN SITU".....	47
4.2	TRATAMIENTOS DE ESTABILIZACIÓN.....	48
4.2.1	Lavado intensivo con agua.....	50
4.2.2	Sesquicarbonato sódico.....	52
4.2.3	Reducción alcalina con sulfito sódico.....	53
4.2.4	Hidróxido de litio.....	56
4.2.5	Aminas.....	57
4.2.6	Amoniac liquido.....	58
4.2.7	Métodos electrolíticos.....	59
4.2.8	Reducción térmica.....	61
4.2.9	Plasma de hidrógeno.....	62
4.2.10	Inhibidores químicos.....	63
4.2.11	Consideraciones generales.....	65
4.3	OPTIMIZACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS DE ESTABILIZACIÓN.....	66
4.3.1	Factores de optimización.....	68
4.3.2	Finalización del tratamiento.....	73

5	EL YACIMIENTO DE MEDINA ELVIRA.....	76
5.1	UBICACIÓN Y CRONOLOGÍA.....	76
5.2	ESTUDIO DE MATERIALES.....	78
5.2.1	Estado de conservación.....	78
5.2.2	Tipología.....	80
5.3	TRATAMIENTO GENERAL.....	89
5.3.1	Limpieza.....	89
5.3.2	Estabilización.....	90
5.3.3	Secado y desengrasado.....	90
5.3.4	Inhibidor de corrosión.....	90
5.3.5	Embalaje y acondicionamiento.....	90
6	ESTABILIZACION.....	93
6.1	MÉTODOS DE ANÁLISIS CUANTITATIVO DE CLORUROS.....	93
6.1.1	Preparación de las muestras.....	94
6.1.2	Valoración Mohr.....	95
6.1.3	Valoración Volhard.....	96
6.1.4	Potenciometrias.....	97
6.1.5	Valoraciones con determinación potenciometrica del punto final.....	98
6.1.6	Análisis conductimetrico o clorodimetrico.....	99
6.2	PUESTA A PUNTO DEL MÉTODO DE ANÁLISIS.....	100
6.2.1	Material y reactivos.....	100
6.3	ENSAYOS Y ANÁLISIS PREVIOS.....	101
6.3.1	Eliminación de iones contaminantes.....	104
6.3.2	Ensayos de representación gráfica.....	106
6.3.3	Márgenes de error.....	110
6.3.4	Primeros resultados.....	111
6.4	METODOLOGÍA DE LA ESTABILIZACIÓN EN NAOH 2% A TEMPERATURA AMBIENTE.....	112
6.4.1	Resultado del análisis de las muestras.....	112

6.5 ESTABILIZACIÓN EN NaOH CON VARIACIONES DE TEMPERATURA.	115
6.6 ESTABILIZACIÓN EN NaOH CON ADICIÓN DE AGENTES TENSOACTIVOS	115
6.7 ESTABILIZACIÓN EN NaOH CON BAÑOS DE ULTRASONIDOS.....	116
7 DATOS EXPERIMENTALES	119
8 CONCLUSIONES	202
9 DOCUMENTACION GRAFICA	205
10 BIBLIOGRAFÍA	210
11 INDICE GENERAL	224

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Este trabajo pretende contribuir al desarrollo de la investigación en el campo de la Restauración Arqueológica. Especialidad que, según pensamos, aún está distante de ser reconocida en su justa medida en un país, y una región, que posee uno de los mayores patrimonios arqueológicos de la humanidad.

En un campo tan amplio hemos desarrollado nuestro estudio sobre uno de los materiales arqueológicos que precisan de mayor necesidad de tratamiento: el hierro. Este material, si exceptuamos el escaso material orgánico, es el que mayor grado de alteración sufre durante su etapa de enterramiento y, sobre todo, durante la extracción en el momento de la excavación arqueológica.

Pensamos que este tipo de material ha estado relegado injustamente a un segundo término de importancia comparado con otros metales como oro, plata o aleaciones de bronce, que de forma natural poseen mejores propiedades de conservación y que han servido de materia prima en la elaboración de objetos de ornamento y distinción. No obstante creemos que los instrumentos y armas elaborados con hierro proporcionan una información importante que nos acerca más a la vida cotidiana de nuestros antepasados.

Un dato más que ratifica este trato diferente dado a la conservación de los metales es el de que existe una bibliografía relativamente amplia que hace referencia al proceso de corrosión del cobre o bronce por efecto de la acción corrosiva de los iones cloruros (incluso con denominación propia "enfermedad del bronce") pero, pese a ser estos iones igualmente dañinos para el hierro, las referencias bibliográficas con relación al hierro son mucho más escasas.

Es una realidad la existencia de un gran desarrollo en la investigación de los procesos de corrosión del acero industrial, pero los objetivos y tratamientos que son resultado de esta investigación no siempre son aplicables directamente al material arqueológico. Existen características, tales como la necesidad de conservación de la pátina, que en muchas ocasiones hacen inviables la aplicación de estos tratamientos, pues son incapaces de diferenciar entre pátina y producto de corrosión. Por otro lado, los objetivos de conservación de la maquinaria industrial no suelen superar más allá de unas pocas decenas de años, opuestos por completo de los objetivos de conservación del material arqueológico.

Con objeto de no dispersar el trabajo de investigación hemos empezado por delimitar nuestro estudio a los tratamientos de estabilización, es decir, a los métodos de eliminación o

aislamiento de los iones cloruro, principales causantes de la reactivación de los procesos de corrosión. Tratamientos que no tienen un efecto visible inmediato como el que pueda tener un tratamiento de limpieza o reconstrucción, pero que a largo plazo, son los tratamientos básicos en la conservación del metal.

Definiendo más el trabajo, dentro de la amplia variedad existente en tratamientos de estabilización, hemos centrado nuestro esfuerzo en la optimización y comparación objetiva de uno de los tratamientos más utilizados: La estabilización por lavado intencivo en solución de hidróxido sódico en agua. Este es un tratamiento que requiere un mínimo equipo técnico, pero esto no implica un menor interés, ni una menor complejidad, frente a otros métodos que necesitan un equipo más especializado. Además, de esta forma, pretendemos que nuestro trabajo de investigación sea más accesible entre los restauradores de arqueología, y más realista con los medios de que disponen los laboratorios de nuestros museos y departamentos universitarios.

En el campo de la restauración, son relativamente frecuentes las referencias a la aplicación de tratamientos específicos sobre materiales también específicos. De estas actuaciones puntuales, pese a su importancia, es difícil obtener conclusiones válidas que ayuden a elegir uno u otro tratamiento. Por otra parte, cada objeto a tratar presenta unas características específicas que lo diferencia de todos los demás y que, en sí mismo, puede obligar a elegir entre un determinado tratamiento. No obstante, pensamos que la mayor parte de los trabajos de investigación en restauración deben de ir encaminados a la comparación objetiva de tratamientos.

Sin embargo, a la hora de llevar a la práctica este objetivo chocamos con un obstáculo que es una característica que se repite siempre en los trabajos de investigación en restauración, nos referimos a encontrar material de estudio que sea representativo. Este material diverso debe ser lo más parecido posible entre sí. Ha de ser material de parecida composición química, haber tenido la misma técnica de elaboración, proceder del mismo yacimiento arqueológico y tener un grado de alteración semejante. No es fácil reunir todos estos requisitos, y en ocasiones se elige material simulado, pero los resultados experimentales no dejan de ser una aproximación. Existen técnicas industriales actuales de envejecimiento rápido de metales, pero no son aplicables en el campo de la investigación en restauración por la razón de que los productos de corrosión "envejecen" con el tiempo, cambiando sus características físico-químicas, de tal forma que es imposible imitar un envejecimiento de cientos o miles de años.

Por último, para la realización de la parte experimental del trabajo de investigación hemos aplicado nuestro trabajo sobre material de hierro acerado, elaborado mediante la técnica de forja y procedentes de yacimientos arqueológicos terrestres. Materiales menos estudiados que los hierros arqueológicos elaborados por fundición y de procedencia submarina. Concretamente hemos elegido ocho significativos útiles de hierro del importante yacimiento medieval de Medina Elvira (Atarfe, Granada) procedentes de los fondos del Museo Arqueológico de Granada y que fueron extraídos durante las excavaciones realizadas a finales del siglo pasado por el prestigioso historiador D. Manuel Gómez Moreno.

OBJETIVOS

Objetivo general:

Contribuir al desarrollo y perfeccionamiento de una metodología de actuación en objetos de hierro de procedencia arqueológica, mediante la revisión y aplicación de las técnicas de conservación más utilizadas.

Objetivos específicos:

- 1) Contrastar la aplicación de las leyes de difusión de cloruros en hierros de origen terrestre como posible método objetivo de seguimiento y comparación de la eficacia de un tratamiento de estabilización.
- 2) Comprobar la eficacia del método de estabilización por lavado intensivo en solución acuosa de hidróxido sódico. Se emplearán los siguientes factores de optimización:
 - empleo de agentes tensoactivos,
 - inmersión en baño de ultrasonidos,
 - aplicación de variaciones periódicas de temperatura.

DESARROLLO

El trabajo consta de dos partes diferenciadas. La primera parte del trabajo hace referencia a todos aquellos aspectos que influyen en el estado final de conservación de un objeto de hierro. En primer lugar veremos las técnicas de elaboración del hierro, pues afectan de forma determinante en su conservación. La corrosión no actúa por igual sobre un hierro elaborado por forja que sobre otro elaborado por fundición.

A continuación se detallan los procesos de corrosión que tienen lugar durante el enterramiento y posterior etapa de extracción. Durante la extracción se romperá el débil equilibrio mantenido por la pieza con su entorno y surgen nuevos procesos de alteración que influirán decisivamente en la conservación del objeto de hierro.

En el capítulo siguiente se describen los distintos productos de corrosión que se forman como resultado de los procesos de alteración. De forma especial se detallan los productos de corrosión que contienen cloruros debido a que desempeñan un papel decisivo durante los procesos de alteración. De hecho, determinan la estabilidad del objeto de hierro.

Para terminar esta primera parte del trabajo se dedica un capítulo a analizar los tratamientos de estabilización más utilizados en la conservación de objetos de hierro. Al final del capítulo se realiza una valoración de las ventajas e inconvenientes de los tratamientos revisados.

La segunda parte es eminentemente práctica y trata sobre la aplicación del tratamiento de estabilización por lavado intensivo sobre ocho piezas de hierro de Medina Elvira (Granada). Esta parte se inicia con una referencia histórica de los materiales tratados, haciendo mención a la ubicación y cronología del yacimiento arqueológico y a la descripción de las ocho piezas incluyendo su tipología y posibles paralelismos.

En este mismo capítulo se detalla todo lo referente al estado de conservación de las piezas y al tratamiento general aplicado. Consiste en el informe de los tratamientos aplicados, desde el de limpieza hasta el embalaje final, dejando el proceso de estabilización para un capítulo aparte.

En el capítulo de estabilización, se trata con detalle todo lo necesario para cuantificar el proceso de eliminación de cloruros y comparar la eficacia de algunos factores de optimización. Se revisan los métodos de análisis cuantitativos de cloruros más utilizados y, después de realizar la puesta a punto del método más adecuado, se realizan los primeros ensayos.

Por último, se recogen los datos experimentales de la estabilización de las piezas de hierros. A partir de estos resultados, y tras las correspondientes representaciones gráficas, se extraen las conclusiones finales.

TÉCNICAS DE ELABORACIÓN

1 TÉCNICAS DE ELABORACIÓN DEL HIERRO

Las técnicas utilizadas en la elaboración de los objetos de hierro influyen directamente en su posterior forma de corrosión. Un hierro forjado presenta el mismo mecanismo de corrosión que un hierro fundido pero el resultado de esta corrosión es distinto en cada caso.

Teóricamente un hierro forjado en su composición es casi hierro puro y como tal debería de ser más resistente a la corrosión. En la práctica ocurre que durante la elaboración por forja la superposición de capas metálicas nunca es perfecta quedando pequeños espacios vacíos en el interior donde pueden iniciarse con posterioridad corrosión de tipo superficial.

Inicialmente, en un hierro de fundición, el proceso de corrosión ocurre a mayor velocidad que en un hierro forjado, pero con el paso del tiempo, se vuelve más resistente debido al efecto protector de la corrosión grafitica. Durante esta corrosión grafitica, que es de tipo intergranular, el producto de corrosión se cementa con el grano residual de ferrita y grafito, formando una barrera que ralentiza el proceso de corrosión.

De esta forma, vemos como, para comprender el inicio del proceso de corrosión de un hierro, es necesario empezar por revisar su composición y microestructura resultado de los distintos tratamientos térmicos descubiertos y aplicados durante la evolución histórica de la metalurgia.

1.1 EL ACERO

El hierro es un elemento químico que no se encuentra libre en estado metálico en la naturaleza. Cuando esta puro presenta un color gris plateado y es relativamente blando, por lo que no se le utiliza como tal para la elaboración de útiles sino que generalmente el hierro se mezcla con mínimas proporciones de carbono para formar aleaciones que reciben la denominación de acero.

Existen varias clases de aleaciones de hierro y carbono, dependiendo de la concentración de carbono y de la temperatura de formación (Terol, 1967). Cada una de ellas se caracteriza por tener una microestructura cristalina diferente que le proporciona propiedades diferentes (Stambolov, 1985). En general, se denomina acero a aquellos hierros con un porcentaje de carbono inferior al 2 %.

De mayor a menor temperatura, el hierro en presencia de carbono a la temperatura de 910°C presenta la microestructura de la forma de acero conocida como austenita. Por debajo de los 727°C la austenita se fracciona en dos componentes: ferrita o hierro puro y cementita que es carburo de hierro (Fe_3C). Esta alternancia de capas de ferrita y cementita da lugar a una microestructura conocida como perlita. La presencia de perlita en un objeto de hierro es prueba inequívoca de que ha sido acerado de forma intencionada (Maddin, Muhly, Wheller 1977).

Por su parte, de mayor a menor concentración de carbono, la martensita es una aleación sobresaturada de carbono e inestable a temperatura ambiente. Cuando disminuye la concentración de carbono y el hierro se calienta en presencia de monóxido de carbono hasta 225°C obtenemos la cementita que sí es estable.

Sin embargo, en la práctica, de la fusión de hierro y carbón no se obtiene directamente cementita. Al añadir carbón el punto de fusión del hierro se rebaja hasta alcanzar la temperatura de aproximadamente 1150°C y se forma austenita. Pero a partir de ahí las distintas técnicas de elaboración del hierro permiten obtener diferentes microestructuras de acero con sus respectivas cualidades físicas. Si el enfriamiento es rápido se puede llegar incluso a obtener microestructuras teóricamente inestables a temperatura ambiente.

Basándose en estas características, el temple consiste en el rápido enfriamiento de una pieza caliente del metal sumergiéndola en agua. Un hierro acerado que se enfríe simplemente agitándolo en el aire proporciona ya una microestructura de perlita más fina, pero si el enfriamiento es más rápido se obtiene un hierro con microestructura de martensita.

No toda la austenita se transforma a martensita, que es mucho más dura que la perlita aunque más quebradiza. Para reducir esta friabilidad inducida por el temple se utiliza la técnica del revenido. Este consiste en el recalentamiento del hierro pero nunca por encima de la temperatura de transformación de microestructura de 727°C. La temperatura exacta alcanzada y el tiempo que se mantenga determinarán la dureza y ductibilidad final del metal. Un enfriamiento lento da tiempo a la formación de martensita con una microestructura de grano mayor y con un mayor grado de dureza. De esta forma, conforme aumente la tenacidad y ductibilidad disminuye la dureza.

Durante estos tratamientos térmicos es determinante la velocidad tanto del calentamiento como del enfriamiento. De esta forma se evitan tensiones y se consigue un metal con mayor grado de cohesión y de mejor moldeabilidad. Esto se consigue mejorar con el denominado recocido que consiste en un calentamiento lento y uniforme durante un largo período de tiempo.

El hierro elaborado directamente a partir del mineral y del carbón contiene gran cantidad de una mezcla de compuestos de carbono, silicio (en forma de silicatos), fósforo, azufre y manganeso, que en su conjunto conforman la escoria y le confieren al hierro una baja resistencia a las tensiones y deformaciones haciéndolo inutilizable. Es necesario recalentar

hasta aproximadamente 700°C y trabajarlo mecánicamente para de esa forma eliminar las impurezas. Este proceso de depuración es al que denominamos forja.

Más recientemente se utilizan aleaciones de hierro y carbono en donde entran a formar parte también cantidades apreciables de manganeso, cromo, níquel entre otros metales. Así, por ejemplo, el denominado acero inoxidable presenta unos porcentajes de 70 a 90% de hierro, 12 a 20 % de cromo y 0,1 a 0,7 % de carbono.

1.2 EVOLUCIÓN HISTÓRICA

Mucho se ha estudiado acerca de los pueblos que ocuparon la Península Ibérica, dando lugar a muchas veces a variadas culturas. Aunque conocidas suficientemente, no se ha explicado en la mayoría de los casos el porque aparecen y florecen en ciertos enclaves geográficos y no en otros. La explicación puede estar en la minería y metalurgia; es posible que toda la Historia Antigua de la Península, desde el Calcolítico a la Edad Media pasando por los Pueblos del Mediterráneo Oriental y por Roma, esté basada en la existencia y el beneficio que obtenían de los metales.

En época ibérica se acrecentó el uso del hierro. Este metal aparece por primera vez en la turdetania hacia el año 700 a.C.. Las minas de hierro más afamadas en esta época parecen ser las de Bálbilis y Turiasso. El hierro ibérico era ya famoso en el S.III a.C. a juicio de Filón.

La Península Ibérica era un enclave privilegiado y en nuestro suelo se podían encontrar todos los metales conocidos, oro, plata, plomo, estaño, cobre y hierro. También se experimentaron todas las técnicas de producción, siendo lo más difícil de establecer, que técnica fue importada y desde donde. La dificultad estriba en que una determinada técnica pudo nacer en distintos sitios y épocas.

La arqueología y los primeros documentos escritos¹ (Calvo, Guilemany, 1981) recogen variada documentación sobre los grandes conocimientos metalúrgicos ya desde sus inicios (Martín, Ruiz 1980, 1981) y los sucesivos avances.

La tecnología de los metales empieza con la elaboración de objetos de bronce a la que después seguiría la del hierro. Probablemente el hierro se conocía ya durante la Edad del Bronce e incluso mucho antes pero, al igual que sucediera con el bronce, y tendría un carácter más ornamental que práctico (Olague-Feliu, 1982).

Con el inicio de la metalurgia probablemente se explotaran primero aquellos minerales que eran fácilmente reconocibles, como los del hierro, y que a su vez eran fácilmente

¹ Sófocles y Homero hacen referencias a las prácticas del temple y del recocido.

reducibles a metal. Por tanto, el mineral que seguramente se utilizó primero fue la hematites roja pese a tener menos contenido en hierro que la magnetita.

El hierro se obtendría a partir del óxido férrico extraído de las minas mediante un proceso de reducción utilizando carbón y altas temperaturas. Este proceso se realizaba en hornos primitivos en donde se introducía el combustible formando capas alternas de carbón y mineral de hierro. Iniciada la combustión, el carbono reaccionaba con el oxígeno formando monóxido de carbono, de gran poder reductor, que actuaría liberando al hierro del óxido férrico.

Así pues, la importancia del hierro en la prehistoria y en la antigüedad era tan importante que llegaba a determinar el asentamiento humano. Normalmente no existían grandes explotaciones sino que se trataba de pequeños depósitos (no lo que entendemos hoy en día por "menas de hierro"), en donde tan solo se buscaba el suministro del mineral de hierro suficiente para satisfacer las necesidades diarias de pequeños poblados.

La utilización del mineral de hierro no era solo para la elaboración de piezas metálicas sino que también se utilizaba como "escorificador", es decir, para favorecer la formación de escoria durante los procesos metalúrgicos y para la obtención de metales distintos al hierro como serían el cobre, plomo, etc.

La evolución de las técnicas metalúrgicas siguió un proceso lógico de menor a mayor complejidad que algunos autores dividieron en cuatro estadios: hierro calcolítico, hierro hallstático, hierro ibérico, hierro de La Tène.

En el primer estadio se utilizaría la hematites roja como escorificante durante el proceso de obtención del cobre, obteniéndose una escoria mayoritariamente ferrosa con nódulos de hierro libre.

El segundo estadio de hierro hallstático obtenido como derivado durante la obtención del cobre a partir de minerales de sulfuros de cobre (una vez agotadas las menas de óxido de cobre), que da como resultado cobre con restos sulfurosos y férreos, y unos desechos de "hierro vítreo", es decir, magnetita y wustita en matriz de fayalita, muy pastosos y fácil de conformar en caliente.

El tercer estadio es el hierro ibérico obtenido a partir del almagre (polvo de goetita y hematita aglomerado con arena blanca gruesa y suelta). Es un hierro con algo de cobre pero sin sulfuros, lo que lo diferencia del hierro hallstático.

Todos estos hierros eran poco forjables debido a la adición de cobre y otras impurezas, lo que se resolvía con un proceso de elaboración en dos etapas: una primera hasta la obtención de una masa magnética y vítrea (hierro vítreo), fácil de moldear en caliente, y una segunda etapa, en donde se introducía la pieza ya moldeada en un horno reductor para obtener la necesaria estructura metálica.

El cuarto estadio de hierro de La Tène presenta un hierro mucho más puro, sin restos de escoria, obtenido ya a partir de mineral de mina, con un porcentaje mínimo de manganeso (0.4%) que permitía templar y obtener aceros carburados.

Todos estos procesos se realizaban de una manera muy rudimentaria. Los primeros hornos de bronce serían muy parecidos a los de cerámica, es decir, un simple hueco en el suelo en donde se introducía el mineral y se recubría con el combustible. Después los avances consistirían en mejorar el aislamiento de las paredes dando lugar a hornos que se construían en el suelo realizando un orificio de cerca de un metro de diámetro, 2-3 de profundidad y que se revestían de piedras recubiertas con arcilla. Los hornos se instalaban cerca de bosques, para abastecerse de combustible, y de los yacimientos, para no tener que acarrear lejos el mineral. En un principio se utilizaba como combustible carbón vegetal para después pasar al carbón mineral que tiene mayor poder calorífico. Luego vendría la mejora en los sistemas de aireación, los hornos se construían en lugares elevados, aprovechando desniveles y con las aperturas de entrada de aire orientadas hacia la dirección de los vientos dominantes para aprovechar sus corrientes. Pero sería la inyección de aire de forma continua y forzada mediante el fuelle lo que permitiría alcanzar al horno la temperatura suficiente como para obtener hierro.

El invento del fuelle, con su correspondiente válvula de entrada de aire pero no de salida, constituyó en su momento un avance decisivo que permitió su posterior uso en el proceso metalúrgico. También supuso un avance importante la inyección de aire ideada en la forja catalana aprovechando la salida de aire que se produce cuando se va llenando un depósito cerrado de agua cuando le cae agua por gravedad de otro depósito superior.

En estos hornos primitivos de fundición no era posible alcanzar una temperatura superior a los 1200°C por lo que no se obtenía hierro líquido (Temperatura de fusión = 1537°C) sino una masa esponjosa, mezcla de hierro, escoria y carbón, todavía muy frágil, que a continuación se forjaba. La masa de hierro se martilleaba para eliminar escorias, se compactaba, y se modelaba. En ocasiones, cuando el proceso de forja, que inicialmente era en frío y después en caliente, se realizaba martilleando el hierro al rojo contra algún soporte de madera, se introducían pequeñas partículas de carbón entre la estructura del hierro obteniéndose una superficie acerada.

En un principio serían la misma persona o personas las que extraían el mineral, lo calentaban y lo forjaban. Es en época romana cuando aparecen las figuras del minero, que extrae el mineral, del herrero, que calienta al mineral en el horno, del fundidor, que acera las superficies de las masas obtenidas, y la figura del forjador, que martillea, golpea y da forma. Es también en época romana cuando se perfecciona el proceso de escorificación mediante la utilización de fundentes básicos de calizas.

La riqueza y calidad en mineral de hierro de la Península Ibérica permitió, ya desde época celtibérica, el desarrollo de una importante metalurgia, que incluso, como así consta en textos

romanos², superó a la de otros pueblos orientales más avanzados. No obstante, es con la llegada de los romanos a la Península cuando se producen se perfeccionan los hornos hasta conseguir hornos parecidos a los modernos hornos de reverbero y cuando el trabajo del hierro se especializa. Se consiguen, por ejemplo, útiles agrícolas tan funcionales y prácticos que su diseño apenas ha variado desde entonces.

En época visigoda se mantienen las técnicas romanas, fabricándose principalmente objetos de guerra y caza, a la vez que se confeccionan herramientas agrícolas.

En época musulmana se continúan las explotaciones mineras romanas y visigodas, se introducen algunas mejoras técnicas, como el empleo de la lima, la plancha y la varilla, pero cambian los objetivos de producción. El metalistero árabe concibe su trabajo como una combinación de la herrajería y la orfebrería. El trabajo se centra en la cerrajería, llaves, clavos, jaeces y armas.

El renacimiento marca el inicio de la metalurgia científica y de su difusión gracias, entre otras cosas, al trascendental invento de la imprenta por Gutemberg (1440)³.

1.3 TÉCNICAS DE FORJADO

La aparición de los primeros metales nativos y los primeros ensayos de las técnicas de trabajo sobre piedra hasta entonces conocidas, llevaría a constatar que mientras que ante la aplicación de una fuerza, las piedras son frágiles e indeformables, en cambio, los metales son tenaces y deformables. Este descubrimiento sería el comienzo de la manufactura de los metales y como consecuencia de la metalurgia.

Los primeros sistemas de transformación de metales se realizarían golpeando al metal con mazas de piedra hasta conseguir las formas deseadas, dando lugar a un rudimentario proceso de trabajo por percusión conocido hoy en día como forja. Concretamente, esta forja realizada directamente sobre un metal sin tratamiento previo sería lo que se denomina como forja en frío. De esta forma se obtendrían pequeños objetos condicionados al tamaño del metal nativo empleado (normalmente adornos). La experiencia en este trabajo unido a circunstancias probablemente casuales llevaría a descubrir que la maleabilidad de los metales aumenta con la temperatura. Este nuevo sistema de manufactura de forja en caliente facilitaría el trabajo y permitiría obtener objetos de mayor dureza.

Mientras que la forja en frío, al deformar los cristales de la estructura metálica, imprime mayor dureza y acritud al metal, por otro lado, la forja en caliente, aunque también deforma

² Plinio *Historia Natural*. Diodoro V, 33, 3-4. Filón de Bizancio, *Mechaniké syntaxis* IV, c., 46.

³ Vannoccio Biringuccio (1480-1539) *La Pirotecnia*, Georgius Agrícola (1494-1555) *De Re Metallica*, Lazarus Encker *Beschreibung Allerfurnemisten mineralischen Ertzt und Bergkwercksarten* (1574). Paracelso (1493-1594).

estos cristales, debido a la temperatura alcanzada y al tiempo que transcurre hasta su total enfriamiento, le permite adoptar una nueva ordenación en su estructura dentro de la reciente forma adquirida por el metal. En ambos casos el cambio de la estructura metálica a otra más compacta y laminar se producirían preferentemente en la superficie del objeto, forzando que las partículas metálicas adopten una disposición similar a la de un tejado. Si al objeto forjado se le realiza un corte transversal se podrán apreciar diferentes estructuras estratificadas.

La forja en caliente supone, por tanto, un importante avance con respecto a la forja en frío, ampliando sus posibilidades:

- Permite una mayor facilidad de moldeo de la pieza.
- Se consiguen objetos metálicos de una mayor dureza, aunque asociada también con una mayor fragilidad.
- Permite soldar dos piezas asociadas.

Esta mayor dureza no solo es debido a la formación de las estrias longitudinales más compactas constituidas por la clásica estructura forjada con disposición estratificada, sino que también se produce un recocido del material y, en el caso del hierro, frecuentemente se produce un acerado al carburarlo con lo que aumenta el grado de dureza. Esto hace que incluso se aplique un forjado después de un proceso de fundición donde la velocidad de enfriamiento no ha estado suficientemente controlada.

CAUSAS DE ALTERACIÓN

2 CAUSAS DE ALTERACIÓN DEL HIERRO

2.1 CORROSIÓN

Una norma de aplicación general para explicar las causas de alteración de cualquier objeto elaborado, y que es perfectamente aplicable para el caso de un objeto de metal, es que todo objeto que es el resultado de una elaboración artificial por parte del hombre, tiende a volver a su estado natural, que es más estable, tanto más rápidamente cuanto mayor haya sido la energía empleada en su proceso de elaboración.

Para el caso de un metal esta vuelta a su estado natural, se realiza de forma espontánea a través de una serie de procesos irreversibles que se establecen entre el metal y su entorno. El conjunto de todos estos procesos físicos, químicos y electroquímicos es lo que denominamos corrosión.

El término corrosión en ocasiones es sustituido por el de proceso de mineralización ya que el resultado final de la corrosión es la transformación del metal en los propios minerales naturales de los que procede y que se utilizaron en su elaboración. Estos minerales o productos de corrosión son termodinámicamente más estables que el metal. Por tanto, el conjunto de elaboración del metal y su corrosión posterior constituye un ciclo que se inicia y finaliza en el mineral correspondiente.

El hierro tiene innumerables aplicaciones técnicas y se le puede considerar imprescindible en la sociedad actual. Las pérdidas económicas que supone la corrosión del hierro son un capítulo importante en el presupuesto de cualquier país actual. Por todo ello, existe un gran número de centros e investigadores que tratan acerca de todo lo relacionado con la corrosión del hierro y demás metales⁴. En España buena prueba de ello lo constituyen el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), el Instituto Eduardo Torroja, o varios de los grupos de investigación integrados en los departamentos de las universidades españolas.

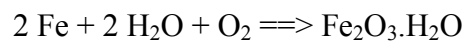
No obstante, pese a este esfuerzo investigador, no se conoce con exactitud cual es el mecanismo por el que se produce la corrosión de un objeto de hierro. Son muchas las

⁴ VVAA, Corrosión and Metal Artifacts - A dialogue between conservators and archaeologists and corrosion scientists, XII, pp.244, NBS (National Bureau of Standards), Publicación especial 479, Washington, 1977.

variables que entran en juego y podría decirse que cada objeto de hierro tiene una corrosión distinta.

Es conocido el mecanismo general por el que se produce la corrosión del hierro y existen medios para analizar con precisión los productos que son resultado de este proceso de corrosión, pero no se conoce en detalle todos los procesos químicos que tienen lugar durante la transformación del hierro original en cada uno de los productos de corrosión. Si se conociera, ello permitiría poder predecir el comportamiento de cualquier objeto de hierro ante los distintos factores de alteración y fuera cual fuese su composición química.

Teóricamente, la reacción global para la primera etapa de la corrosión del hierro sería la oxidación del hierro metálico en presencia de oxígeno y humedad para dar oxihidróxido férrico:



mas correctamente $2 \text{FeO}(\text{OH})$, o simplemente, 2FeOOH .

Pero esta reacción global, en realidad, es el resultado de una suma de reacciones independientes que ocurren con distintas intensidades en diferentes partes del metal, y en la que influyen muy diversos factores.

Son muchos los factores que pueden cambiar, completar o influir en esta reacción de corrosión. La composición del objeto de hierro y el entorno ambiental donde va a producirse el proceso de corrosión modificarán en mayor o menor medida un teórico mecanismo patrón de corrosión.

2.1.1 Influencia de la composición del hierro

Los objetos de hierro no tienen una composición y estructura química totalmente uniforme. La tecnología existente en la antigüedad no permitía obtener objetos de hierro completamente puros y, aunque así fuera, esta pureza no proporciona las cualidades ideales que se esperan de un útil de hierro. Por tanto, cuando nos referimos a objetos de hierro en realidad estamos tratando de aleaciones de hierro con mínimas proporciones de otros elementos como carbono, manganeso, etc.

Esta composición química, estructura y microestructura cristalinas de las aleaciones de hierro podían variar dependiendo de factores tales como los siguientes:

- La localización del yacimiento del mineral del que se extrae el hierro.
- El proceso utilizado para la reducción y depuración del mineral.
- La técnica empleada para su fundición, forja y manufactura y sus respectivas variantes.

- La propia tipología de la pieza (el denominado efecto punta: Bertholon, Relier 1990 pp.177).

2.1.2 Influencia del entorno

Una vez elaborado el objeto también entran en juego otra serie de factores que también intervendrán en el proceso de corrosión del hierro y, por tanto, influirán en la composición de los productos de corrosión. Particularizando para un objeto de hierro de origen arqueológico podemos plantearnos factores tales como:

- El uso del objeto de hierro durante su etapa de aplicación práctica.
- El yacimiento arqueológico donde ha permanecido hasta ser extraído.
- La composición, porosidad y permeabilidad del suelo de su entorno inmediato en el yacimiento.
- La coexistencia con otros objetos metálicos.
- Las condiciones climáticas de la zona del yacimiento.
- El tipo y forma de superficie o acabado.

Todo ello mientras el objeto ha permanecido oculto en el yacimiento pero desde el momento en que se extrae el objeto de su entorno, varían rápidamente las condiciones ambientales que le rodean dando lugar a la alteración del mecanismo de corrosión y a la posible transformación de los productos de corrosión. Estamos hablando de un nuevo entorno en donde intervienen factores tales como:

- La técnica de excavación y aclimatamiento posterior.
- El tiempo transcurrido hasta realizar el tratamiento de conservación.
- El tratamiento elegido para su conservación.
- Las nuevas condiciones ambientales de exposición o almacenamiento.
- El sistema de control y revisión periódica de las piezas.

2.2 TIPOS DE CORROSION

Hemos dicho que se conoce el mecanismo general que explica el proceso de corrosión pero podríamos matizar que en realidad existen dos tipos de mecanismos de corrosión:

- Electroquímico,
- Químico.

Mecanismos generales que pueden predominar más en un determinado entorno que en otro pero que nunca ocurren de forma única y totalmente independientes. Se entremezclan para dar casos característicos de corrosión, como es el caso de la corrosión atmosférica o la corrosión biológica.

2.2.1 Corrosión química

Corrosión química, también denominada corrosión seca, es la que se produce en ausencia de electrólito⁵ por reacción química directa de gases secos, como pueden ser el oxígeno, el anhídrido sulfuroso, etc.

La corrosión química produce un tipo de corrosión externa uniforme en su extensión. Es el caso de los óxidos y de los sulfuros. Este tipo de corrosión a veces se denomina oxidación pero en realidad el término oxidación se debe reservar cuando el gas seco es el oxígeno (del aire).

La corrosión química tiene lugar preferentemente en espacios abiertos contribuyendo a los procesos de corrosión que tienen lugar en un ambiente atmosférico (ver 2.5.1).

2.2.2 Corrosión electroquímica

La corrosión electroquímica, también denominada corrosión húmeda, es la corrosión que se produce entre dos metales, o distintas partes de un mismo metal, en presencia de un electrólito y debido a la tendencia a igualarse de los distintos valores del potencial electroquímico⁶, propiedad que es característica de cada metal.

La corrosión electroquímica es la corrosión predominante en un entorno arqueológico, y por ello ampliaremos acerca de su mecanismo.

2.3 TEORÍA BÁSICA DEL MECANISMO DE LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

⁵ Un electrólito es una disolución de sal en agua que tiene la propiedad de ser conductora de la electricidad (conductor de segunda especie a diferencia del cable eléctrico que lo es de primera especie).

⁶ En un medio acuoso, debido a su propia configuración electrónica, cada átomo de cada tipo de metal tiene una mayor o menor capacidad para ceder electrones y transformarse en catión. Esto supone un determinado potencial eléctrico que es característico de cada tipo de metal y que recibe el nombre de potencial electroquímico.

Decimos teoría porque, aunque son muchos los estudios relacionados con el tema y se conocen con exactitud los productos resultado de la corrosión, aún quedan por determinar con exactitud las etapas intermedias que ocurren durante las múltiples circunstancias en que puede producirse corrosión.

Cuando a través de un medio líquido y conductor entran en contacto dos metales, con diferente potencial electroquímico, ambos tenderán a ceder sus electrones para transformarse en catión y disolverse pero en la práctica solo lo hará aquel que tenga mayor potencial electroquímico. Este contacto eléctrico se produce por medio de conductor eléctrico, en este caso un electrólito. Un medio marino o terrestre constituyen en la práctica un electrólito y por lo tanto posibilitan una corrosión de tipo electroquímica.

El conjunto de los dos metales y la disolución conductora constituyen lo que se denomina par galvánico o pila electrolítica. Químicamente se produce una reacción de oxidación-reducción compuesta de un proceso catódico de reducción y otro anódico de oxidación en donde el intercambio electrónico permite a los átomos de los metales adquirir configuraciones electrónicas más estables. Aunque independientes, estos dos procesos de oxidación y reducción deben ocurrir de forma simultánea pues el número de electrones totales siempre ha de permanecer constante.

Según sea el potencial del metal, el pH del medio y los compuestos químicos presentes pueden producirse numerosas reacciones químicas. Cada reacción se produce a un potencial determinado y en función de los valores termodinámicos de reactivos y productos. No obstante, del resultado de estas reacciones caben tres posibilidades:

- Inmunidad del metal: no hay corrosión
- Corrosión
- Pasivación: formación de un producto de corrosión estable y que tiende a ralentizar la corrosión.

Esta posibilidad es útil plantearlas gráficamente por medio de los diagramas de Pourbaix⁷ que representa los valores de potencial frente a valores de pH de los equilibrios electroquímicos. En la práctica estos diagramas representan un mapa de estabilidad química que muestra, muy rápidamente, que compuestos o especies iónicas son termodinámicamente estables entre determinados intervalos de pH y potencial. En estos diagramas se diferencian tres zonas: inerte, pasiva y activa. Las zonas pasivas son aquellas en que el producto más estable que se forma es insoluble y protector, las zonas activas están definidas como termodinámicamente inestables pero que cinéticamente son inertes frente a la corrosión y las

⁷ M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Paris, Gauthier-Villars, 1963.

M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, New York 1966.

zonas activas son aquellas en que el producto más estable es el ion metálico o un producto de corrosión soluble.

Los diagramas de Pourbaix varían en función del medio y las condiciones ambientales. En el caso de presencia de cloruros (a $Cl^- = 1$) el diagrama cambia ligeramente hacia los siguientes valores que aparecen en la ilustración n°1.⁸

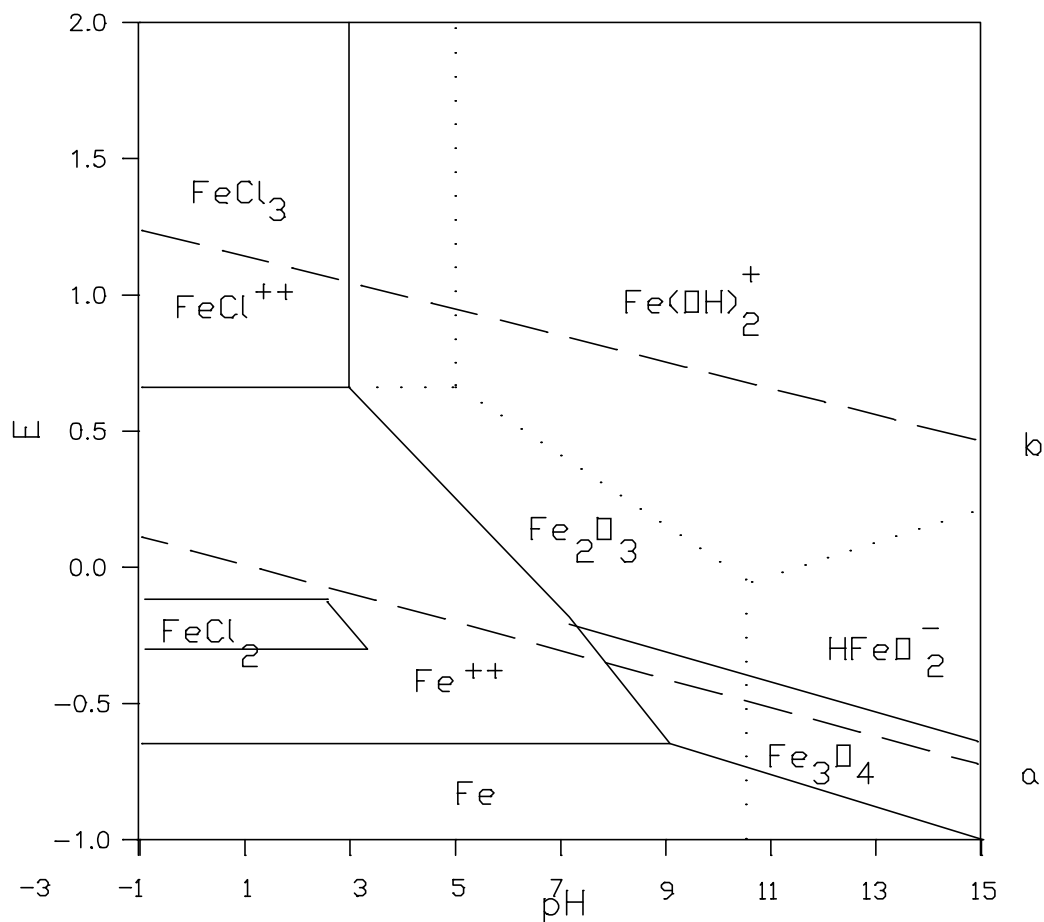


Ilustración 1 Diagrama potencial-pH para el sistema hierro-agua-cloruro a 25°C (Según Kesevan, Mozhi, Wilde 1989).

⁸ En estos diagramas las líneas solidas corresponden al equilibrio existente entre los diferentes sólidos y las especies iónicas consideradas. Las líneas rectas "a" y "b" representan los potenciales de equilibrios para las reacciones de evolución del hidrógeno y del oxígeno, respectivamente.

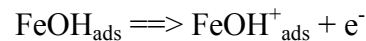
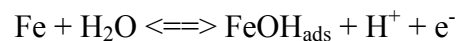
Para el caso concreto de un objeto de hierro, al poseer un potencial electroquímico relativamente alto, el proceso de corrosión ocurrirá de forma más rápida comparado con otros objetos elaborados con metales más estables como bronce o plata. Si además, este objeto de hierro es de procedencia arqueológica se iniciará un proceso de corrosión electroquímico desde el momento que éste entre en contacto con tierra o mar.

2.3.1 Reacción anódica

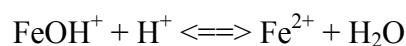
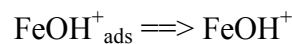
El proceso anódico de la corrosión consiste siempre en la semirreacción de oxidación del propio metal, por medio de la cual determinadas partes del metal se transforman en ion Fe^{2+} y los electrones sobrantes permanecen en el núcleo metálico. Así, para el hierro tendremos:



Reacción que es una simplificación pues en realidad (Espada, Dos Santos, Nóvoa 1984 y 1986) ocurre un paso intermedio con presencia de especies adsorbidas. Es el clásico mecanismo B.D.D. desarrollado en 1961 por Bockris, Drazic y Despic, en donde en las primeras etapas se produce la adsorción e hidrólisis simultáneas del ion ferroso:

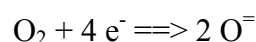


Esta última reacción es la que controla inicialmente la velocidad de la reacción global. En un medio básico, se produce después la desorción:

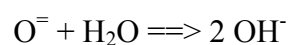


2.3.2 Reacción catódica

Por otro lado, para un metal aislado, el proceso catódico de la corrosión consiste generalmente en la captación de estos electrones que permanecen en exceso en el núcleo metálico por parte del oxígeno atmosférico:

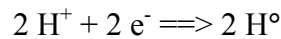


producto muy inestable que enseguida reacciona con el agua:

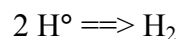


Este proceso catódico es el más común ya que es el que predomina en un medio de pH básico como es el que proporciona un terreno calizo pero para un medio de pH neutro o ácido,

como es el caso de un suelo de granito, el proceso catódico consiste en la captación de electrones por el catión de hidrógeno:



átomos de hidrógeno muy inestables que al adsorberse sobre la superficie del metal forman enseguida la molécula de gas hidrógeno:



Ambas reacciones, anódica y catódica, deben ocurrir a la misma velocidad, es decir, el número de electrones producido y consumido deber ser igual durante un mismo espacio de tiempo.

Como resultado, la velocidad de corrosión dependerá de las correspondientes velocidades de las semirreacciones de oxidación y de reducción, así como de la conductividad del electrólito. Cualquier circunstancia que altere alguno de estos procesos parciales determinará la velocidad final de la corrosión.

Por lo tanto, cualquier modificación del entorno inmediato al metal puede modificar la velocidad de corrosión de forma puntual. Distintas concentraciones salinas (electrólito) o distintas concentraciones de oxígeno darán lugar a distintos grados de corrosión en zonas puntuales favoreciendo la formación una capa de corrosión irregular.

2.3.3 Consideraciones cinéticas: El equilibrio

Todo el planteamiento anterior se ha realizado desde un punto de vista termodinámico, teniendo en cuenta solo la formación de aquellas especies que son más estables, pero esta predisposición natural puede ocurrir con mayor o menor velocidad, es decir, el estudio hay que completarlo desde un punto de vista cinético.

La reacción anódica del proceso de corrosión solo puede darse en la superficie del metal, por debajo de los productos de corrosión, mientras que la reacción catódica tiene lugar en el exterior, estando por tanto los electrones obligados a atravesar la alta resistencia de la capa de corrosión cuando quieren ir de las zonas anódicas a las catódicas. Este contacto eléctrico se realiza a través del electrólito donde se emplean los iones de mayor movilidad, entre ellos el anión cloruro.

Aparte del movimiento iónico, existe al mismo tiempo un movimiento de reactivos y productos, desde y hacia las áreas anódica y catódica. El oxígeno debe trasladarse hacia áreas catódicas para reemplazar el oxígeno consumido, y de forma similar, los iones ferrosos deben marcharse de las zonas anódicas para que continúe la reacción. Normalmente estos iones ferrosos precipitan a poca distancia como producto de corrosión, formando así una barrera progresiva que acabará pasivando al metal al disminuir la velocidad de una reacción que es

viabile termodinámicamente. Tiene lugar el equilibrio. Este es el equilibrio que con el tiempo llega a alcanzar un metal arqueológico con su entorno y que se rompe bruscamente durante su excavación.

No obstante, para que se produzca esta pasivación, el producto de corrosión ha de cumplir una serie de propiedades (Bertholon-Relier, 1990): ser muy poco soluble, ser poco poroso, tener una densidad inferior a la del metal, tener una baja conductividad iónica, adherirse con fuerza a la superficie del metal.

Una capa de corrosión no tiene porque ser obligatoriamente pasivante, sobre todo cuando los productos de corrosión son porosos. También puede suceder que zonas de un mismo metal estén pasivadas y otras no lo estén.

También ocurre que varios factores pueden provocar el agrietamiento y ruptura de la capa pasivante provocando la disolución posterior de estos productos de corrosión, bien por variación del pH, bien por su erosión por parte de aguas subterráneas o bien por el resultado de tensiones internas provocadas por la necesidad de espacio de nuevos productos de corrosión de menor densidad⁹.

Todo proceso que pretenda la conservación de un metal tendrá que tener como finalidad la creación en el mínimo tiempo posible de un nuevo equilibrio. Esto se conseguirá eliminando en lo posible los distintos factores de alteración y creando un nuevo entorno del metal que disminuya al máximo posible la velocidad de la corrosión.

2.4 MORFOLOGÍA DE LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

La localización de las zonas anódicas y catódicas sobre la superficie del metal puede ser muy variada, dando lugar a que el proceso de corrosión del metal ocurra de formas muy diversas.

Las zonas anódicas y catódicas no tienen porque corresponder a metales distintos sino formar parte de un mismo metal. La aparición de zonas con distinto potencial electroquímico en un mismo metal es el resultado de variaciones locales en la superficie del metal debido a su composición no homogénea o a la falta de uniformidad en su entorno inmediato. Un metal puro tiene un potencial electroquímico único y característico pero en la práctica los objetos metálicos no son puros, por lo que varias circunstancias pueden modificar localmente su composición y por lo tanto su potencial (Bertholon-Relier, 1990): impurezas, defectos en la estructura atómica, porcentaje de aleación, existencia de inclusiones o segregaciones, decoraciones, porosidad, rugosidades superficiales.

⁹ L.L. Shreir, *Corrosion* Vol.1, Londres, Newnes-Butterworths, 1977.

En general, la morfología de la corrosión depende de estas irregularidades de la superficie metálica o del medio (Andrade, Feliu, 1991). Las irregularidades provocan la aparición de diferencias de potencial en superficie que se traducen en la formación de pilas electroquímicas. En función de su mecanismo podemos distinguir los siguientes tipos de pilas electroquímicas:

- Pilas de electrodos diferenciados: Son las que están formadas por dos metales diferentes. Pertenecen a este grupo los pares galvánicos y las denominadas pilas de acción local producidas por impurezas de un metal debido a defectos de aleación o forja.

- Pilas de concentración salina: Son pilas que se producen en un mismo metal debido a que distintas zonas de la superficie del metal están en contacto con diferentes concentraciones de electrólito. Al tratarse de un mismo metal, este tipo de pila nunca podrá dar un producto de corrosión uniforme por toda la pieza.

- Pilas de aireación diferenciada : Son pilas que se producen también en un mismo metal en donde existen distintas zonas de su superficie en contacto con diferente acceso al oxígeno. En estos casos la zona que está más en contacto con el oxígeno será la zona catódica y la menos oxigenada la anódica. En la zona más aireada el oxígeno forma rápidamente una capa de producto de corrosión protectora que hace que esta zona se corra menos.

- Corrosión uniforme: es la que se forma cuando el ataque del metal es constante y por toda la superficie del metal. Es típica de metales en ambientes homogéneos en donde se forma una capa de oxidación protectora. Es el caso del empañado por corrosión química de la plata o bronce, o el caso de las oxidaciones de plomo y aluminio. En muchas ocasiones a este tipo de corrosión se le denominará pátina atribuyéndole un valor histórico-estético.

Hemos visto ya distintos tipos de corrosión según su mecanismo y ahora veremos los tipos que existen según su forma y extensión:

- corrosión generalizada: este tipo de corrosión, ya sea homogénea o heterogénea, se extiende por igual a lo largo de toda la superficie del metal.

- Corrosión localizada: el ataque de la corrosión se concentra en solo unas determinadas zonas de la superficie del metal.

Un caso específico de corrosión localizada es la corrosión por picadura: Se forma en aquellos metales con tendencia a formar corrosión uniforme, solo que si se produce una grieta, en este punto aumentará la concentración de electrólito en áreas pequeñas, predicándose una corrosión por concentración salina. El ataque afecta a muy pocos puntos, dando lugar a una relación área anódica/área catódica muy pequeña, lo que intensifica el ataque con profundidad. La relación que existe entre la superficie que se corroe y la profundidad se llama factor de picadura. Cuanta menor sea la superficie mayor será la profundidad. Por tanto será siempre una corrosión de carácter local.

- Corrosión selectiva: es típica de las aleaciones. Puede ocurrir por ejemplo en una aleación de Cu-Sn (Bronce) cuando al prepararla se añade más estaño que el que podría disolver el cobre (o no se ha elevado la temperatura lo suficiente), por lo que al enfriar el estaño se segrega quedando pequeñas agrupaciones de estaño metálico dentro de la aleación de bronce, pudiéndose formar en superficie un par galvánico.

- Corrosión intergranular: es la que se produce debido a la diferencia de potencial que se crea entre los propios granos de la estructura cristalina (áreas catódicas) y el límite de los mismos (área anódica) ensanchado por a presencia partículas de grafito o restos de escoria. Este tipo de corrosión suele profundizar en el metal haciéndose difícil reconocerla exteriormente, salvo cuando se produce la fractura por el aumento de fragilidad producido por la corrosión. A veces también puede reconocerse por el sonido que produce el metal al golpearle.

Circunstancias que pueden ser naturales o, lo que es más común, ser el resultado de tratamientos termomecánicos realizados durante su elaboración (ver 1.3) o de modificaciones sufridas durante su período de utilización (fracturas, calor intensivo,..). Vemos por tanto como son varios los factores que pueden influir en el resultado de la corrosión, incluidos la técnica de elaboración y la propia historia del objeto metálico.

2.5 AMBIENTES DE CORROSIÓN

2.5.1 Corrosión atmosférica

El entorno atmosférico, ya sea en un ambiente abierto o interior, presenta unas características comunes que conforman la corrosión atmosférica. En estas condiciones, una parte importante del proceso de corrosión se debe a la condensación de humedad, a la que se suma la actividad de agentes contaminantes.

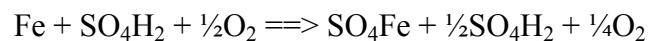
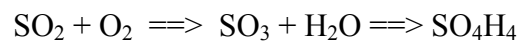
La condensación se debe principalmente a los cambios periódicos de temperatura del aire. No obstante, también puede producirse en ambientes no saturados, donde teóricamente no es posible la condensación por cambio térmico, pero donde sí puede producirse por condensación capilar o condensación química.

La condensación capilar se produce sobre superficies rugosas, porosas o donde se ha depositado polvo. La condensación química se debe a las propiedades higroscópicas de algunos de los productos de corrosión o de determinados depósitos contaminantes (Feliu, Morcillo, 1991).

En estas condiciones, y siempre que exista humedad, el metal se corroe según el proceso catódico de reducción de oxígeno (ver 2.3.2), salvo que exista un caso de alto grado de contaminación por productos ácidos.

La corrosión atmosférica, como proceso electroquímico que es, también tiene al cloruro sódico como principal agente corrosivo, siguiéndole después a cierta distancia, el dióxido de azufre. El cloruro sódico se encuentra en suspensión en el aire procedente del mar, aumentando su concentración según nos acerquemos al litoral marino. Existe la referencia de que a medida que nos situemos próximos a una costa marina el aire se va cargando de sales de cloruros, creciendo la velocidad de corrosión, hasta el punto de que a 25m del mar puede llegar a ser 12 veces mayor que a 250m. En atmósfera urbana también puede formarse ácido clorhídrico, HCl, por combustión de los cloruros que contiene el carbón y de algunos plásticos.

En las zonas industriales se encuentran cantidades abundantes de dióxido de azufre. Se origina al quemar combustibles que contienen azufre (carbón, fuel-oil, gasolina, etc.). En presencia de oxígeno y humedad, y por intervención de la radiación solar, el SO₂ se transforma en ácido sulfúrico (reacción que es catalizada por el hierro) y así poder atacar al metal:



Los óxidos de nitrógeno son otro contaminante habitual de la atmósfera, procedentes fundamentalmente de la combustión de los motores de automóviles, pero no parece que influyan negativamente en la corrosión del hierro.

En estas áreas industriales también existen cantidades menores de ácido sulfídrico (SH₂) y en menor cantidad de dióxido de carbono (CO₂), pero en general estos productos no afectan tampoco de forma apreciable al hierro.

Otro componente atmosférico existente es el polvo. Está compuesto generalmente por partículas de carbón muy fino que proceden de combustiones incompletas, en sí mismo son partículas inertes pero con la propiedad de ser higroscópicos por lo que pueden atraer humedad y provocar procesos de corrosión. El polvo es mucho más abundante en las zonas urbanas (1000 ml/m³) que en las rurales (2 ml/m³).

La lluvia también puede proporcionar el agua necesaria para originar un proceso de corrosión electroquímico, pero, además, al lavar la atmósfera, arrastra los contaminantes formados (H₂SO₄, HNO₃, HCl, NH₃) que, al ser de pH predominantemente ácido, dan lugar a la lluvia ácida. De este modo, la lluvia, ya de por sí con un pH=5,6 por efecto del equilibrio del dióxido de carbono y los ácidos carbónicos, puede bajar su pH hasta valores extremos de pH=3,8 y favorecer el proceso de corrosión.

No obstante, siempre habrá que tener en cuenta los distintos factores que intervienen en cada caso en particular. Así por ejemplo, en zonas muy contaminadas, la lluvia intensa resulta

ser menos agresiva que el rocío o la niebla. Igualmente, las superficies metálicas situadas en presencia de humedad pero fuera del alcance de la lluvia se corroen con más rapidez que las que están expuestas directamente a la lluvia. Una posible explicación podría ser que el agua de lluvia lava y disuelve el posible ácido sulfúrico absorbido por los óxidos de la superficie metálica con lo que la corrosión se hace menor.

La atmósfera puede variar mucho de unas zonas a otras, de tal forma que un metal puede ser resistente en una determinada atmósfera y corroerse fácilmente en otras distintas.

En ambientes de interior, la corrosión atmosférica también se modifica significativamente. En atmósferas interiores la velocidad de corrosión puede ser de 100 a 2000 veces menor que en atmósferas exteriores. En estos ambientes disminuyen considerablemente los cambios térmicos, y además, el efecto de la calefacción o del aire acondicionado, hacen que la humedad relativa rara vez supere el 70%. Por su parte la concentración de SO₂ disminuye aproximadamente un 30% de su concentración exterior. El resto de contaminantes disminuye también de forma aproximada entre un 20-50% (salvo el SH₂ que mantiene el nivel exterior).

2.5.2 Corrosión submarina

La corrosión del hierro de origen submarino es un ejemplo más de que, aunque se conocen¹⁰ los distintos productos de corrosión que se producen, no se conocen con exactitud la existencia de productos intermedios inestables y de corta duración, que explicarían exactamente el mecanismo completo de la corrosión submarina.

Por tanto, no existe un acuerdo unánime con relación a las posibles teorías que expliquen este mecanismo. Por un lado, North (1982), basándose, primero, en que no existe correlación entre los niveles de oxígeno disuelto y la velocidad de corrosión observada, segundo, en la detección del desprendimiento de gas hidrógeno durante la corrosión, y tercero, en que el cálculo teórico de las reacciones propuestas concuerda aproximadamente con el observado, plantea que la reacción catódica predominante en la corrosión del hierro marino es la del desprendimiento de hidrógeno, favorecida por las bacterias sulforreductoras, y que ésta cesa completamente en pH básico, por ejemplo, en presencia de hidróxido sódico.

Por el contrario, Turgoose (1985) plantea, primero, que es evidente la presencia de desprendimiento de hidrógeno gaseoso pero que esto no justifica que se trate del resultado de la reacción principal, segundo, que la presencia de iones sulfuro no indica necesariamente corrosión biológica y que éstos pueden proceder de sulfuros externos que reaccionan con los iones ferrosos del metal, y tercero, añade que los valores de potencial y pH concuerdan con que la reacción catódica es la de desprendimiento de oxígeno.

¹⁰ No existe un acuerdo unánime sobre la existencia del FeOCl (ver 3.3.7)

En cualquier caso, ambas reacciones catódicas aumentan localmente el pH de las zonas catódicas, bien por producción de OH⁻ o bien por la disminución de iones H⁺. En las zonas anódicas el pH disminuye por hidrólisis del ion ferroso. Por lo tanto, la corrosión submarina, y en general, cualquier proceso de corrosión se interrumpe si el pH es básico. Esta condición es básica para la conservación y tratamiento del hierro.

2.5.3 Corrosión biológica

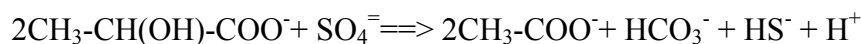
La corrosión biológica es característica en los ambientes donde no existe oxígeno. En el caso del hierro, y si además hay presencia de sulfatos, entonces se da un tipo de corrosión biológica característica en donde intervienen unas determinadas bacterias con capacidad de reducción de sulfatos a sulfuros, formando los correspondientes sulfuros metálicos. Es el caso de un medio submarino en donde las piezas se encuentren a gran profundidad, o un medio terrestre de poca porosidad y muy compacto. Como referencia cabe mencionar que en agua de mar cerca del 60% de la corrosión del hierro es de origen biológico.

No obstante, en un medio anaeróbico por sí solo no se produce corrosión sino que además han de darse las siguientes condiciones: Ausencia de oxígeno, presencia de sulfatos, presencia de restos orgánicos (como nutrientes), pH favorable (5-9).

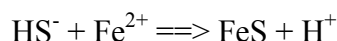
De esta forma, en un medio anaeróbico el pH del medio se transforma ácido, y en el hierro, como ocurre con cualquier otro metal, la semirreacción de reducción catódica del oxígeno es reemplazada por la del hidrógeno:



Por su parte, sí existen restos orgánicos y sulfatos, también estarán presentes las bacterias sulfurorreductoras como el caso de las denominadas *Desulfovibrio desulfuricans* hidrogenasa⁺ o la *Gallionella ferruginea*. Durante el metabolismo de estas bacterias los sulfatos son reducidos a sulfuros. Concretamente este proceso se produce durante la transformación de las moléculas de lactato en acetato (Daumas, Massiani, Crousier 1987):



Sulfuros que a su vez reaccionan con los cationes metálicos para formar los correspondientes sulfuros de hierro:



A partir de aquí cabría suponer que el proceso de corrosión biológico avanzaría por aceleración del proceso anódico de disolución del metal pero, como exponen también¹¹

¹¹ L. Marchesini, B. Badan; *Les chevaux de Saint Marc*. Réunion des Musées Nationaux, Paris, 1981, p.194-204.

Daumas, Massiani y Crousier (1987) parece ser que la reacción que controla el proceso de corrosión biológico es la despolarización catódica por oxidación del hidrógeno formado sobre la superficie polarizada del metal:



La degradación de materiales orgánicos crea un medio anaeróbico local en donde las bacterias utilizan el hidrógeno desprendido durante la corrosión del hierro para reducir sulfatos en sulfuros. Este consumo del hidrógeno despolariza las zonas catódicas y permiten avanzar el proceso de corrosión¹².

En determinados casos, cuando se dan condiciones alternas aeróbicas y anaeróbicas, la corrosión biológica puede acelerarse extraordinariamente. Es el caso, por ejemplo, de un entorno terrestre en donde sube y desciende repetidamente el nivel de la capa de agua freática¹³.

2.5.4 Corrosión terrestre

Probablemente el suelo es el medio corrosivo más complejo que existe. La corrosión es muy variable, pudiendo ser casi despreciable, en suelos porosos y secos, o ser muy importante, en suelos húmedos con gran concentración salina y presencia de actividad bacteriana.

Se trata de un entorno intermedio entre el atmosférico y el subacuático. Entre ambos extremos caben infinitas casos intermedios. El suelo constituye un sistema capilar y poroso, cuyos poros están llenos de aire y de humedad.

La corrosión que se produce es de tipo electroquímico, en donde todo el suelo constituye el electrólito, y da lugar a toda la variada morfología de la corrosión electroquímica (ver 2.4).

La mayor o menor corrosividad de un suelo depende de muchas variables, muchas de ellas interrelacionadas entre sí: humedad, porosidad, pH y salinidad (Royuela, 1991).

En un suelo seco la corrosión es despreciable, pues al no haber humedad no existe electrólito y se imposibilita el contacto eléctrico. En el extremo contrario, en un suelo saturado de agua, la corrosión, aunque mayor, también resulta escasa, ya que el agua dificulta el libre acceso del oxígeno hasta el metal, entorpeciendo la semirreacción del proceso de corrosión (ver 2.3). Es en los suelos con grado intermedio o alternativo de humedad donde se dan los valores más altos de corrosión.

¹² Estas bacterias se pueden detectar de forma cualitativa añadiendo unas gotas de CIH sobre las muestras recogidas de herrumbre, desprendiéndose SH₂ con su característico mal olor.

¹³ K.W.H. Leeftang, V Congreso Internacional de Suministro de Agua, Berlin. Ed. Sociedad Civil de Empresas Suministradoras de Agua, Barcelona (1964).

La porosidad de un suelo depende de su contenido en arena, grava, limo y arcilla. Ésta controla el acceso de oxígeno, y por lo tanto, incide directamente en la semirreacción del proceso catódico.

El pH de un suelo depende principalmente de su composición, pero también pueden intervenir la presencia de materia orgánica o la contaminación por el hombre. En suelos muy alcalinos (zonas muy calizas) un pH superior a 8,5 puede favorecer la conservación de metales como el hierro. Por el contrario terrenos graníticos, de pH más ácido, favorecen la corrosión.

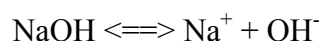
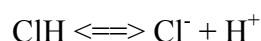
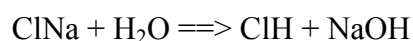
La salinidad del suelo, concretamente las sales solubles, contribuyen decisivamente en la conductividad del suelo. A parte, los aniones cloruro y sulfato, intervienen acelerando los procesos de corrosión (ver 2.3). Las regiones con alta pluviometría muestran baja concentración de sales solubles debido a la acción lixiviante de la lluvia. Por su parte, los carbonatos que se forman por precipitación de las aguas subterráneas, amortiguan la acción corrosiva de los cloruros. Por último, la presencia de sulfatos, permite la actuación de la corrosión bacteriana.

2.6 CORROSIÓN ACTIVA

Los principales agentes corrosivos son los iones cloruros, y su presencia es la causa de que un proceso corrosivo no se estabilice, es decir, es la causa de que la corrosión sea activa. Los iones sulfato, en algunos casos (ver 2.3.3), también colaboran.

Con anterioridad hemos mencionado que los productos de corrosión con el tiempo pueden llegar a formar una barrera que disminuya el proceso de corrosión. En este caso estaríamos ante una corrosión que denominaríamos estable o no activa. Desgraciadamente, esta circunstancia no es la más abundante en los metales de procedencia arqueológica. La mayoría de estos metales presentan una corrosión, en mayor o menor medida, de carácter activo.

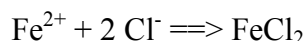
En el caso del hierro, al igual que ocurre con el cobre, este impedimento de poder constituir una barrera estable es debido a la presencia de iones cloruro. Estos iones cloruro proceden de las diferentes cloruros salinos existentes en cualquier entorno terrestre o subacuático. El más abundante sin duda es el cloruro sódico (ClNa), el cual, en presencia de la humedad natural, forma ácido clorhídrico e hidróxido sódico, que en disolución, se disocian en sus respectivos iones:



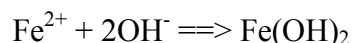
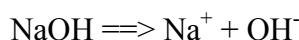
No se conoce tampoco con exactitud el mecanismo por el cual el cloruro acelera el proceso de corrosión. Sin embargo, sí se han descrito reacciones globales resultado de una suma de reacciones de las que en algunos casos se desconocen las especies intermedias que se forman (Gilberg, Seeley 1981). Parece ser que, de alguna forma, el ion cloruro destruye cualquier posibilidad de pasivación del metal. Desde el punto de vista de la conservación, sí esta sobradamente demostrado que su eliminación es esencial para la conservación del hierro.

Estos cloruros son aniones de pequeño tamaño y gran movilidad que, atraídos por las zonas anódicas, atraviesan con facilidad cualquier barrera de productos de corrosión dando lugar a disolución local del metal. Además, los productos de corrosión que se forman suelen ser muy solubles.

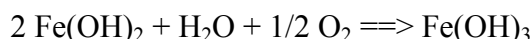
Un mecanismo clásico que describe la actuación del ion cloruro sería de tipo electroquímico constituido por una reacción de tipo oxidación-reducción. En las zonas anódicas el ion ferroso, procedente de algún producto de corrosión ya formado, reaccionaría con los iones cloruro para formar alguno de los posibles cloruros de hierro, por ejemplo, cloruro ferroso (Plenderleith, 1956 y Calleja, 1966)¹⁴:



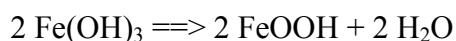
Mientras que en las zonas catódicas, en presencia de oxígeno, precipitaría alguna forma de óxido o hidróxido debido al aumento de la alcalinidad derivada de la formación del hidróxido salino, por ejemplo:



Hidróxido ferroso que, en presencia de más humedad y oxígeno, continúa oxidándose para formar el hidróxido férrico

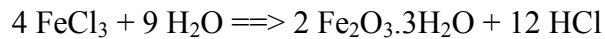
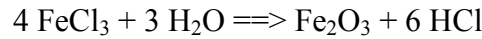
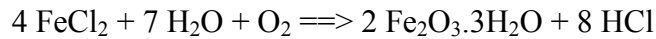
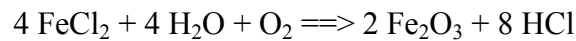


que con el tiempo se va transformando en óxido o oxihidróxido férrico

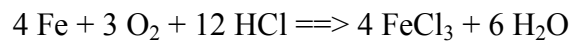
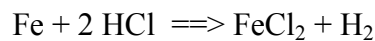


El cloruro ferroso es inestable y se oxida en presencia de oxígeno a cloruro férrico y óxido férrico (Bertholon, Relier 1990):

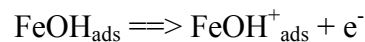
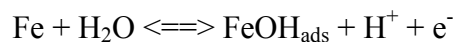
¹⁴ Posiblemente el anión Cl^- coordina especies intermedias de tipo FeOHCl_x^- . Suposición apoyada por la detección de las especies intermedias $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Novoa, Espada, 1984).



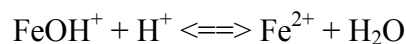
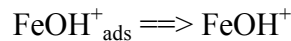
En cualquier caso, el cloruro se regenera y la reacción puede repetirse de nuevo hasta acabar con todo el hierro metálico. Se desprende ácido clorhídrico que a su vez ataca al hierro metálico transformándolo en cloruro ferroso y en hidrógeno:



No obstante, ante lo expuesto hay que decir que posiblemente las reacciones sean más complejas que las aquí expuestas. Baste por ejemplo referir en el caso de reacción de formación del ion ferroso que en realidad se suceden las siguientes etapas (Espada, 1986):



que en medio básico se produce la desorción:



Esta corrosión activa se detecta en el caso del hierro por la presencia de grietas o desprendimientos recientes de fragmentos o lascas superficiales y/o por la observación de pequeñas esferas huecas de color marrón (en inglés denominadas "sweaty"= sudor) sobre la superficie metálica, o por la acumulación de producto de corrosión marrón en el fondo de los huecos o cráteres que aparecen al desprenderse una lasca superficial.

Por otra parte, los cloruros también pueden ejercer una alteración de tipo físico sobre un hierro por eflorescencia salina. Un cloruro inicialmente disuelto en la humedad propia del suelo o mar puede trasladarse hacia un material poroso como es el caso de un hierro en proceso de corrosión. Y después, por descenso del índice de humedad puede cristalizar en los poros o entre las grietas del hierro. Esta cristalización conlleva un aumento de volumen producido durante el crecimiento del cristal creando así tensiones internas que provocan nuevos agrietamientos o desprendimientos de capas superficiales de productos de corrosión. De esta forma se pueden ir desprendiendo capas superficiales de magnetita del objeto de hierro o ir desprotegiéndose de la capa protectora de los productos de corrosión.

Los sulfatos también suponen un factor de alteración para el hierro (Stambolov, 1985) pero son bastante menos abundantes en el subsuelo y, además, se necesitaría una concentración superficial diez veces mayor que la de cloruro para producir un efecto similar de alteración (Feliu, 1988). No obstante, en un ambiente atmosférico, la presencia de dióxido de azufre, SO₂, provoca la formación de "nidos" de sulfato en puntos aislados de la superficie que se extienden hasta formar una capa de corrosión. La hidrólisis del sulfato ferroso formado en estos nidos controla su propagación (Feliu, Morcillo 1991).

2.7 ALTERACIONES POST-EXCAVACIÓN

El momento de la excavación afecta de forma decisiva en la conservación de todos los materiales que se extraen en una excavación arqueológica, pues se rompe bruscamente el equilibrio alcanzado entre las piezas y su entorno y que se ha mantenido durante cientos o miles de años.

Mientras el objeto metálico ha permanecido enterrado, los procesos de corrosión han ido disminuyendo en intensidad debido a la formación de los productos de corrosión que de forma progresiva van constituyendo una barrera de aislamiento del metal. De esta forma, con el tiempo se establece un equilibrio entre el metal y su entorno. Equilibrio que se rompe de forma brusca durante el momento de la extracción. Durante la extracción cambian de forma significativa las condiciones ambientales.

En el caso de los objetos de hierro, en relación con los distintos materiales que pueden surgir de una excavación arqueológica, y si exceptuamos los escasos materiales orgánicos que en ocasiones se han conservado hasta la actualidad, son los objetos que manifiestan un mayor deterioro por estos cambios posteriores a la excavación.

Entre las alteraciones que se producen al extraer un objeto de hierro de una excavación está, en primer lugar que, si la pieza mantiene aún núcleo metálico, continuará el proceso de corrosión que se ha producido mientras el objeto ha estado enterrado o sumergido. El mecanismo de esta corrosión continua siendo de tipo principalmente electroquímico, pero ahora en un ambiente atmosférico (ver 2.5.1). En el momento de la excavación se produce una disminución de la humedad relativa, un incremento en la concentración de oxígeno y un aumento de la temperatura en forma inestable.

No obstante, se producen nuevas alteraciones, propias de este nuevo estado posterior a la excavación. Las consecuencias sobre los objetos de hierro son conocidas: laminación, craquelado y desprendimiento de los niveles superiores de magnetita. Si el objeto está parcialmente mineralizado se produce el desprendimiento superficial de magnetita en forma de lascas, y si el objeto está totalmente mineralizado, el proceso puede continuar en forma de agrietamiento y terminar por fracturar el objeto. En el campo de la arqueología existen sobradas referencias de objetos de hierro almacenados en bolsas de plástico y acompañados de pequeños fragmentos ya desprendidos.

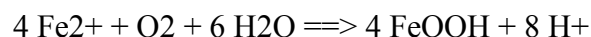
El hecho es que debajo de las exfoliaciones superficiales o entre los agrietamientos aparecen dos productos: un polvo naranja-marrón que, después de analizado (Turgoose, 1982) resulta ser akaganeita, y unas gotas o "sudor" de líquido ligeramente amarillo que resulta tener un pH ácido y estar compuesto principalmente por cloruro férrico, Cl_3Fe . Principal razón por la que generalmente se han relacionado estas alteraciones con la presencia de cloruros. Estas gotas, cuando disminuye la humedad, se secan formando como pequeños cascarones esféricos cuya composición es ahora $\text{Cl}_2\text{Fe} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Otro hecho contrastado es que las piezas parcialmente mineralizadas, pero que aún mantienen restos de núcleo metálico, presentan mayores efectos de alteraciones postexcavación que aquellas otras que están completamente mineralizadas (Watkinson, 1983).

Respecto a la causa de este deterioro, no existe un total acuerdo. Watkinson (1983) sugiere que la causa del deterioro es la continuación del propio proceso de corrosión metálica del hierro (especialmente por efecto del ion cloruro). Hace tal afirmación sobre la base de que, en igualdad de condiciones, los objetos de hierro que mantienen restos de núcleo metálico sufren mayores niveles de deterioro dentro del intervalo 20-90% de humedad relativa. A partir de sus pruebas obtuvo la referencia de que la mayoría de los hierros con densidad inferior a 2.9 gr/cc estaban totalmente mineralizados, contenían un bajo contenido en cloruros (probablemente inferior a 1000 ppm) y se confirmaban estables ante valores altos de humedad relativa.¹⁵

Por otra parte, Knight (1982) atribuye los efectos postexcavación a la cristalización de la akaganeita. Afirma que la akaganeita se forma por oxidación de iones ferroso y cloruro, de tal forma que si aumenta la concentración de oxígeno, se acelera el proceso de oxidación y cristaliza akaganeita en forma de grandes cristales que durante su crecimiento ejercen la presión que produce las exfoliaciones. Subraya así la importancia de la velocidad del secado del objeto de hierro y justifica los buenos resultados de conservación de hierros manteniendo los porcentajes de humedad relativa de la excavación.

Poco después, Turgoose (1982), coincidiendo con las ideas de Knight, concreta el proceso de alteración según la reacción:



De esta forma justifica también el que la reacción sea más rápida en presencia de núcleo metálico, pues entonces es mayor el aporte de iones ferroso. También explicaría el pH ácido

¹⁵ Un método de análisis sencillo para determinar la presencia de núcleo metálico es el cálculo de su densidad, es decir, del su relación peso/volumen. Y a partir de él se pueden obtener referencias válidas para definir su estabilidad.

Las radiografías son un medio para determinar la existencia de núcleo metálico pero son difíciles de interpretar cuando tan solo se conservan escasos restos de núcleo metálico.

que se forma en las gotas de "sudor", que ayudaría en forma de ClH a disolver más productos de corrosión y facilitar el agrietamiento del objeto.

Según esta teoría un hierro mineralizado no debería alterarse por estos efectos, pues no contiene ya iones ferrosos libres, pero lo que ocurriría en la práctica, es que la reacción podría continuar porque estos iones ferrosos podrían provenir de la descomposición de otros productos de corrosión por acción del ácido clorhídrico. Por último, también comprobó que teóricamente estas reacciones pueden producirse, a mayor o menor velocidad, incluso a valores de humedad relativa inferiores al 20%.

Por otra parte, tanto Turgoose, como Knight, también confirman la actuación de los iones sulfato en este proceso de alteración, comprobando su presencia detrás de algunas exfoliaciones en forma de cristales de sulfato ferroso $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Rozenita).

El hierro de fundición marino, por su parte, presenta unas alteraciones post-excavación características. Es un hecho contrastado (North, 1982) que en estos hierros, a las pocas horas de ser expuestos a un ambiente atmosférico, se produce un proceso rápido de corrosión en la zona limítrofe entre el grafito y el núcleo metálico que fuerza el desprendimiento de las capas superficiales. La reacción es exotérmica produciéndose calor que acelera a su vez el proceso de corrosión. También se producen cambios de coloración. En ocasiones, si el proceso es muy rápido, la superficie literalmente explota.

PRODUCTOS DE CORROSIÓN

3 PRODUCTOS DE CORROSIÓN

Los productos de corrosión que en mayor proporción encontramos en un objeto de hierro arqueológico terrestre son la magnetita (Fe_3O_4) y la goetita (alfa- $FeOOH$) (Turgoose, 1982). Sin embargo, en mayor o menor medida es posible detectar otros productos de corrosión

Actualmente, ordenados aproximadamente según su abundancia y sin separar tipos de

<u>Compuesto</u>	<u>Mineral</u>	<u>Fórmula</u>	<u>Color</u>
Hidróxido ferroso		$Fe(OH)_2$	verde pálido
Hidróxido férrico		$Fe(OH)_3$	rojo/marrón
Oxihidróxidos			
Goetita		$\alpha\text{-FeOOH}$	pardo-ocre
Lepidocrocita	$\Gamma\text{-FeOOH}$	naranja oscuro	
Akaganeita		$\beta\text{-FeOOH}$	rojo-marrón
Limonita		$\delta\text{-FeOOH}$?	pardo-marrón
Óxido ferroso			
Wuestita		FeO negro	
Óxido ferroso-férrico			
Magnetita		Fe_3O_4 (ó $FeO \cdot Fe_2O_3$)	negro
Magnetita hidratada	$2Fe_3O_4 \cdot H_2O$	verde	
Óxido férrico			
Hematita		$\alpha\text{-Fe}_2O_3$	rojo oscuro
Oligisto		Fe_2O_3	rojo/marrón
Cloruro ferroso	Lawrencita	$FeCl_2 \cdot 2H_2O$	
Cloruro férrico	Molisita	$FeCl_3 \cdot xH_2O$	
Oxicloruro		$FeOCl$	marrón
Sulfuro ferroso	Troilita	FeS	negro
Sulfuro férrico	Pirita	FeS_2	amarillo
Carbonato ferroso	Siderita	$FeCO_3$	gris
Sulfato ferroso h.			
Rozenita		$FeSO_4 \cdot 4H_2O$	gris
Melanterita		$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	azul/gris
Jarosita		$Fe_3(OH)_6(SO_4)_2Na$	amarillo-limón
Fosfato ferroso h.			
Vivianita		$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	azul/verde
Strengita		$FePO_4 \cdot 2H_2O$	
Silicato			
Gruenerita		$FeSiO_3$	gris/verde
Fayalita		$FeSiO_4$	

Ilustrac. 1 Tabla de productos de corrosión del hierro

yacimientos, se han detectado los productos de corrosión en objetos de hierro arqueológicos que figuran en la tabla adjunta.

3.1 CLORUROS DE HIERRO

Entre los diversos productos de corrosión del hierro hemos centrado el estudio en aquellos productos que potencialmente son capaces de producir corrosión activa: los cloruros de hierro.

Existen referencias¹⁶ de hace más de cien años que mencionan la presencia de cloruros en objetos de hierro, concretamente de cloruro ferroso (McCawley 1984), pero con posterioridad se han identificado varios compuestos más de cloruros de hierro.

Los productos de corrosión que se pueden encontrar sobre un objeto de hierro varían en tipo y concentración en función de la técnica de elaboración empleada y, sobre todo, del lugar geográfico del yacimiento arqueológico, influyendo decisivamente el microclima y la porosidad y composición del suelo. De hecho, una vez determinado el yacimiento arqueológico de procedencia, la variedad de productos de corrosión se reduce considerablemente (Watkinson, 1983).

Normalmente los productos de corrosión se identifican con precisión mediante la técnica de difracción de rayos-X y comparando las radiografías con patrones previamente elaborados (por ejemplo, los patrones Joint Committee on Powder Diffraction Standards)(Argo,1981; MacLeod, 1991) .

Por otra parte, no solo es importante poder identificar el tipo de cloruro que presenta un objeto de hierro sino que también es fundamental saber su localización para poder comprender su posible actuación en el proceso de corrosión, así como para encontrar la forma más efectiva para su eliminación del objeto.

Se pueden encontrar cloruros de hierro en cualquier parte del objeto pero químicamente se acumulan en la zona interna de los productos de corrosión, en contacto directo con el núcleo metálico. Esto se debe a que, durante la corrosión, el anión cloruro tiende a migrar hacia el ánodo, que es el núcleo metálico. Esta difícil accesibilidad es la característica que controlará su proceso de extracción.

Por otra parte, hay que indicar que existen cloruros activos y no activos, es decir, no todos intervienen directamente en el avance del proceso de corrosión del hierro.

¹⁶ E. Krause, *Ein neues Verfahren zur Conservirung der Eisen-alterthumer*; Verhandlungen der Berliner Sesellschaft fup Anthropologie, Ethnologie, und Urgeschichte, Vol.14, 1882, 533-538.

A continuación hacemos referencia a los compuestos más importantes de cloruros encontrados en un objeto de hierro (Gilberg, Seeley 1981):

3.1.1 Cloruro férrico

El cloruro férrico hidratado, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, es frecuente pero no aparece en grandes cantidades entre los productos de corrosión, pues durante las reacciones de corrosión se tiende a formar antes el cloruro ferroso que es más estable. Sin embargo, es el constituyente principal de los puntos de corrosión delicuescentes en forma de perla o cascara marrón que a menudo se encuentran sobre los objetos de hierro y que se suelen describir como "sudor" (ver 2.7). Esta circunstancia ocurre frecuentemente cuando los objetos con altas concentraciones de ion cloruro se secan rápidamente.

El cloruro férrico es inestable a la hidrólisis, convirtiéndose a $\beta\text{-FeO} \cdot \text{OH}$ (Akaganeita)¹⁷. Por tanto, es inestable en un medio marino pero puede formarse durante su exposición a un ambiente atmosférico. El cloruro férrico es un producto de corrosión que aparece solo en hierros de procedencia terrestre o en hierros marinos ya extraídos.

El cloruro férrico es soluble en acetona, propiedad que puede ser de utilidad para una limpieza superficial pero no para realizar un tratamiento de estabilización pues, aunque eliminásemos el cloruro férrico, permanecerían el resto de cloruros de hierro.

3.1.2 Cloruro ferroso

El cloruro ferroso hidratado, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, es el primer compuesto que se forma cuando se inicia el proceso de corrosión del hierro en presencia de iones cloruro. El anión cloruro una vez que llega al ánodo, para neutralizar su carga, reacciona con el catión ferroso y forma el cloruro ferroso. En hierros que han permanecido en un entorno con abundancia de cloruros suele aparecer en las zonas de picadura de corrosión rodeado de $\beta\text{-FeOOH}$ que es el producto en el que transforma, pero si la concentración de cloruros en el hierro es menor, apenas es visible, pues se transforma directamente a $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goetita) y $\gamma\text{-FeOOH}$ (Lepidocrocita).

Los cloruros ferroso y férrico se transforman por tanto en $\beta\text{-FeOOH}$ (Akaganeita), pero también pueden no transformarse totalmente y quedar ocluidos en el interior de la estructura cristalina de este compuesto.

3.1.3 Beta-oxihidróxido férrico (Akaganeita)

¹⁷ A.L. Mackay, " β -Ferric oxyhydroxide", *Min. Mag.* 32 (1960) p.545-557.

La akaganeita o beta-oxihidróxido férrico, beta-FeOOH, es el producto de corrosión más abundante en los hierros marinos que han estado expuestos al oxígeno¹⁸. La akaganeita se detecta preferentemente en las zonas superficiales con alta concentración de cloruros y corrosión activa. Su presencia se ha asociado con la inestabilidad (Argo, 1981), pero North (1982) comprobó que la akaganeita en sí misma no es causa de inestabilidad salvo que esté en contacto con otras sales higroscópicas como pueden ser el Cl_3Fe o FeOCl .¹⁹ North expuso pequeñas cantidades de diferentes productos de corrosión que contienen cloruros a condiciones de humedad del 50% H.R. y no detectó un efecto apreciable de corrosión por parte de la akaganeita y sí de las sales que eran higroscópicas.

La akaganeita es un mineral de estructura monoclinica del tipo del mineral holandita. Posee una gran capacidad de intercambio de iones de su estructura con los iones Cl^- y OH^- , llegando al extremo de que durante su descubrimiento se pensó en incluir el cloro como parte constituyente de su estructura cristalina, hasta que con posterioridad también se descubrió en la naturaleza el mineral akaganeita libre totalmente de cloruros.

Por tanto, en este producto, y al igual que ocurre con los otros alfa y gamma oxihidróxidos, no figura ningún átomo de cloro en su fórmula química pero, como resultado de intercambios iónicos, sí pueden aparecer intercalados entre su estructura cristalina. Hasta tal punto, que estos productos guardan en su interior una buena parte de los cloruros que contiene un objeto de hierro. El contenido de cloruros que contiene este producto puede variar entre 1,5 y 6 %²⁰.

Teóricamente la akaganeita pura (sintética), en un medio básico de pH superior a 12, se recristaliza en goetita y hematita, liberando así los cloruros. En la práctica, lo cierto es que estos cloruros no son totalmente eliminados durante un baño en agua ni siquiera en medio básico (Cornell-Giovanol, 1991)²¹.

La entrada de los cloruros en la estructura de la akaganeita se debe a su capacidad de intercambio iónico y a las variaciones de humedad relativa. Por encima de valores de humedad relativa superiores al 40% los iones hidroxilo del agua entran en la estructura molecular de la akaganeita y reemplazan a los cloruros dejando en su entorno inmediato un exceso de iones Cl^- e H^+ que en presencia de oxígeno producen corrosión local. Cuando la humedad desciende del 20%, el agua que se evapora se lleva los iones hidroxilo y en su

¹⁸ P. Keller, "Vorkommen, Entstehung und Phasenumwandlung von Beta-FeOOH in Rost", *Werkstoffe und Korrosion* 20, (1969) 102-108.

¹⁹ "Solo aquellas sales que absorben agua procedente de la humedad relativa ambiente son potencialmente causa de corrosión apreciable": U.R. Evans, "Mechanism of rusting", *Corrosion Science* 9 (1969) 813-821.

²⁰ P. Keller, "Eigenschaften von $(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})_{-2} \text{Fe}_8(\text{OH})_{16}$ und Akaganéit", *Neues Jahrb Mineralogie, Abh*, 113 (1970), 24-29.

²¹ J. Dousma, T.J. Van Den Hoven, P.L. De Bruyn, "The influence of chloride ions on the formation of iron (III) oxyhydroxide", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 40 (1978) 1089-1093.

sustitución entran los iones cloruro²². No obstante, el proceso inverso de eliminación de cloruros nunca llega a ser total, y así, por ejemplo, se conocen casos donde restos de 0,4% de contenido en cloruros son capaces de generar nuevos procesos de corrosión (Sjogren-Buchwald, 1991).

A largo plazo, en presencia de hierro metálico y en condiciones de humedad, la akaganeita se transforma en magnetita que es más estable.

Con este producto de corrosión obtenemos la evidencia de que en un hierro arqueológico nunca será posible eliminar de forma absoluta todos los cloruros. Y que estos cloruros residuales siempre podrán ser capaces de iniciar un proceso de corrosión del hierro.

3.1.4 Alfa-oxihidróxido férrico (Goetita)

El alfa-oxihidróxido férrico, alfa-FeO.OH, corresponde al mineral goetita y es el producto de corrosión más estable que puede encontrarse sobre un hierro y es en el que, al final, se transforman todos aquellos productos de corrosión que en condiciones naturales son inestables.

3.1.5 Gamma-oxihidróxido férrico (Lepidocrocita)

El gamma-oxihidróxido férrico, gamma-FeOOH, corresponde con el mineral lepidocrocita y es un producto de corrosión relativamente frecuente entre los objetos de hierro arqueológico de procedencia terrestre, que no así en los de procedencia marina. El gamma-oxihidróxido tiende a reaccionar con el ion ferroso para formar magnetita.

3.1.6 Óxido verde

El óxido verde tiene de fórmula $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{FeOOH}$ y aparece de forma exclusiva en hierros de procedencia marina. Es un producto inestable que se forma tan solo en ambientes donde el oxígeno es escaso. En presencia de aire se oxida rápidamente, a veces, en pocos instantes.

Algunos autores (North, 1982) plantean la posibilidad de que se forme también durante su almacenamiento en soluciones acuosas de NaOH.

En su estructura puede contener una cantidad variable de cloruros pero son eliminables mediante tratamientos de estabilización.

²² J. Post, V.F. Buchwald, "Crystal structure refinement of akaganeite", American Mineralogist (en prensa en 1990).

3.1.7 Oxiclорuro férrico

El oxiclорuro férrico, FeOCl, higroscópico, ha sido detectado por algunos autores (North, Pearson 1975, 1977) como el compuesto de cloro más abundante en hierros fundidos de procedencia marina.

Por el contrario, otros autores parecen dudar de su existencia (Gilberg, Seeley 1981; Argo 1981) debido a la dificultad de interpretar resultados de estructuras con composición aniónica variable y diferentes formas de cristalización.

No obstante, su existencia no carece de fundamento pues se ha detectado oxiclорuro férrico como especie intermedia durante la transformación de varios oxihidróxidos y cloruros. De hecho, North (1982) reitera la existencia de FeOCl, pero muy inestable ante la humedad y el oxígeno. North explica su difícil detección debido a que las técnicas de análisis utilizadas (XRD, IR y Mössbauer) pueden provocar oxidaciones de las muestras.

También se sabe que el oxiclорuro de hierro se transforma en akaganeita después de un proceso suave de hidrólisis, como es el caso del tratamiento con sulfito sódico, y que esta transformación se acelera con la temperatura (Argo, 1981)^{23,24}.

3.1.8 Cloruro sódico

Incluimos aquí el cloruro sódico no como un producto de corrosión²⁵, si no como un posible factor más de alteración por formación de eflorescencias salinas.

Un objeto de hierro forjado, parcial o totalmente mineralizado, es un material poroso y, como tal, susceptible de almacenar sales solubles (principalmente ClNa) procedentes del entorno. A partir de aquí, igual que ocurre con otros materiales porosos, al producirse una disminución de la humedad relativa las sales solubles contenidas en los poros cristalizan al irse evaporando el agua. Esta cristalización necesita un espacio para crecer, y si la concentración de sales es alta o el tamaño de los poros es pequeño, puede inducir tensiones internas que acaben produciendo agrietamiento, exfoliaciones o desprendimientos de capas superficiales de magnetita.

²³ P. Keller, "Vorkommen, Entstehung und Phasenumwandlung von β -FeOOH in Roost", Werkstoffe und Korrosion, 20 (1969) 102-108.

²⁴ O. Kratky, H. Nowotny, "Zur Kristallstruktur von β -FeOOH", Zeits. Krist., 100 (1939) 356-360.

²⁵ T. Valand, "The behaviour of sodium chloride on iron exposed to a humid atmosphere of nitrogen and oxygen", Corrosion Science 9 (1969) 577-584.

No obstante, el cloruro sódico es muy soluble en agua, por lo que, si su concentración no es muy alta, como en el caso de un hierro terrestre, es rápidamente eliminado en los primeros baños de estabilización.

3.1.9 Carbonato cálcico

El carbonato cálcico tampoco es un producto de corrosión del hierro pero es muy frecuente encontrarlo en objetos enterrados en zonas calizas como resultado de la precipitación del bicarbonato disuelto en las aguas subterráneas. También se encuentra en hierros marinos, pero aquí su naturaleza es principalmente orgánica.

El carbonato no supone ningún riesgo para la estabilidad del hierro pero sí supone una barrera más para la difusión de los cloruros durante su eliminación. Como tal, será necesario eliminar estos carbonatos antes de iniciar cualquier tratamiento de estabilización. Esta descarbonatación se realiza generalmente con ácidos orgánicos o ácidos minerales suaves, tales como el ácido fosfórico, ácido ortofosfórico o ácido fórmico.

3.2 PATINA

La pátina de un metal es un producto de corrosión que, debido a su uniformidad, extensión y aspecto, se le atribuye arbitrariamente un valor histórico, estético y documental.

Químicamente no se va a diferenciar del resto de los productos de corrosión por lo que, de antemano sabemos, que ningún tratamiento de limpieza químico podrá conservar la pátina de forma selectiva frente al resto de los productos de corrosión.

La pátina varía mucho de aspecto, grosor y coloración de un metal a otro. Incluso, no siempre es igual para una misma clase de metal, pues puede variar dependiendo de la composición del metal o de las características naturales del entorno inmediato del metal.

La pátina, a parte de su valor histórico y estético, proporciona una información valiosa sobre la pieza. Debido a su uniformidad, la pátina mantiene aproximadamente la forma original del objeto, aún en casos de que éste se encuentre totalmente mineralizado. También contiene huellas de las técnicas de elaboración o tratamientos metalúrgicos, e incluso, puede reproducir restos de componentes orgánicos del objeto que en su momento rodearon y estuvieron en contacto con el metal pero que ahora se encuentran mineralizados. Por todo ello, sobran razones que justifican los criterios internacionalmente admitidos que obligan a su mantenimiento.

No obstante, la conservación de la pátina puede ser un grave inconveniente para la conservación de algunos metales, como es el caso del hierro. La ubicación de los cloruros, en

el interior de los productos de corrosión, entre la pátina y el metal, hace que la pátina suponga un obstáculo que los cloruros tienen que atravesar durante los tratamientos de estabilización.

El concepto de pátina en los objetos de hierro se le atribuye a la magnetita. De color negro, se extiende de forma no del todo uniforme a lo largo de la superficie del hierro. Puede tener diferentes grosores, y si existe un alto grado de mineralización, puede ocupar todo el núcleo de lo que constituyó en su momento el objeto de hierro.

La superficie de la magnetita no es tan regular e uniforme como el caso de la pátina de un bronce. Además, en hierros elaborados por forja, el núcleo del metal no es del todo compacto, quedando huecos ocupados por escoria que permiten el acceso del aire. Estos huecos internos de aire permiten que durante las primeras etapas de corrosión, cuando se producen productos de corrosión de mayor volumen, ésta ocurra también en el interior de los huecos. Al aumentar de tamaño, estos productos de corrosión pueden deformar las capas superiores aún metálicas, dando lugar a la aparición de pequeñas geodas en superficie que no corresponden con la superficie original del objeto y hacen aún más irregular la pátina de los hierros forjados.

3.3 OBSERVACIONES

De toda la información presentada con anterioridad, se puede concluir que la mayor parte del ion cloruro presente en los productos de corrosión del hierro está incluido en las estructuras cristalinas de los diversos oxihidróxidos presentes, y en depósitos de cloruro ferroso hidratado que aparecen entre el núcleo metálico y la capa de corrosión.

Diversos estudios han demostrado, que una vez introducido entre la red cristalina, es imposible eliminar completamente los cloruros por procesos de lavado, aun después de períodos de tiempo indefinidos o bajo condiciones alcalinas.

La velocidad de extracción está también limitada por la penetrabilidad del disolvente, y aunque los disolventes orgánicos tienen bajas tensión superficial y viscosidad, sus constantes dieléctricas son demasiado bajas para desplazar al ion cloruro. La adición de una base tal como el hidróxido de litio en principio podría disminuir esta dificultad, pero esto no tiene en cuenta la subsiguiente disminución en la movilidad iónica que ocurre en los disolventes orgánicos.

Dada esta situación, el único método completamente eficaz para sacar los iones cloruros de sus posiciones en la red de las estructuras de los productos de corrosión debe incluir el cambio químico del producto que contiene el cloruro. Una vez formado el ion cloruro, debe eliminarse rápidamente mientras se mantienen unas condiciones de reducción (o por lo menos anaeróbicas), con idea de prevenir posibles corrosiones que reatrapen los iones cloruros antes de que puedan ser totalmente eliminados. Uno de estos tratamientos que se están investigando es el método alcalino de reducción con bisulfito sódico. En este caso es probable la conversión de la estructura cristalina a magnetita, con el subsiguiente aumento en la densidad

del producto de corrosión, así como la presencia de condiciones muy alcalinas, que tiene como resultado un aumento en la eficacia en la extracción de cloruros.

Los cloruros de hierro están incluidos en la red cristalina de uno de los hidróxidos de hierro, la akaganeita $\beta\text{-FeO(OH)}$ (Gilberg, Seeley, 1981). También pueden encontrarse entre las uniones intergranulares (Knight, 1982) que son las zonas atacadas prioritariamente por la corrosión.

No cabe duda de que la eliminación de los productos de corrosión, entre ellos la pátina, supondría una mejora en la accesibilidad y eliminación de los cloruros de hierro, pero es evidente que esta solución es inviable.

Los objetos de cobre durante su proceso de corrosión por picadura forma cloruros de cobre localizados y una capa compacta y uniforme de productos de corrosión. En el hierro ocurre todo lo contrario, la dispersión de los cloruros de hierro por todo el objeto y la relativa porosidad y permeabilidad de los productos de corrosión impiden cualquier solución basada en el aislamiento u oclusión de los cloruros. Dadas estas características, la única solución para la estabilidad de los objetos de hierro de origen arqueológico pasa por la eliminación de cloruros.

TRATAMIENTOS

4 TRATAMIENTOS DE CONSERVACION

4.1 ACONDICIONAMIENTO "IN SITU"

El acondicionamiento de los objetos de hierro en el momento de su extracción del yacimiento arqueológico es fundamental para su conservación. Es un momento crucial para el objeto en donde hay que evitar las alteraciones post-excavación (ver 2.7) y en donde un rápido tratamiento inicial permitirá una mayor efectividad de los posteriores tratamientos de estabilización.

Ya hemos visto (ver 2.7) que no existe un acuerdo unánime en cuanto a las posibles teorías que expliquen la causa de las alteraciones postexcavación, pero sí existe la evidencia de que para conservar un hierro, ya sea forjado o fundido, terrestre o marino, es imprescindible evitar su contacto con alguno de los tres elementos clave: humedad, oxígeno o cloruros.

Por tanto, en la extracción de un hierro, como no es posible la eliminación total e inmediata de los cloruros, el ambiente ideal de conservación será un ambiente húmedo y libre de oxígeno.

En la práctica esto se puede llevar a cabo sumergiendo las piezas en soluciones básicas de hidróxido sódico al 2%, aunque también se puede emplear carbonato sódico 5% o sesquicarbonato sódico al 5%. En hierros marinos se debe emplear el propio agua de mar para evitar posibles tensiones osmóticas, agua que luego se irá sustituyendo por agua dulce y agua destilada respectivamente.

En estas soluciones básicas se inicia ya la estabilización del hierro y al mismo tiempo se evita cualquier posible proceso de corrosión, pues el hierro es estable a pH básico y el hidróxido sódico actúa como inhibidor al contribuir en eliminar el oxígeno disuelto en el agua²⁶. El pH básico evita también cualquier acidez debida a la actuación de los cloruros. No obstante, las soluciones se deben controlar periódicamente y renovar antes de seis meses.

²⁶ Esto no es del todo cierto, lo sería si el NaOH estuviera perfectamente en contacto con el núcleo metálico durante la inmersión pero lo impide la capa compacta de productos de corrosión (Turgoose, 1982).

Algunos autores (North, Pearson 1987) también recomiendan la utilización del sulfito sódico durante su almacenamiento. No obstante, esto obliga a utilizar contenedores herméticos y mantener una temperatura de 60°C constante, lo que limita en gran medida el tamaño de las piezas a utilizar y los medios disponibles a pie de excavación.

A parte, existen también otras soluciones de acondicionamiento que pueden ser aplicadas en determinados casos o cuando no es viable el acondicionamiento ideal. Entre estas soluciones estarían la disminución de la humedad relativa por debajo del 20% y la congelación.

La disminución de la humedad relativa por debajo del 20% se realizaría en recipiente hermético e incluyendo algún agente desecante como gel de sílice. No obstante, no es la solución más aconsejable para hierros fundidos, siendo aplicable si el objeto de hierro ha sido elaborado mediante fundición (salvo que tenga un acabado superficial de grafito), apenas posee pátina y prácticamente todo él es núcleo metálico. El tamaño del recipiente, que nunca es totalmente hermético, limita también los objetos que podamos almacenar. El mantenimiento del % de H.R. obliga a un continuo control y mantenimiento.

Una última posibilidad sería la congelación de las piezas. De esta forma, al bajar la temperatura, disminuirían drásticamente la velocidad de los procesos de corrosión, evitando también la migración y movilidad de los iones del agua (McCawley, 1984; Knihgt, 1982). No obstante, no es una solución fácil para las condiciones que se dan en la mayoría de los yacimientos arqueológicos localizados en zonas climáticas templadas.

La elección final del tratamiento más adecuado dependerá del estado de conservación del objeto de hierro, de la técnica de elaboración, de las condiciones ambientales del yacimiento, de las dimensiones del objeto, y por último, de los medios disponibles.

Por último indicar, que en beneficio de la conservación del objeto, sería conveniente que el tiempo que transcurra desde la extracción en la excavación hasta el tratamiento definitivo debe ser el mínimo posible.

4.2 TRATAMIENTOS DE ESTABILIZACIÓN

Para conseguir la estabilidad de un objeto de hierro, como ya vimos (ver 2.3) cuando comentábamos los procesos de corrosión caben tres soluciones:

- Eliminar el oxígeno del aire o sustituirlo por un gas inerte.
- Mantener atmósferas completamente secas.
- Eliminar los cloruros de entre los productos de corrosión.
-

Las dos primeras soluciones son inviables en la mayoría de los casos por razones múltiples: tamaño del objeto, criterios de exposición, coste económico, etc., por lo que la solución más práctica es la de eliminar los cloruros.

En la estabilización de metales, como ocurre en general con todos los tratamientos de restauración, no existe un único tratamiento que sea aplicable de forma uniforme a cualquier objeto.

No obstante, realizada una revisión de los métodos de estabilización más utilizados en la actualidad, se han seleccionado y clasificado los siguientes:

Métodos de lavado

- Lavado intensivo con agua
- Sesquicarbonato sódico
- Hidróxido de litio
- Sulfito sódico
- Aminas
- Soxhlet
-

Métodos electrolíticos

- Electrosmosis
- Electroforesis
- Dialisis
-

Métodos de reducción a alta temperatura

- Reducción térmica con hidrógeno
- Plasma de hidrógeno
-

Métodos de inhibición

- Taninos
- Polifosfatos
- Cera microcristalina
-

La importancia que el tratamiento de estabilización tiene en la conservación del hierro arqueológico y la dificultad de realizarlo de forma completa y efectiva, sería una explicación razonable al gran número de tratamientos existentes, muchos de los cuales son tan solo referencias de ensayos satisfactorios pero que continúan en fase de estudio y optimización.

4.2.1 Lavado intensivo con agua

Este método de estabilización inicialmente se utilizaba expresamente para los objetos de bronce²⁷ pero con posterioridad (Plenderleith, 1956) se ha convertido en un tratamiento común y aplicable a todos objetos arqueológicos de naturaleza metálica. Básicamente consiste en la inmersión total y de forma continuada del objeto en baños de agua destilada o desmineralizada que se renueva periódicamente.

Es un método de estabilización muy lento pero se puede acelerar calentando y enfriando alternativamente los sucesivos baños de agua. Al calentar se consigue dilatar el poro de la pátina y de las grietas del núcleo metálico, con lo que entra más agua pura a su interior, que posteriormente, al enfriar y contraerse el poro, expulsa el agua con las sales al exterior. El resultado de esta acción repetida y continuada produce un bombeo de agua pura hacia el interior de los poros del metal, con el resultado de que se acelera apreciablemente el proceso de desalación. Este tratamiento tiene el inconveniente de que los sucesivos cambios de temperatura, aunque no sobrepasen los 70-80°C, pueden ocasionar el desprendimiento parcial o total de la pátina debido a que el núcleo metálico y la pátina tienen distintos coeficientes de dilatación térmica. Esta circunstancia es especialmente peligrosa en piezas metálicas parcialmente mineralizadas y de formas alargadas.

Por otro lado, hay que advertir que una prolongada permanencia en un medio acuoso ayuda a disolver cualquier tipo de sustancia y no solo aquella que queremos eliminar. Al mismo tiempo proporciona condiciones favorables para nuevos procesos de corrosión, por lo que deberemos llegar a soluciones intermedias en cuanto a los tiempos de duración del tratamiento, o recurrir al empleo de un inhibidor de corrosión.

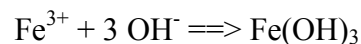
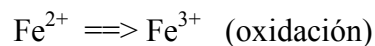
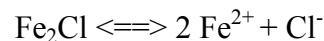
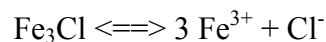
Una variante de este método consiste en realizar primero una humectación previa del metal con vapor de agua²⁸ seguido de una inmersión en agua pura a una temperatura de 80°C. Por encima de esta temperatura el oxígeno del agua tiende a desprenderse evitando así la corrosión del hierro. Además, se consigue una mejor y más rápida penetración del agua, inicialmente en forma de vapor, dentro de los poros del metal en donde se condensa y disuelve a los cloruros. Después del baño se extrae la pieza y se mantiene colgada en ambiente con

²⁷ R.M. Organ, "The Washing of Treated Bronzes", *Museums J.*, 55 (1955), 112-119.

²⁸ F. Ers'Feld, R-D. Beck, "Zum Problem der Entsalzung Metallener Fundobjekte", *Restaurierung und Museumstechnik* 4 (1981), Museum für Ur- und Frühgeschichte Thüringens, Weimar.

vapor para continuar la eliminación de cloruros. El proceso vapor-agua se repite las veces necesarias. Con este método se consigue una eliminación profunda de cloruros solubles pero tiene el inconveniente de que el tamaño de las piezas a estabilizar estará siempre condicionada por el tamaño del horno en donde se prepare el vapor de agua. También hay que tener en cuenta que la entrada de vapor también favorece la entrada de aire y oxígeno con lo que habrá que evitar tratamientos largos que puedan ocasionar procesos de corrosión.

Otra variante de este método (Pearson 1972, North y Pearson 1978), sin duda la más utilizada, consiste en utilizar un baño de agua con pH muy básico resultado de diluir un 2% de NaOH. De esta forma el objeto de hierro se mantiene estable durante períodos de tiempo prolongados incluso en presencia de iones cloruro (ver 2.6). Además, se acelera la extracción de los cloruros solubles, pues el equilibrio de la reacción de solubilidad se inclina hacia la formación de los correspondientes iones cloruro y férrico (o ferroso) por la mayor tendencia de este último de formar hidróxido férrico ($K_{PS} = 10^{-36}$). Se forma preferentemente hidróxido férrico porque en medio básico el ion Fe^{2+} se oxida a ion Fe^{3+} .



Con esta variante se procede operativamente (North 1987) de la misma forma que si utilizáramos solo agua pero teniendo en cuenta que en los últimos baños es necesario eliminar la NaOH utilizada. Para ello en el penúltimo baño no se añade NaOH, sumergiendo la pieza solo en agua. La pieza continúa inhibida pues en las oquedades de la pieza quedan restos suficientes de NaOH como para obtener todavía un valor de pH superior a pH=10 y continuar actuando como inhibidor, evitando así cualquier proceso de corrosión del hierro. El último baño se realiza de nuevo solo con agua pero se deben de añadir una mínima cantidad (1000 ppm) de algún inhibidor de corrosión, tal como el $NaNO_2$ o el Na_2CrO_7 (sódicos o potásicos).

En almacenamiento o tratamientos muy prolongados (superiores a seis meses) hay que controlar el volumen y pH de la solución de NaOH, pues como las soluciones absorben dióxido de carbono de la atmósfera, la concentración de ion carbonato o bicarbonato puede ir aumentando y el pH disminuyendo.

También se ha utilizado el CO_3Na_2 como alternativa de la NaOH para obtener un pH básico pero el pH resultante es inferior a pH=12 y el tratamiento es mucho más lento.

A la hora de llevar este tratamiento a la práctica cabe hacer algunas puntualizaciones:

- Es preciso asegurarse de la eliminación de restos de NaOH pues al secarse podrían provocar la eflorescencia de sales de NaHCO_3 que favorezcan el desprendimiento de láminas superficiales de magnetita.
- Teóricamente es posible comprobar la eliminación de los restos de NaOH midiendo el pH de la solución pero esto es solo un valor aproximado pues en la práctica los iones OH^- pueden reaccionar con el CO_2 atmosférico para formar bicarbonatos solubles que enmascaran la medida de pH.
- Las soluciones cromadas (Cr VI) son altamente tóxicas y afectan, además, a las estaciones de tratamiento de agua residuales, por lo que no deben de verterse en circuitos normales de desagüe. Por tanto, es más aconsejable la utilización de nitritos.
- El que en estos tratamientos el proceso de eliminación de cloruros se acelere químicamente puede ser una posible explicación al hecho de que sea menos notorio cualquier efecto acelerador de la eliminación de cloruros por efectos físicos como la utilización de ultrasonidos o el favorecer la dispersión de los cloruros por aumento del volumen del baño de desalación.

4.2.2 Sesquicarbonato sódico

El método de desalación de objetos de hierro con sesquicarbonato sódico fue originalmente recomendado por Scott en 1921²⁹, el cual también se aplicaría satisfactoriamente a objetos de bronce unos años después (Rees-Jones, 1972)^{30,31}.

El procedimiento óptimo (Oddy y Hughes, 1970) consiste en colocar el objeto de hierro en un recipiente de cristal y cubrirlo completamente con una solución al 5% de sesquicarbonato sódico en agua destilada. Durante la primera semana es conveniente cambiar diariamente la solución pues es cuando se produce el mayor aporte de cloruros. Después puede realizarse semanalmente durante aproximadamente diez semanas. Se considera acabado el tratamiento cuando el contenido de cloruros sea mínimo y constante (ver 4.3.2). Si el nivel de cloruros se mantiene constante el tratamiento se puede dar por concluido, y si después de 10 semanas aún se producen fluctuaciones superiores a los 10 ppm entonces se sumerge de nuevo durante 4 semanas.

²⁹ A. Scott, *The Cleaning and Restoration of Museum Exhibits*, Report upon INvestigations Conducted at the British Museum, H.M.S.O., Londres, 1921.

³⁰ A. Scott, "The Restoration and Preservation of Objects at the British Museum", *J. Royal Society of Arts*, LXX (1922), pp. 327-338.

³¹ A. Scott, *The Cleaning and Restoration of Museum Exhibits*, Second Ruport upon Investigations Conducted at the British Museum, H.M.S.O., 1923.

Para el análisis de cloruros, y antes de añadir el nitrato de plata, se debe de añadir ácido hasta neutralizar los restos de sesquicarbonato y carbonatos lo que se detecta fácilmente por el desprendimiento efervescente de CO_2 .

Conviene mantener tapado el recipiente para que el polvo o el aire no provoquen posibles contaminaciones por depósitos de polvo, al igual que para evitar la evaporación del agua de la solución. También hay que controlar la pureza del sesquicarbonato que fácilmente puede contener unas 4 ppm en soluciones preparadas al 5%.

En esencia este método no supone ninguna ventaja adicional con respecto a los demás métodos, y por el contrario, como parecen mostrar estudios recientes (North, 1978), es un método más lento que el simple lavado intensivo. Pero cabría hacerse unas preguntas, ¿Esta misma relación se mantiene a mayores temperaturas? y ¿Por qué no aumentar el porcentaje de sesquicarbonato?, En los broncees puede hacer desaparecer la pátina, pero ¿qué ocurrirá con la pátina más gruesa y resistente del hierro?

4.2.3 Reducción alcalina con sulfito sódico

El tratamiento con sulfito sódico, o también denominado tratamiento de reducción alcalina, está reconocido como el más eficaz para objetos de hierro de origen submarino. No obstante, también se conocen casos donde no ha dado buen resultado este método, quizás por una aplicación incorrecta o en condiciones inadecuadas. De hecho, se sabe que este tratamiento no es del todo efectivo cuando se aplica a objetos terrestres o hierros marinos que se han dejado secar al aire (Gilbert, Seeley, 1982).

Fue originalmente publicado³² en 1975 como método de eliminación de cloruros de objetos de hierro fundido de procedencia submarina. Básicamente consiste en la inmersión del objeto de hierro en una disolución de NaOH 0.5M / Na_2SO_3 0.5M a una temperatura de 60°C en ausencia de aire. El contacto continuo del ion sulfito con el oxígeno del aire acabaría por transformarlo completamente en ion sulfato, dejando así de tener efecto.

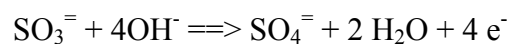
Por tanto, se debe de utilizar un recipiente hermético, en donde la pieza puede permanecer durante varios meses e incluso años sin que ocurra ningún proceso de corrosión. Esto es importante también desde el punto de vista de que esta larga estabilidad permite la utilización de este método no solamente durante la etapa de tratamiento de estabilización sino

³² N.A. North and C. Pearson, "Alkaline sulfhite reduction treatment of marine iron", *ICOM Committee for Conservation, 4th Triennial Meeting, Venice* (1975) 75/13/3, 1-14.

N.A. North and C. Pearson, "Investigation into methods for conserving iron relics recovered from the sea" *IIC Stockholm Congress, Conservation in Archaeology and the Applied Arts*, (1975) pp. 173-181.

también durante el período de tiempo, a menudo excesivamente largo y no en las mejores condiciones, en que la pieza ha de estar almacenada en espera de tratamiento. No obstante, durante el tratamiento de estabilización es conveniente, además, que el baño esté en continua agitación. Al finalizar el tratamiento se elimina el exceso de sulfito mediante un baño de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0.1M.

En la misma publicación también se hace referencia a un posible mecanismo para explicar el funcionamiento del tratamiento. Se conoce desde hace años el poder inhibidor de corrosión del sulfito sobre el hierro y otros metales debido a su capacidad de eliminación del oxígeno disuelto en el agua, pero en este caso, además, influye su capacidad reductora. El ion sulfito es un gran reductor debido a su capacidad para oxidarse en medio básico a ion sulfato según la semirreacción redox:



North y Pearson analizando muestras de productos de corrosión de objetos de hierro antes y después de ser tratados constataron la reducción de parte del oxiclورو férrico y oxihidróxido férrico a magnetita. Reacción que atribuyeron al poder reductor del ion sulfito. Con posterioridad Gilbert y Seeley (1982) contribuyeron de forma importante en el esclarecimiento del mecanismo de actuación del tratamiento comprobando que esta misma reducción a magnetita se producía en objetos de hierro submarinos recién extraídos y mantenidos solo con NaOH 0.5M a 60°C y también en recipientes herméticos en ausencia de oxígeno. La conversión de la magnetita ocurre como resultado de reacciones que incluye la formación de hidróxido ferroso. Iones ferrosos que por efecto de una oxidación atmosférica no se encontrarán en aquellas piezas que se hayan dejado secar después de extraerlas de un medio submarino. Esto explica también la incapacidad de este método de convertir en magnetita productos de corrosión de objetos de hierro forjado y de procedencia terrestre. Todo esto, refuerza la importancia de ese período de tiempo cuando la pieza está húmeda y recién extraída de cara a su posterior tratamiento de estabilización (ver 2.7).

Los autores en su publicación original también postulaban la transformación del cloruro férrico a magnetita por acción del sulfito sódico pero hay que tener en cuenta que se ha comprobado³³ que, con un pH alto, el cloruro férrico precipita como oxihidróxido férrico, amorfo, previa polimerización del $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Y, por tanto, la transformación posterior a magnetita se realiza sin intervención del sulfito.

Durante la aplicación de sulfito se forma goetita durante la reducción, que acaba transformándose en magnetita. No ocurre igual con la goetita que se había formado mucho más lentamente como producto natural de corrosión (Gilbert-Seeley, 1982). Así, vemos que

³³ T. Misawa, k. Hashimoto y S. Shimodaira, "The mechanism of formation of the iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature", *Corrosion Science* 14 (1974) 131-149.

en la aplicación de este tratamiento se da un ejemplo del distinto comportamiento químico de dos compuestos químicamente iguales pero formados durante períodos de tiempo distintos.

La gran eficacia del sulfito sódico se debe también a su menor tensión superficial, dos veces inferior a la del agua destilada, lo que favorece su penetración entre los productos de corrosión y le permite acceder a mejor a los cloruros.

La reducción alcalina en caliente con sulfito sódico es, por tanto, un excelente método de estabilización de objetos de hierro fundido de origen submarino, siempre que se evite cualquier secado y oxidación atmosférica. Estabilización que incluye, además, la transformación parcial de parte de los óxidos e hidróxidos de hierro en magnetita con la consiguiente reducción de volumen dentro de la capa de productos de corrosión debido a la mayor densidad de la magnetita. Se produce, por tanto, un aumento en la porosidad de la capa de productos de corrosión que acelera el proceso de dispersión de los cloruros.

Para el caso de hierros forjados y de origen terrestre³⁴ (Rinny-Schweizer, 1981) la utilización del sulfito sódico en los baños de estabilización continua, parece tener un buen resultado en la eliminación de los cloruros pues elimina también aquellos que no son solubles en agua. Pero, en este caso, no se produce ningún tipo de reducción de productos de corrosión a magnetita.

Teóricamente en el hierro marino se produce un endurecimiento de la zona grafitada, que ayuda a mantener las huellas y relieves superficiales (North, 1987). Por otro lado, el proceso de reducción química debilita la pieza aumentando su fragilidad y obligando en algunos casos a reforzar la pieza con tratamientos de consolidación (McCawley, 1984). De hecho, en algunos casos, durante la utilización de este método se han producido roturas de piezas de hierro especialmente frágiles (Bryce, 1979). Probablemente esto fuera debido al aumento de presión que se produce dentro del recipiente hermético donde tiene lugar la estabilización por desprendimiento del hidrógeno que se produce durante la reacción. Por tanto, conviene evitar este método para piezas de hierro poco compactas como el caso de piezas realizadas por forja y avanzado estado de mineralización, en donde sea escaso o no exista núcleo metálico. En estos casos es fácil que el aumento de presión provoque la exfoliación de las capas de del hierro forjado ya mineralizadas en magnetita.

³⁴ A. Rinny, "Vergleichende Untersuchungen zur Entsalzung von Eisenfunden" *Arbeitsblätter für Restauratoren*, Heft 1 (1979) pp. 130-140.

A. Rinny, "Entsalzung von Eisenfunden mit alkalischer Sulfidlösung" *Arbeitsblätter für Restauratoren*, Heft 1 (1982) pp. 160-174.

Aparentemente, según algunos autores³⁵ el tratamiento da mejor resultado en hierros terrestres que en hierros marinos. No obstante, cabría preguntarse si la comparación se refiere a hierros marinos mantenidos con humedad o si se han dejado secar al aire.

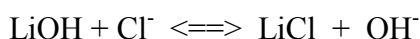
Una precaución a tener en cuenta es que, cuando se necesite neutralizar una solución alcalina de sulfito, sobre todo si se trata de grandes cantidades, es conveniente primero airearlas por lo menos dos semanas para provocar la oxidación del ion sulfito en inocuo ion sulfato. De lo contrario, al añadir el ácido se producirá el desprendimiento de SO₂ venenoso. Si se trata de cantidades menores se puede emplear una solución de hidróxido de bario 0,1 M.

En cualquier caso, hoy por hoy, este método de estabilización es el que más se utiliza como así lo respalda la bibliografía existente (Rinuy-Scheizer, 1981), y como corresponde al tratamiento más reciente y de mejores resultados, si se compara con los demás métodos hasta ahora conocidos.

4.2.4 Hidróxido de litio

Este tratamiento fue propuesto por primera vez por R. Ake-Bresle en su patente publicada en 1974³⁶ como resultado de un trabajo experimental sobre aceros modernos, y más tarde, como suele y debe ocurrir con frecuencia en restauración, Fabech y Trier (1978) adaptaron el tratamiento para hierros arqueológicos.

El procedimiento recomendado consiste en sumergir el hierro en una disolución de hidróxido de litio entre 0.2-0.4 % en alcohol. Durante la estabilización los cloruros reaccionan con el hidróxido de litio para formar el cloruro de litio que tiene una gran solubilidad en alcoholes y otros disolventes orgánicos.



En una segunda etapa, durante un rápido secado al aire, los restos de hidróxido de litio que no hubieran reaccionado se transforman en carbonato de litio por reacción con el dióxido de carbono atmosférico. De esta forma, según indica Bresle, se formaría un entorno alcalino alrededor del metal que pasivaría su superficie, añadiendo así una acción inhibidora aparte de la propiamente de estabilización. No obstante, este efecto inhibidor añadido es cuestionado por algunos autores (Watkinson, 1982).

³⁵ E. Nosek, "Research and conservation of the iron objects currently displayed at the salt mine museum", Conservation of Iron Objects Found in Salty Environments, Ed. R. Organ, E. Nosek y J. Lehmann, Historical Monuments Documentation Centre, Varsovia, Polonia, (1978) 9-20. (Ver también A. Rinuy).

³⁶ S.A. Bresle, "A method and a composition for reducing the rust of articles of iron and steel of ferrous alloys", *British Patent* nº 1358 146, 1974.

S.A. Bresle, "Nya metoder för konservering av antikvariska järnföremål", *Jernkont. Ann.* 158 (1974) 33-36.

Para la disolución se utilizan etanol, metanol o mezcla de metanol e isopropanol. En cualquier caso se trabaja a temperatura ambiente para evitar el riesgo de inflamación del alcohol. Es preferible realizar la estabilización en recipientes herméticos pues hay que tener presente también que, si bien el tratamiento no es acuoso el alcohol, sí puede absorber humedad de la atmósfera.

El tratamiento en sí presenta la gran ventaja de no ser acuoso, disminuyendo considerablemente los procesos de corrosión que pudieran darse durante la estabilización y posterior secado del metal. Por otra parte, es necesario evitar piezas que hayan sido previamente consolidadas o reconstruidas con consolidantes solubles en disolventes orgánicos.

También se ha cuestionado la alta higroscopicidad y deliquesencia (incluso a 15% de Humedad relativa) que presenta el cloruro de litio³⁷. No obstante, las cantidades detectadas después de un tratamiento son mínimas, además, hay que pensar también en que parte de los cloruros de hierro no eliminados también son higroscópicos.

4.2.5 Aminas

El estudio de la estabilización por inmersión en soluciones acuosas de aminas se inició en base a la capacidad de las aminas de favorecer la transformación de la akaganeita en magnetita facilitando así la extracción de los cloruros contenidos en el interior de la estructura cristalina de la akaganeita³⁸. Según se ha podido comprobar, en presencia de vapores de etilendiamina, la akaganeita sintética se transforma en magnetita³⁹ (McCawley 1984).

Por otra parte, la etilendiamina en disoluciones acuosas tiene un pH entre 12-13, se carga positivamente y forma complejos estables con los iones cloruro. Como los oxihidróxidos de hierro por encima de valores de pH=8,5 se cargan negativamente facilitan la permeabilidad de la etilendiamina a través de las capas de corrosión. Una vez en los poros se forma el complejo con el ion cloruro que es soluble y se difunde hacia el exterior del objeto (Stambolov, 1985).

El método consiste en sumergir el objeto de hierro en una solución acuosa de etilendiamina (1-2 diaminoetano) al 5% a 70°C. Periódicamente se analiza el contenido en cloruros del baño y se renueva hasta que la concentración de cloruros disminuye hasta unos valores mínimos y estables. Además de etilendiamina, también se han utilizado trietanolamina

³⁷ U.R. Evans, *The Rusting of Iron: Causes and Control*, London, 1972.

³⁸ James Argo, "Treatment of corrosion with amines" *Conservation News*, United Kingdom Institute for Conservation, 17 (1982) 7-9.

³⁹ J.A. Logan, "An approach to handling large quantities of archaeological iron" 84.22.14-17 ICOM 7°, Copenague 1984.

(TEA) o un compuesto denominado *Vak IV* que contiene un 5% de trietanolamina, 6% de formaldehído, 6% de isopropanol y 5% de sosa⁴⁰.

Aparte del proceso de estabilización, las aminas también parecen aumentar la estabilidad de los hierros ante valores altos de humedad probablemente debido a los restos de aminas que actuarían como inhibidores de la corrosión.

4.2.6 Amoníaco líquido

Existen varias referencias a la utilización del amoníaco para la eliminación de cloruros en objetos de bronce⁴¹ e incluso para objetos de hierro a través de la utilización de carbonato hidróxido-amónico⁴².

Este método se basa en la similitud entre las propiedades del agua y del amoníaco pero con la ventaja de que el amoníaco disuelve también compuestos insolubles en agua y que, mientras sea amoníaco anhidro, evitará posibles procesos de corrosión. También tiene menor tensión superficial y por lo tanto mejor penetrabilidad entre materiales porosos. La aplicación de este tratamiento a los objetos de hierro fue desarrollada por Gilberg y Seeley (Gilberg-Seeley, 1982).

El procedimiento consiste en sumergir el objeto de hierro en amoníaco líquido para lo cual se hace necesario trabajar en recipientes cerrados que resistan altas presiones si queremos trabajar a temperatura ambiente. Para renovar el baño líquido se utiliza un extractor soxhlet. La optimización del tratamiento pasa por un pretratamiento en amoníaco líquido durante 24 h seguido de un baño en agua en atmósfera inerte de nitrógeno todo ello dentro de un extractor soxhlet.

El tratamiento transcurre probablemente por un mecanismo de doble acción. Por un lado la eliminación directa del ácido clorhídrico por formación de cloruro amónico y/o por otro lado, la formación con el agua residual del interior de la pieza de una solución muy básica que hidrolizaría los productos de corrosión.

El método, aunque no disuelve la akaganeita, se puede considerar que da resultados satisfactorios en objetos de hierro fundido. No obstante, su aplicación supone una serie de inconvenientes: La complejidad de trabajar a 10 atm de presión y el peligro de manejar un

⁴⁰ P. Harrison, "The conservation of archaeological iron with amines", ICOM Metal Working Group, Newsletter 4, 1988, p.10-13.

⁴¹ A. Thouvenin, "Une nouvelle méthode de déchloruration des bronzes antiques provenant des fouilles", Revue Archéologique 2 (1958) 180-182.

⁴² H. Ladeburg, "Konservierung der Eisenteile der Bremer Kogge", Der Präparator 19 (1973) 11-20.

producto tóxico. Esto supone que este tratamiento solo sea utilizado por personal especializado que esté técnicamente preparado.

4.2.7 Métodos electrolíticos

Los métodos electrolíticos de estabilización de metales son métodos que se basan en la eliminación de cloruros por la condición de anión que adquiere el ion cloruro cuando se disuelve. Como tal anión, cuando se encuentre dentro de una cuba o pila electrolítica, tenderá a emigrar al ánodo correspondiente. Por tanto, si el baño de estabilización de un hierro se prepara dentro de una cuba electrolítica, se consigue rebajar la presión osmótica del ion cloruro dentro del baño y acelerar su disolución desde el objeto de hierro.

Electroforesis: En la aplicación de un tratamiento por electroforesis el procedimiento es igual al de un tratamiento de limpieza por reducción electrolítica pero en este caso los valores de potencial eléctrico que se establecen son muy inferiores⁴³. No se pretende limpiar al objeto sino tan solo establecer un mínimo gradiente de potencial que acelere la movilidad de los iones cloruros que se van disolviendo. Normalmente no se supera el valor de potencial de 1 Volt., con lo que también se evita cualquier desprendimiento brusco de hidrógeno que pudiera afectar al objeto.

El procedimiento consiste en conectar el núcleo metálico del objeto con el polo negativo y sumergirlo en un baño de electrólito que generalmente se trata de una disolución diluida de hidróxido sódico. Se sumerge el otro electrodo y se cierra el circuito.

Un proceso de estabilización por electroforesis es bastante más rápido que el de electrólisis pues, aunque los valores de potencial que se establecen son muy bajos, sí producen una reducción parcial de los productos de corrosión del metal, ya que al irse transformando en un producto de menor densidad produce un aumento de porosidad. Esta mayor porosidad de los productos de corrosión facilitará la difusión de los iones cloruros del metal.

El método de electroforesis se puede utilizar de forma independiente, combinandolo con el de electrólisis, o como es más frecuente, puede servir como tratamiento de preparación para otros métodos de estabilización por lavado. El aumento de porosidad que produce entre los productos de corrosión va a ser un factor determinante para facilitar la difusión del ion cloruro que, como ya hemos visto (ver 2.6), tiene que atravesar para poder pasar a la disolución.

⁴³ Pearson (1972) aplica inicialmente una intensidad de aprox. 10 A/m², y posteriormente (North-Pearson, 1978) establece una diferencia de potencial de 2.3-2.5 Volt.

Existen referencias de haber utilizado este método incluso con piezas de hierro previamente parafinadas antes de haber tenido un tratamiento de estabilización (Stambolov, 1985).

Electrósmosis: A diferencia de lo que ocurre con el tratamiento por electroforesis, en el tratamiento de electrosmosis no existe conexión eléctrica con el núcleo metálico del objeto. De hecho, con este método no es imprescindible que exista núcleo pudiendo estabilizarse piezas totalmente mineralizadas. El objeto a tratar simplemente permanece presente mientras en el baño que le rodea transcurre un proceso electrolítico acelerándose la eliminación de cloruros porque éstos tienden a alejarse del objeto para ir en dirección del electrodo positivo.

El proceso se realiza sumergiendo el objeto en un recipiente no metálico que contenga una disolución diluida (1-2 %) de hidróxido sódico. Se sumergen también los dos electrodos positivo y negativo, que generalmente son de acero inoxidable, y se establece una diferencia de potencial de aproximadamente 10 Volt.

Para mejorar la movilidad iónica dentro de la disolución es conveniente calentar ligeramente (sin sobrepasar 40-50°C), así como incluir un agitador mecánico. Periódicamente hay que renovar el agua del baño.

El tratamiento es largo y el tiempo de duración depende, entre otros factores, de la forma y grosor de la pieza a tratar, pero en cualquier caso no suele ser inferior a un mes.

Una variante a este tratamiento es la electrodiálisis (Bertholon-Pain, 1987), que consiste en interponer membranas selectivas al paso de iones entre el objeto y los electrodos. Estas membranas se realizan con resinas intercambiadoras de iones que filtran los iones que las atraviesan y permiten el flujo iónico en una sola dirección. De esta forma contribuyen a mantener una baja concentración de cloruros en la solución que acelera su difusión.

Durante los procesos de estabilización electrolíticos los valores de potencial eléctrico utilizados son tan bajos que no tienen porque formarse depósitos de hierro reducido ni desprendimiento de hidrógeno.

Los objetos de hierro elaborados por fundición y acabados con un recubrimiento de grafito, pobre en hierro pero buen conductor eléctrico, hacen que tengan buenas cualidades para aplicar algún método electrolítico.

Por último, mencionar también la posibilidad de realizar estos tratamientos en un medio no acuoso⁴⁴, como por ejemplo alcohol, evitando así la etapa de secado y disminuyendo el peligro de nuevos procesos de corrosión, sobre todo, si pensamos en objetos muy delicados. Por otra parte, al sustituir el agua, normalmente se utiliza un nuevo disolvente de menor

⁴⁴ W.A. Oddy, "New method for the conservation of iron: ionophoresis in non aqueous electrolyte", *Recent Advances* (1987) 155-158.

tensión superficial, facilitando la entrada y renovación del líquido en los poros y acelerando la eliminación de cloruros.

4.2.8 Reducción térmica

El fundamento de este tipo de tratamiento consiste en que los cloruros metálicos, si son expuestos a temperaturas muy altas, forman compuestos volátiles y se evaporan.

Existen referencias⁴⁵ de utilización de tratamientos térmicos ya en 1917. Con posterioridad⁴⁶ se intentó calentando a 860°C directamente en aire, pero se producían desprendimientos importantes por efecto de una oxidación acelerada. Este problema se resolvió⁴⁷ en parte sustituyendo el aire por una atmósfera inerte de nitrógeno, o mejor aún, en atmósfera reductora de hidrógeno. Hidrógeno que se obtiene por calentamiento a 850°C de amoníaco anhidro en contacto con un catalizador poroso de níquel (Stambolov, 1985).

No obstante, aunque este tratamiento ha dado excelentes resultados en la eliminación de cloruros y reducción de productos de corrosión, ocurre que, en determinados objetos de hierro y cuando se supera la temperatura de 380°C, se producen cambios irreversibles en la estructura metálica de los objetos que implican la pérdida de información relativa a su técnica de elaboración y comportamiento metalúrgico (Tylecote-Black, 1980). De hecho, por encima de 380°C los restos de carbono que pudieran existir desaparecen.

A pesar de todo, es un tratamiento que, aplicado de forma selectiva a determinados objetos de hierro y sin superar la temperatura de 400°C, permite tratar en un tiempo razonable gran cantidad de pequeños objetos. En períodos de 60 días puede llegar a eliminarse hasta el 90% de los cloruros, y el resto puede eliminarse por una rápida solución de lavado (North, 1987).

Este tratamiento no se debe emplear sobre hierros en cuya composición existan restos de carbono en forma significativa, con posibles incrustaciones de otros metales o que contengan restos de componentes orgánicos.

El tratamiento consiste en introducir las piezas en un horno eléctrico en atmósfera de hidrógeno y calentar hasta 400°C durante dos o tres días. A continuación se dejan enfriar

⁴⁵ G.A. Rosemberg, "Antiquités en fer et bronze, leur transformation dans la terre contenant de l'acide carbonique et des chlorures, et leur conservation", Copenhagen, 1917.

⁴⁶ E.Eriksen, S. Thegel, "Conservation of iron recovered from the sea" *Tojhusmuseets Skrifter* 8 (1966).

⁴⁷ O. Arrhenius, L. Barkman, E. Sjostrand, "Conservation of old rusty iron objects", Bulletin n°61E *Swedish Corrosion Institute* (1973).

lentamente hasta temperatura ambiente pero en atmósfera de nitrógeno para evitar la formación de partículas pirofóricas (inflamables) entre el hierro reducido.

Una variante a este tratamiento consiste en emplear plasma de hidrógeno para acelerar la eliminación de cloruros.

4.2.9 Plasma de hidrógeno

En un tratamiento donde la penetrabilidad y difusión del reactivo es el factor determinante, la utilización de gas es una clara ventaja sobre los tratamientos líquidos. La velocidad del tratamiento se acelera enormemente y al no existir capilaridad el gas no penetra de forma incontrolada en el interior del objeto.

Un plasma, dicho de forma sencilla, es un gas ionizado. Se obtiene tras someter determinados gases como el hidrógeno, metano o argón a campos eléctricos de alto voltaje de corriente alterna o continua.

Inicialmente el plasma se utilizó en la limpieza por reducción de los productos de corrosión del hierro (Daniels-Holland, 1979) detectándose la transformación de la hematita en magnetita. También se ha utilizado para la reducción de la plata de los daguerrotipos fotográficos⁴⁸ y por último para la estabilización de objetos de hierro, bronce y plata arqueológicos⁴⁹.

Recientemente Sjogren y Buchwald (1991), han puesto apunto este tratamiento en la estabilización de hierro con la variante de conectar el objeto directamente al cátodo en lugar de dejarlo simplemente en presencia del plasma. De esta forma, y utilizando corriente continua se provoca una movilización iónica unidireccional de forma semejante a como ocurre en un proceso electrolítico.

El procedimiento consiste en trabajar dentro de un recipiente cerrado conectado a una bomba de vacío donde se obtienen y se mantienen valores de depresión de aproximadamente 0,1 mb. A continuación se inyecta el gas elegido para transformar en plasma. El objeto de hierro a estabilizar previamente se ha colocado en su interior y conectado al cátodo. Ahora se cierra el circuito en donde se establece una intensidad de corriente de 150 mA y una diferencia de potencial de entre 300-2500 V.

⁴⁸ V.D. Daniels, "Plasma reduction of silver tanish on daguerreotypes", *Studies in Conservation* 26 (1981) 45-49.

M.S. Koch, A. Sjogren, "Behandlung von Daguerreotypen mit Wasserstoffplasma", *Maltechnik Restauro* 90 (1984) 58-64.

⁴⁹ S. Veprek, J.T. Elmer, C. Eckmann, M. Jurcik-Rajman, "Restoration and Conservation of Archaeological artifacts by means of a new plasma-chemical method", *Journal of the Electrochemical Society* 134 (1987) 2398-2405.

S. Veprek, "Die Behandlung archaologischer Objekte aus Metall in einem Niederdruck-plasma", *Restauro* 96 (1990) 125-131.

Para que el proceso de eliminación de cloruros sea efectivo la temperatura se debe elevar entre 200-400°C durante alrededor de 8 horas. El efecto térmico descompone los productos de corrosión y el plasma facilita la eliminación de cloruros.

4.2.10 Inhibidores químicos

Los principales inhibidores químicos de corrosión del hierro utilizados son:

- Ácido tánico o taninos
- Hexametáfosfato sódico

4.2.10.1 Ácido tánico

Los taninos no son un simple compuesto químico, sino que son una mezcla de polifenoles y ácidos fenilcarboxílicos, en distinta proporción según se del tipo de planta o corteza se extraigan. De ahí que también se denomine a este producto como extracción fenólica. Se caracterizan por tener dos propiedades:

- Capacidad reductora (o antioxidante) por sus grupos fenólicos.
- Capacidad de formar complejos con iones metálicos (o compuestos de coordinación) por sus grupos fenólico y carboxílico.

Por esta última propiedad, resulta que los taninos se depositarán no solo sobre el hierro metálico, sino también sobre los óxidos de hierro. El tannato férrico que se forma es de color negruzco (violáceo) e insoluble en y alcohol. La actuación sobre el óxido es óptima cuando el pH es ácido (pH=2 o 3).

Con el hierro metálico se forma un complejo de coordinación, pero sin desplazarse el hierro sino que el quelato que forma el tanino se "acopla" encima, con lo que el hierro queda protegido.

El taninos también disuelve en parte a los óxidos, dando lugar a quelatos en forma de coloides que con el tiempo se depositan sobre la superficie del objeto.

Existen dos tipos de taninos si los diferenciamos por su solubilidad, que a su vez, va a depender de la proporción que exista de grupos hidroxilo (OH^-), más soluble en alcohol, y de grupos carboxilo ($-\text{COOH}$), más soluble en agua. Los taninos solubles en alcohol son los que se utilizan como inhibidor en forma capa de protección al final del tratamiento del hierro. Los taninos hidrolizables (ácido tánico) al ser solubles se utilizan en tratamientos húmedos principalmente para proteger al hierro metálico durante limpiezas químicas ácidas.

Otras características favorables son que en exceso no son higroscópicos como ocurre con los fosfatos o hexametafosfatos, y por otra parte, es inocuo con los materiales orgánicos, por lo que son muy útiles en objetos donde existe combinación de materiales orgánicos y hierro.

Existen varias formas de utilizarlos según sean o no hidrolizables:

- Mezclados con reactivos ácidos decapantes (si son hidrolizables).
- Inhibición anterior al secado si ha sido necesario un tratamiento húmedo.
- Inhibición posterior al secado (taninos solubles en alcohol).

El porcentaje utilizado suele ser siempre un 20% en agua desmineralizada, a la que se suele añadir un 15% de alcohol para disminuir la tensión superficial y acelerar el secado, o bien solo alcohol en los taninos no hidrolizables.

La reacción se facilita utilizando una brocha de pelo duro durante la inmersión de la pieza en la solución, no solo para ayudar a la dispersión de los óxidos eliminados, sino también para evitar la polarización de las zonas catódicas producidas por la formación de burbujas de hidrógeno.

La humectación de la superficie se realiza unas seis veces durante 3-5 minutos, durante por lo menos 3-4 horas, después de lo cual se extrae el objeto de la solución y se deja en atmósfera limpia y seca (evitando especialmente vapores de ácidos y amoníaco) del orden de 1-2 días para que "madure" la capa de tannato en su oxidación. El taninos solo forma tannato negro e insoluble con el ion férrico, mientras que el tannato ferroso es incoloro y soluble. por ello conviene esperar a que el ion ferroso sea oxidado por el oxígeno del aire a ion férrico. De hecho, en ello se basan las tintas de escribir, las cuales contienen sulfato ferroso y ácido tánico, aparte del colorante adecuado, formándose tannato ferroso soluble e incoloro. Al extender la tinta sobre el papel, el ion ferroso se oxida a férrico, formándose tannato férrico insoluble. Por ello las manchas recientes de tinta se lavan solo con agua, pero después de la oxidación hay que emplear un agente reductor (como por ejemplo ácido oxálico) que convierte de nuevo el tannato férrico en ferroso.

4.2.10.2 Polifosfatos

Dentro de la variedad de polifosfatos nos referiremos concretamente al hexametafosfato sódico, conocido comercialmente como Calgón y utilizado para mantener limpias las lavadoras de concreciones de calcio y magnesio (abundantes en agua dura). El hexametafosfato sódico, $(\text{PO}_3\text{Na})_6$ es una sal compleja de la que no se conoce bien su estructura y mecanismos de reacción. Se sabe que es poco probable la existencia del monómero PO_3Na , aunque si las formas trímeras, $\text{P}_3\text{O}_9\text{Na}_3 = (\text{PO}_3\text{Na})_3$, y tetrámera. Se trata de un polímero inorgánico con un anión de grandes dimensiones y peso molecular entre 13.000-17.000.

El hexametáfosfato sódico forma con el hierro fosfatos amorfos, que son compuestos de coordinación que protegen (pero no secuestran) al hierro metálico. Estos fosfatos amorfos no son higroscópicos, a diferencia de los fosfatos cristalinos que forman los ácidos fosfóricos o los fosfatos de sodio o magnesio, los cuales al ser higroscópicos, si se añaden o precipitan en exceso pueden atraer humedad ambiental. Son prácticamente invisibles, pues tienen color gris claro con ligeras iridiscencias, disminuyendo el color según se seca.

Aunque no se conoce exactamente el mecanismo de formación de los polifosfatos, sí se sabe que para reaccionar con el hierro deben ocurrir algunas de estas dos condiciones:

- Polarización anódica (artificial) del hierro metálico.
- Existencia de iones calcio o magnesio en la solución.

En el primer caso se hace actuar al objeto como ánodo, y utilizando un electrodo auxiliar de carbono se hace pasar una corriente de $2\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 10-20 minutos. En el segundo caso se prepara una solución de 10 gr de Hex.Na + 3,6 gr de Cl_2Ca anhidro (mejor bicarbonato pues no lleva cloruros) en un litro de agua y disolviendo ambos productos por separado y luego mezclándolos. Es importante poner solo la cantidad justa de cloruro (o bicarbonato) para que pueda reaccionar todo el hexametáfosfato y quede el baño claro. Se puede añadir un ligero exceso de hexametáfosfato pues el cloruro cálcico al ser muy higroscópico enseguida coge humedad pudiendo variar la pesada (?). Para una recubrición óptima el pH adecuado es de una ligera acidez (pH=5,6), que es valor obtenido al preparar correctamente la solución sin necesidad de tener que ajustarlo. Por tanto, en ambos casos se trata de una inhibición anterior al proceso de secado.

En cuanto a su aplicación práctica el objeto se debe sumergir en el baño de hexametáfosfato durante unas tres horas. El recipiente nunca será de metal, ni se sumergirán útiles de hierro dentro de la solución. No conviene calentar el baño pues por encima de los 50°C el complejo formado se descompone. El tratamiento con polifosfatos no es adecuado para objetos con parte de cobre o bronce, pues la solución ataca en parte al bronce pasando éste a la solución y pudiendo precipitar después sobre el hierro y producir corrosión por par galvánico.

4.2.11 Consideraciones generales

Después de esta revisión general de los distintos tratamientos de estabilización cabría hacer las siguientes consideraciones generales:

Los tratamientos de reducción a alta temperatura son de gran eficacia pero implican una serie de problemas de tipo ético debido a que las altas temperaturas a que se somete al metal elimina a los cloruros pero también producen cambios químicos en parte de los constituyentes de la pátina y del propio metal.

Los métodos químicos y electrolíticos, también son efectivos pero son relativamente difíciles de controlar y también implican cambios en la estructura del metal. Cambios, que implican la pérdida de datos de tipo metalúrgico que permitirían aportar información sobre la técnica de elaboración empleada, su cronología, procedencia, etc.

Los tratamientos de inhibición, por su parte, son muy atractivos en teoría pero generalmente no eliminan cloruros y en la práctica, resulta difícil conseguir una buena aplicación que garantice su efectividad.

Quedan por tanto los tratamientos de lavado como los menos cuestionados y en donde las piezas nunca superan los 100 °C. Son, con mucho, los tratamientos más utilizados de estabilización pero, como también hemos visto, no existe un único tratamiento que destaque sobradamente de los demás. También es cierto que, como ocurre con frecuencia en restauración, resulta difícil comparar la efectividad de tratamientos y que en muchos casos se multiplican los factores que interfieren en los resultados.

4.3 OPTIMIZACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS DE ESTABILIZACIÓN

Se utilizan diversos métodos para la estabilización de hierros arqueológicos, y precisamente, por existir varios métodos es por lo que se puede deducir que ninguno de ellos es aplicable como modelo único para todo tipo de hierro y para cualquier circunstancia. Tampoco ninguno de ellos proporciona unos resultados muy superiores a los demás. Cada uno de estos métodos tiene sus ventajas e inconvenientes según a que objeto se aplique y bajo que condiciones, e influyendo todo ello en los resultados del tratamiento.

Hasta 1969 los únicos tratamientos de estabilización utilizados fueron los de lavado intensivo en agua y los electrolíticos. Hasta 1978 todos los tratamientos de estabilización por lavado basaban su optimización en disminuir la concentración de cloruros en el baño de desalación.

A la hora de comparar tratamientos hay que extremar los cuidados y asegurarse de que se siguen escrupulosamente las condiciones prescritas para cada caso. No es infrecuente la ineficacia de un tratamiento por resultado de una aplicación inadecuada. Es necesario ajustarse a las condiciones de concentración, temperatura, pH, etc que garanticen las condiciones óptimas para la realización del tratamiento.

A pesar de la importancia de los tratamientos de desalación en la conservación del hierro arqueológico, no existen demasiados estudios sobre el mecanismo y cinética que tiene la reacción de solubilidad de los iones cloruros. Una importante y decisiva excepción es el estudio realizado por North y Pearson (1978) sobre la velocidad de eliminación de iones cloruros de objetos de hierro. El estudio se planteó para el caso concreto de hierro fundido y de procedencia submarina pero las conclusiones obtenidas son un punto de referencia importante.

En 1978, North y Pearson plantean que la velocidad de eliminación de los iones cloruros dependerá, por un lado, de la velocidad de solubilización del ion cloruro, y por otro lado, de la velocidad con que se traslada ese ion cloruro a través de la capa de productos de corrosión. Aquel de los dos procesos que sea más lento será el que controlará la velocidad global de la desalación. En su experimento todas las piezas presentaban una gruesa capa de productos de corrosión y, con relación a la descomposición del ion cloruro, ambos autores se centran en el compuesto FeOCl que corresponde con la forma de cloruro predominante en los hierros submarinos. De una manera práctica determinaron que la velocidad de descomposición del FeOCl aumentaba con el pH y con la temperatura. Por lo tanto, si se utilizan baños de desalación con valores de pH altos superiores a $\text{pH}=10$ y ligeramente calientes (80°C), entonces, la velocidad de eliminación de cloruros no está determinada por el tiempo que tarda en disolverse el FeOCl sino por el tiempo que tarda el ion cloruro, ya disuelto, en atravesar el grosor de la capa de pátina y productos de corrosión.

Estos mismos autores también comprobaron teórica y experimentalmente que el proceso de eliminación de los iones cloruros se rige por las leyes físicas de la "difusión controlada"⁵⁰. Esto es, que para períodos cortos de tiempo existe una proporcionalidad directa entre la cantidad de iones cloruros extraída y la raíz cuadrada del tiempo que se tarda en extraerlos. De tal forma, que si representamos gráficamente en un eje de coordenadas cada uno de estos dos valores, obtendremos una línea recta. Recta que tendrá una determinada pendiente directamente relacionada con la velocidad de eliminación del ion cloruro.

Esta relación entre la cantidad de iones cloruros extraída y la raíz cuadrada del tiempo que existe durante las primeras etapas de la desalación proporciona una herramienta extremadamente útil para determinar la frecuencia en el cambio del baño de desalación, y lo que es más importante, permite comparar la eficacia de distintos tratamientos en una misma pieza sin tener en cuenta otros factores.

Por último, conviene indicar que, aunque es muy poco frecuente, en algunos casos puede resultar peligroso la eliminación total de iones cloruros, como cuando ocurre que son tan abundantes y se encuentran tan extendidos en la pieza que no existen puntos de contacto entre la pátina y el núcleo metálico con lo que prácticamente son estos iones cloruro los que están sujetando la pátina al núcleo. En tales casos la eliminación de los iones cloruros metálicos puede suponer la desintegración del objeto con lo que la única solución posible es su oclusión, es decir, la consolidación total procurando aislar lo más perfectamente posible a los iones cloruros de las posibles condiciones de humedad ambiental.

4.3.1 Factores de optimización

⁵⁰ M.E. Wadsworth, "Reactions at surfaces" Cap.8 de "Physical Chemistry: An Advanced Treatise", Vol.VII de *Reactions in Condensed Phases*, Ed.H.Eyring, Academic Press, New York, 1975.

Ninguno de los tratamientos de estabilización conocidos proporciona unos resultados totalmente coherentes, ya que, después de realizar cada tratamiento de idéntica forma sobre objetos semejantes y de un mismo yacimiento, pueden resultar estabilizados una mayoría de los objetos pero de forma ocasional quedan objetos donde en breve tiempo aparecen nuevos signos de procesos de corrosión. Todo esto sugiere que existen determinados factores más o menos desconocidos que deben de influir de forma determinante en la efectividad de los tratamientos de estabilización.

De entre estos factores que intervienen decisivamente en el resultado de cualquier tratamiento, podríamos enumerar los siguientes: Temperatura, pH de la solución, volumen o agitación del baño, limpieza mecánico-manual previa, la adición de humectantes, o el disolvente empleado.

4.3.1.1 Temperatura

El aumento de la temperatura acelera la velocidad de la mayoría de las reacciones químicas. Generalmente la velocidad se duplica por cada aumento de temperatura de 10°C. La reacción de disolución de los iones cloruros no son una excepción. Así, en el caso concreto del FeOCl, North y Pearson (1978) comprobaron que, en medios alcalinos, la velocidad de disolución se triplicaba por cada aumento de la temperatura en 10°C.

Por otra parte, con la temperatura también aumenta la movilidad iónica en la disolución y se dilatan los poros del metal lo que favorece la eliminación de iones cloruro. También hay que considerar que la solubilidad del oxígeno en el agua disminuye con el aumento de temperatura (aunque no se superen los 75°C) disminuyendo así el riesgo de corrosión de la pieza sumergida.

Como hemos visto en el apartado anterior, la reacción de disolución del cloruro es fundamental, pero no determinante, en la eliminación del cloruro de un objeto de hierro. No obstante, del incremento de la temperatura cabe esperar un aumento en la velocidad de eliminación debido probablemente a una menor viscosidad del agua, a una mayor movilidad de los iones disueltos y a una dilatación de los poros del metal y de los productos de corrosión.

Es un hecho comprobado que la eficacia de la alternancia de calor y frío en los tratamientos de desalación (ver 4.2.1), pero con relación a un único y constante aumento de la temperatura, existen diferentes conclusiones con respecto a la influencia de la temperatura.

Otra referencia al respecto la proporcionan Oddy y Hughes (1970), los cuales no observaron ninguna diferencia significativa entre los tiempos de desalación de hierros y bronce estabilizados a temperatura ambiente y calentados a 50°C.

Por el contrario, para hierros submarinos, North y Pearson (1978) sí detectaron un aumento de la velocidad de desalación al aumentar la temperatura. Es más, en determinados casos, este aumento de la temperatura era irreversible, de tal forma que al superar los 80°C se producía un aumento permanente en la velocidad de extracción de iones cloruros. Este aumento irreversible se atribuyó a cambios físicos y químicos en los productos de corrosión, tales como la formación de microgrietas o la deshidratación del $\text{FeO}(\text{OH})$, cambios que no son reversibles por enfriamiento.

De lo anteriormente expuesto cabría la posibilidad de unificar criterios si pensamos que un aumento de temperatura de 50°C no es suficiente para producir cambios apreciables, pero un aumento superior a esta temperatura provocará un aumento significativo e irreversible de la velocidad de desalación. No obstante, este factor de aceleración habrá que utilizarlo con moderación, pues no hay que olvidar el peligro de desprendimiento de la pátina debido a los diferentes coeficientes de dilatación térmicos del núcleo metálico y de los productos de corrosión, sobre todo, en piezas alargadas en donde existe mucha diferencia en sus dimensiones espaciales.

4.3.1.2 pH

El valor del pH influye decisivamente en la velocidad de la mayoría de las reacciones químicas. También ocurre así en la reacción de disolución de los iones cloruros. Fueron también North y Pearson (1978) quienes comprobaron de forma experimental esta dependencia para el caso de la disolución de FeOCl , encontrando una velocidad mínima a $\text{pH}=5$ y que, para valores alcalinos, cada aumento en una unidad del valor de pH triplica la velocidad de la disolución. Esta clara dependencia con el pH se debe al ion Fe^{3+} , que en medios ácidos permanece como tal pero que en medios neutros y alcalinos forma el $\text{FeO}(\text{OH})$ (ver 2.3) al reaccionar con los iones OH^- desplazando el equilibrio de la disolución del cloruro hacia la formación de los correspondientes iones en disolución.

Esta misma relación existe en el proceso total de eliminación de iones cloruros, pero, además, North y Pearson comprobaron una apreciable mejora al obtener el pH alcalino con disoluciones 0,1M de NaOH ($\text{pH}=13$) en comparación con disoluciones preparadas de igual concentración de carbonato sódico ($\text{pH}=12,5$), bicarbonato sódico ($\text{pH}=8,5$) o sesquicarbonato sódico ($\text{pH}=10,2$), atribuyéndose esta mejora no al pH obtenido sino a la mayor movilidad del ion OH^- en comparación con el ion bicarbonato o sesquicarbonato.

4.3.1.3 Volumen y renovación del baño (movilidad iónica)

Es lógico pensar que la acumulación de iones ya disueltos en la superficie exterior de los productos de corrosión pueda retrasar la velocidad de extracción de iones cloruros, y que por lo tanto, este proceso será más rápido cuanto mayor sea el volumen del baño de desalación pues así se favorecen la dispersión y convección de los iones. No obstante, este efecto deja de ser significativo cuando se supera un determinado volumen de baño.

En todas las referencias que tienen en cuenta este factor, existe una clara unanimidad al respecto, coincidiendo en no atribuir excesiva importancia al volumen del baño en cuanto se supera un determinado valor. Debemos añadir también que se da la circunstancia de que el ion que pretendemos eliminar se caracteriza por un pequeño tamaño y una extraordinaria movilidad.

Son de nuevo Norton y Pearson (1978) quienes plantean experimentalmente que un volumen de baño diez veces superior al volumen del objeto a desalar es el que a partir del cual este factor deja de ser significativo en el incremento en la velocidad de extracción de iones cloruros. Con posterioridad, North reduce este volumen a la mitad (North, 1987).

Este factor de optimización de carácter físico, al igual que va a ocurrir con otros similares como la agitación o el baño de ultrasonidos, no va a ejercer excesiva influencia en aquellos tratamientos de estabilización ya favorecidos por algún procedimiento químico. Nos referimos, por ejemplo, a que exista un reactivo que incline el equilibrio químico hacia la eliminación de cloruros. Tal es el caso de la presencia de hidróxido sódico en gran parte de los métodos de lavado.

En cuanto a la frecuencia en la renovación del baño de desalación, no parece ser un factor significativo en la aceleración de la estabilización. No obstante, Oddy y Hughes (1970) recomiendan un cambio diario del baño durante la primera semana en lugar de usar grandes volúmenes de baño, para después disminuir la frecuencia semanalmente.

4.3.1.4 Agitación del baño

Podemos aplicar aquí el mismo planteamiento teórico que en el apartado anterior pero añadiendo que la agitación del baño de desalación podrá influir de forma más apreciable en aquellos objetos cuya forma impida la circulación natural del agua. Generalmente se emplea agitación mecánica, pero también se aprovechan las características del efecto del baño en ultrasonidos. Las referencias bibliográficas son poco explícitas y en ocasiones contradictorias con relación a la agitación del baño.

North y Pearson (1978) no observaron ninguna diferencia significativa en la velocidad de eliminación de iones cloruros de los hierros sumergidos en baños de desalación con agitación mecánica.

No obstante, una conveniente agitación puede ser necesaria cuando el objeto tratado tiene una forma geométrica que impida la natural circulación del agua. Este es el caso por ejemplo del interior de una pieza hueca y alargada (cañón).

Oddy y Hughes (1970), aunque sobre la base de un tratamiento aplicado a bronce, no encontraron ningún incremento significativo en la eliminación de ion cloruro después de someter las piezas a 30 segundos de vibraciones en baño de ultrasonidos tras cada cambio semanal del agua del baño de desalación. sí obtuvieron, en cambio, concentración de materia

coloidal procedente de las piezas. Esto se justificó por estar los ultrasonidos más capacitados para dispersar productos coloidales que para disolver sustancias iónicas.

4.3.1.5 Grosor y porosidad de la capa de corrosión

Como es natural, debido a la ubicación de los cloruros, cualquier disminución del grosor de la capa externa de los productos de corrosión acelerará la eliminación de los cloruros.

En las primeras etapas de desalación es importante mantener bajas las concentraciones de cloruros del baño, pues los primeros cloruros en salir son los más externos, pero ya en las últimas etapas el factor predominante y casi exclusivo pasa a ser el grosor/porosidad de la capa de corrosión.

Esta comprobado que una simple limpieza mecánico-manual previa al tratamiento de estabilización facilita la difusión de los cloruros (Oddy-Hughes, 1970).

La limpieza química superficial y controlada también es eficaz pues elimina los depósitos de carbonatos más incrustados que no se han podido eliminar mecánicamente y que suponen un obstáculo más en la salida del ion cloruro. Este tipo de limpieza se recomienda incluso en piezas extremadamente frágiles que no permiten una limpieza mecánico-manual. Esta limpieza química generalmente se basa en la utilización de ácidos débiles y diluidos, como por ejemplo, ácido ortofosfórico al 20% (Rees-Jones, 1972).

La limpieza por reducción química o electrolítica también está comprobado que es eficaz no solo como tratamiento previo sino también como un tratamiento en sí mismo de estabilización (ver 4.2.7). En este caso, no se trata tampoco de eliminar todos los productos de corrosión que incluiría la pátina, sino tan solo de aumentar la porosidad la capa de productos de corrosión al reducir parcialmente el volumen de parte de ellos.

North y Pearson (1987) concretan más a partir de la fórmula matemática de la difusión y, aplicando los datos a un modelo simplificado de computador, obtuvieron valores de tiempo de tratamiento próximos a los reales, y a partir de los cuales, pudieron recomendar que para aquellos objetos con capas de corrosión superior a 0,3 cm se hace necesario un tratamiento previo para disminuir el grosor o aumentar la porosidad. En caso contrario, los tratamientos de estabilización se prolongarían excesivamente durante varios años.

4.3.1.6 Disolvente

En los tratamientos de lavado se han realizado varios ensayos de emplear disolventes orgánicos buscando una menor tensión superficial que favoreciese la penetración y disolución del cloruro (North, 1978). También, el hecho de evitar el agua disminuye las siempre arriesgadas etapas de secado del objeto.

Se ha llegado a utilizar acetona, aprovechando la solubilidad del cloruro férrico en este disolvente, pero no actuaba sobre los demás cloruros, obteniendo un resultado incompleto (ver 3.1.1).

Otro caso típico es el empleo de diferentes alcoholes con hidróxido de litio, pero en todos los casos la efectividad era menor que cuando se emplea hidróxido sódico en agua (ver 4.2.4).

También se ha empleado amoníaco líquido, como vimos al exponer los tratamientos de estabilización, con buenos resultados pero es necesario trabajar a muy bajas temperaturas y es necesario un equipo técnico sofisticado (ver 4.2.6).

4.3.2 Finalización del tratamiento

A la hora de determinar cuando finaliza un tratamiento de estabilización hay que indicar primero que estos tratamientos generalmente no son realizados de forma completa. El criterio de conservación de la pátina y la especial ubicación de los iones cloruros (ver 2.6) hacen que el planteamiento de una eliminación total de iones cloruros implique unos períodos de tiempo de desalación demasiado extensos. Existen distintas referencias al respecto que plantean el final del tratamiento, pero de objetos de origen distinto y desde criterios diferentes. Pearson (1972) termina el tratamiento de estabilización de unos cañones extraídos del mar cuando los análisis de las muestras de los baños daban unos valores inferiores a 20 ppm. Un objeto de hierro arqueológico fundido y de origen submarino es estable cuando el nivel de iones cloruros que permanece en el objeto es de aproximadamente 100 ppm, considerándose un margen aceptable de seguridad cuando se disminuye por debajo de las 200 ppm. Esto supone la eliminación de aproximadamente el 85-90% de los iones cloruros iniciales del objeto de hierro (North y Pearson, 1975). En cambio, se suele considerar estable un hierro forjado arqueológico de origen terrestre cuando los análisis de iones cloruros de la solución del baño se estabilizan y no superan las 10 ppm a la cuarta semana y de forma estable pues son posibles repentinos aumentos por disolución de focos localizados (Oddy y Hughes, 1970).

Con posterioridad, North (1987) vuelve a plantear la finalización del tratamiento cuando la concentración de cloruros permanezca estable e inferior a 50 ppm.

Otra referencia con relación al límite mínimo de concentración de cloruros viene determinada por los ensayos en cámara de humedad en donde se puede observar que en algunos casos se han detectado reactivación de procesos de corrosión con concentraciones de cloruros del orden del 0,4% en peso (Sjogren, Buchwald, 1991).

En todos estos casos se define la concentración de cloruros extraídos en proporción al peso de la pieza que se está estabilizando. Exactamente como se indica a continuación:

$$\text{ppm Cl}^- = \frac{\text{Total de Cl}^- \text{ extraídos en el tiempo } t}{\text{peso de la pieza en gr}}$$

Hay que diferenciar siempre entre la concentración de cloruros residuales de la pieza y la concentración de cloruros en el baño de desalación. En la práctica se mide siempre el segundo valor pues el primero implicaría destruir la pieza. Teóricamente, por ósmosis, el valor de concentración de cloruros debería ser igual al de la concentración de cloruros residual, pero en la práctica no sucede así, debido a las irregularidades que presentan los productos de corrosión.

Durante las últimas etapas de desalación, cuando se están determinando cantidades mínimas de concentración de cloruros, hay que tener presente que algunos de los reactivos que se utilizan en el tratamiento de estabilización también contienen pequeños porcentajes de cloruros como impurezas. Así, por ejemplo, una solución del 5% de sesquicarbonato sódico contiene aproximadamente 4 ppm de cloruro sódico (Oddy-Hughes 1970). En estos casos las valoraciones habrán de realizarse comparándose con una solución con igual concentración de reactivo pero sin utilizar, lo que se denomina solución patrón.

Una forma gráfica de determinar el final del tratamiento es observar hasta donde se mantiene la linealidad de la representación de los cloruros extraídos frente a la raíz cuadrada del tiempo. Cuando se llega a ese punto, North y Pearson calcularon que se ha eliminado el 85% de los cloruros. No obstante, estas apreciaciones eran hechas en hierros marinos. Watkinson (1982) trabajando con hierros terrestres, disminuye el porcentaje hasta el 55-70%. Watkinson basó sus cálculos al considerar que los cloruros se eliminaban al 100% a los cuarenta días de tratamiento. Esta diferencia en los porcentajes es probable que se deba a que los hierros terrestres poseen menos cloruros.

En cualquier caso, el nivel de cloruros final dependerá mucho de las condiciones ambientales de almacenamiento o exposición. Regiones de gran humedad requerirán valores de cloruros finales mucho más bajas que las de las regiones secas.

MEDINA ELVIRA

5 EL YACIMIENTO DE MEDINA ELVIRA

5.1 UBICACIÓN Y CRONOLOGÍA

Los objetos elegidos para la realización del presente estudio son un total de ocho útiles de hierro de uso agrícola de época medieval. Proceden del Museo Arqueológico de Granada, donde han permanecido almacenados y expuestos desde su aparición, a finales del siglo pasado, en las excavaciones arqueológicas realizadas por la Comisión Provincial de Monumentos Históricos y Artísticos y dirigidas por D. Manuel Oliver Hurtado y D. Manuel Gómez-Moreno. Las excavaciones se iniciaron con motivo de los hallazgos encontrados en 1868 durante el trazado de la carretera que va de Granada a Alcalá la Real a su paso por la localidad de Atarfe en dirección a Pinos Puente, al pie de la cara sur de la Sierra de Elvira.

La zona del hallazgo constituye un yacimiento arqueológico con restos de todas las épocas, pero predominan los romanos y medievales. Los objetivos de las excavaciones eran, por un lado, aclarar si los restos romanos encontrados permitían localizar allí la ciudad prerromana de *Iliberis* de la que ya se tenían referencias históricas apareciendo como *Municipium Florentinum Iliberritanum*, y por otro lado, confirmar la posterior ubicación en el mismo lugar de la ciudad musulmana de Medina Elvira, capital de la comarca de ese mismo nombre.

Durante las excavaciones se comprobó que no se trataba de la ciudad de Iliberis, que como se sabe en la actualidad está situada en el Albaicín granadino, sino de otra ciudad prerromana denominada *Castala*, por encima de la cual se edificaría con posterioridad Medina Elvira. Esto último sucede en los primeros siglos de la presencia árabe en España, llegando a ser Medina Elvira residencia del walí musulmán de la Cora de Elvira hasta el año 1010 en que resultara arrasada por los beréberes cuando termina el califato cordobés. A partir de ese momento y por evidentes razones estratégicas, la dinastía beréber de los ziríes trasladaría en el año 1012 la capitalidad a la ciudad de *Garnata o Agarnata* (Granada).

En los años siguientes a 1868 se realizaron varias campañas de excavación, pero en concreto los útiles se extrajeron durante enero de 1875 en el lugar denominado Cortijo de las Monjas, junto con otros restos de herrajes de puerta y algunos objetos cerámicos y de bronce. No obstante, aunque dicho lugar aparece reflejado en el plano 1:20.000 que acompaña la memoria de la excavación, se desconoce con exactitud las coordenadas del lugar del hallazgo así como la profundidad a la que aparece.

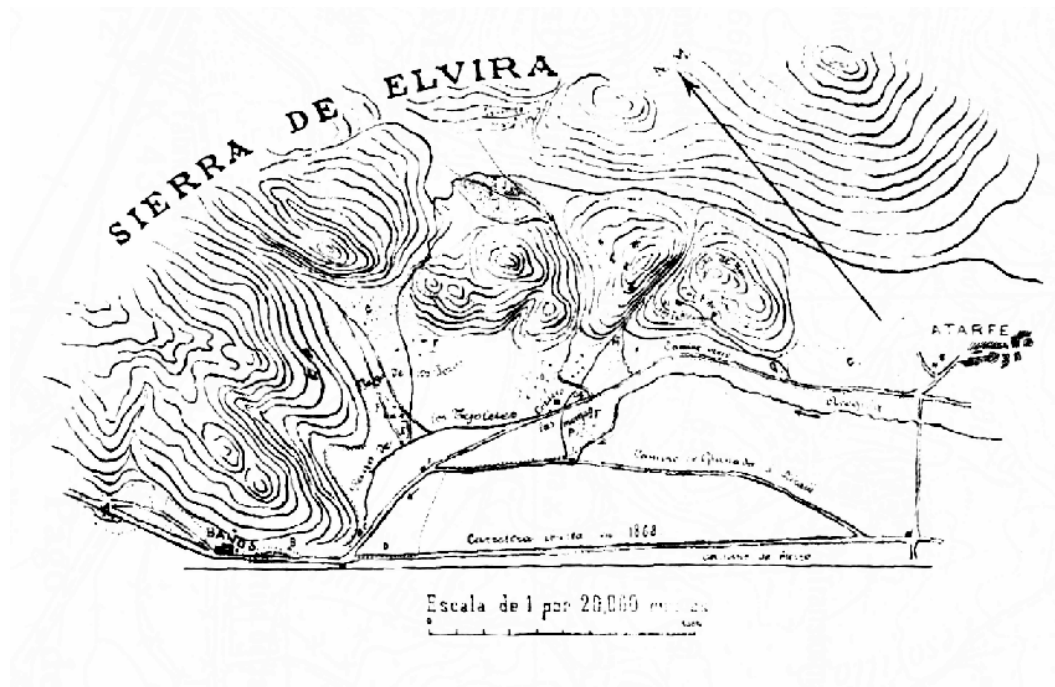


Ilustración 2 Plano de la excavación de D. Manuel Gómez-Moreno

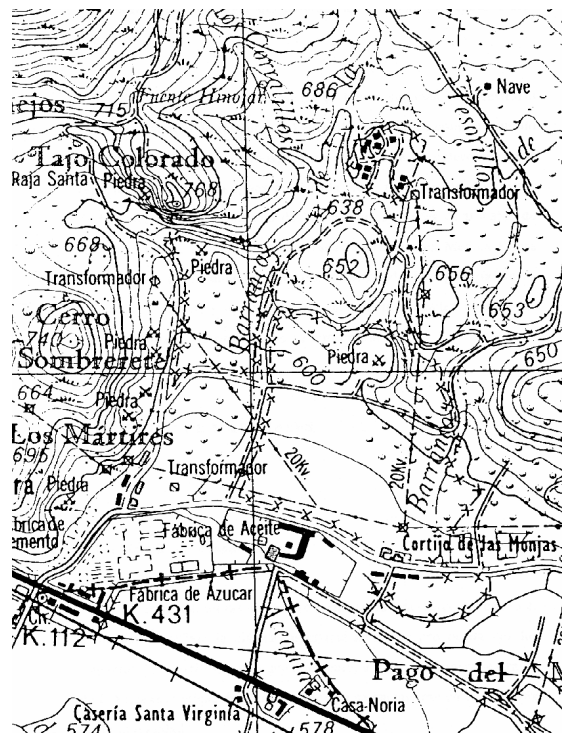


Ilustración 3 Plano actual de la zona de excavación

En sí mismo, las cinco piezas de hierro suponen un muestrario bastante completo de instrumental agrícola, pero en su conjunto, unido a los demás objetos aparecidos, constituyen una de las colecciones más representativas de esta época en España. Así, por ejemplo, los restos de herrajes de puerta son uno de los escasos ejemplos de trabajos de rejería islámica, las cerámicas decoradas aparecidas en Medina Elvira dan nombre a un modelo específico dentro de la tipología de la cerámica medieval, y de este mismo yacimiento proceden unas de las escasas lámparas de bronce que se conservan.

5.2 ESTUDIO DE MATERIALES

5.2.1 Estado de conservación

Se trata de piezas de hierro elaboradas por forja en caliente, como así lo refleja la clásica superficie irregular provocada por los impactos del martillo, y muy posiblemente, a partir de mineral extraído de las cercanas minas de Alquife, que aún se encuentran en explotación en la actualidad.

Los ocho objetos de hierro conservan aún abundante núcleo metálico pese a no detectarse en las zonas de menor grosor como ocurre en los extremos afilados. En un nivel inmediatamente superior al del núcleo metálico presentan una fina capa de magnetita que se adapta al relieve irregular de la superficie. Esta capa no presenta un grosor uniforme, pero a pesar de las desigualdades podemos considerar que mantiene la forma original de los distintos objetos y, por lo tanto, cabe definirla como pátina que debe ser mantenida y conservada en cualquier tratamiento posterior que pudiera aplicársele a las piezas. En varias zonas, como resultado de su elaboración por forja, la magnetita se presenta en forma de capas de láminas delgadas superpuestas y fácilmente exfoliables.

Por encima de esta pátina de magnetita encontramos herrumbre, es decir, combinación de óxidos e hidróxidos de hierro que constituyen el producto de corrosión superficial más común de los objetos de hierro (ver 3.1). Óxidos que aparecen entremezclados con restos de arcillas y barro procedentes del entorno de la excavación. No obstante, esta última capa ha desaparecido en la mayor parte de la superficie mostrando directamente la capa inferior de magnetita. Esto es señal de que, con posterioridad a la excavación y durante su almacenamiento, se han desprendido abundantes láminas superficiales de magnetita debido probablemente a un mal acondicionamiento de las piezas que ha permitido que actúe el efecto expansivo de la corrosión interlaminar, efecto que debió de ser pronunciado dado que se trata de piezas con abundante núcleo metálico (ver 2.7).

Las anotaciones de los números de referencia que aparecen sobre la superficie de las piezas están realizadas en tinta blanca en zonas en donde ya se habían desprendido láminas superficiales de magnetita y que reflejan claramente una caligrafía antigua. Por lo tanto, se

puede deducir que el desprendimiento de estas láminas tuvo lugar probablemente al poco

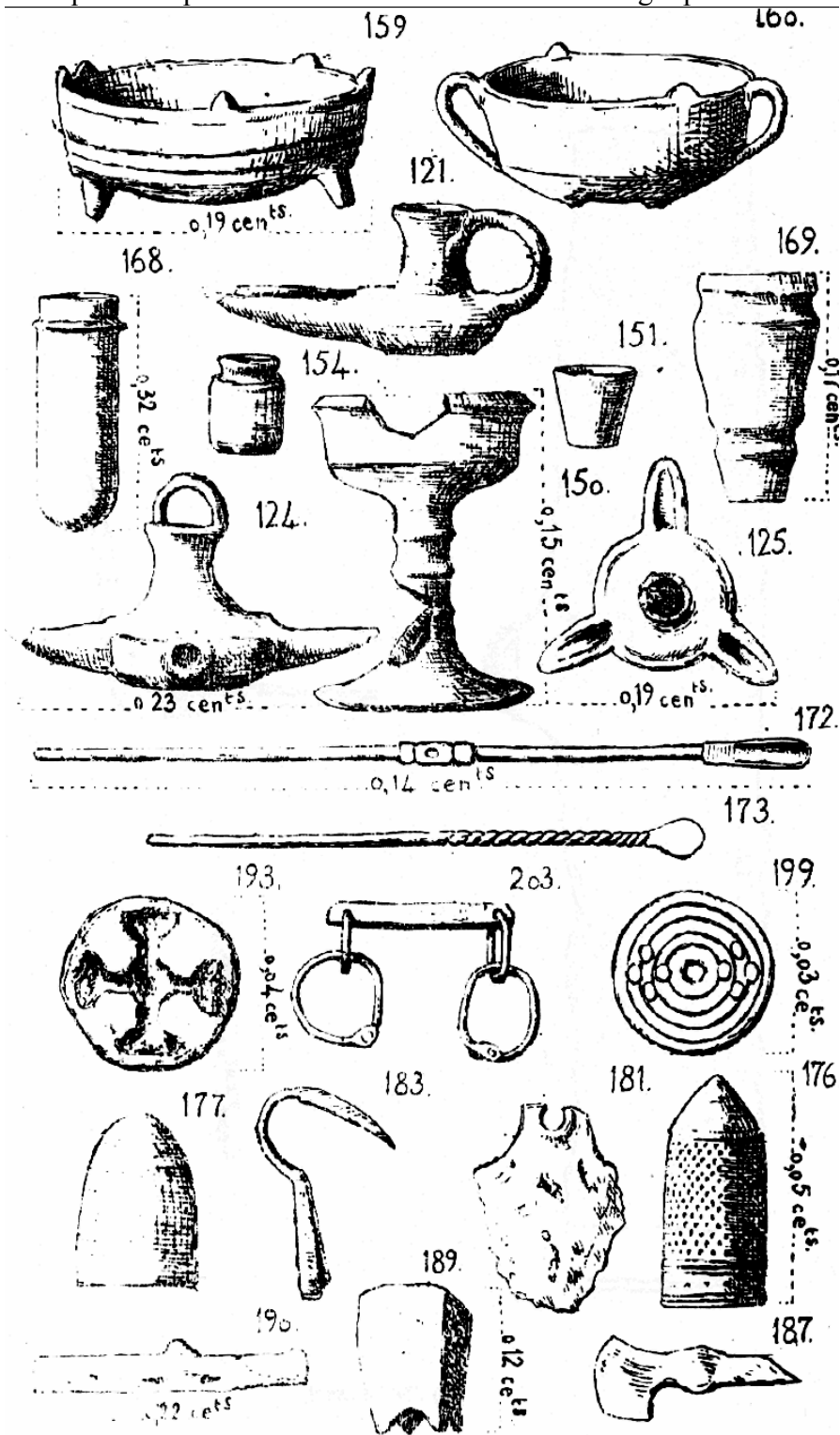


Ilustración 4 Dibujos de algunas de las piezas excavadas por D. Manuel Gómez Moreno

tiempo de ser extraídas las piezas de la excavación y antes de que se inventariasen en el Museo.

De forma puntual también se detectan acumulación de cloruros de hierro en la superficie de algunas piezas, como así parece confirmarlo la presencia de pequeños cascarones esféricos y huecos resultado de la desecación de las gotas formadas por deliquesencia de algunos cloruros (ver 2.6). Esta presencia de cloruros es consecuencia de su procedencia de un medio arqueológico y constituye un auténtico factor de inestabilidad y origen de futuros procesos de corrosión.

La mayoría de las piezas presentan huecos o salientes que con toda probabilidad servirían para completar la herramienta con la inserción del correspondiente mango de madera, los cuales no se han conservado debido a su naturaleza orgánica y a las desfavorables condiciones del yacimiento. No obstante, en alguna pieza aún se detectan restos de madera que han dejado su impronta mineralizada.

A continuación sigue una descripción detallada de cada una de las piezas, detallando medidas, peso y superficie aproximada. Hay que indicar que los cálculos de superficie son orientativos debido a que es difícil cuantificar el aumento de superficie producido por las irregularidades. No obstante, los cálculos se han realizado dividiendo la superficie de las piezas en formas simples, incrementando el resultado en un 10% y redondeando hacia el valor más cercano a múltiplos de 25 cm².

5.2.2 Tipología

Pieza nº 850 (D)

Se corresponde con el nº 190 del inventario de Gómez Moreno. Es un instrumento de hierro, prácticamente completo, de uso desconocido, de forma rectangular y plana, con dientes en uno de los lados mayores.

Los dientes, en su mayoría perdidos, tienen entre 1 y 2 mm de largo y ocupan un espacio aproximado de 7 dientes/cm de uno de los dos lados mayores. En el centro del otro lado mayor, se destaca un saliente perpendicular al plano de la superficie, de sección rectangular, que mide aproximadamente 50mm y que acaba en punta. Posiblemente se trate de la zona de enganche con un eje o mango de madera.

No se han encontrado referencias de piezas idénticas, ya que por su forma y características, y basándonos en el tipo de dientes que se conservan, pensamos que se probablemente se trate de un tipo específico de rascador o rastrillo. No obstante, sí hemos encontrado cierta similitud con otros instrumentos dentados denominados por los autores sierras, nos referimos a los aparecidos en el yacimiento de Pontós (Adroher y otros, 1993, pag.54, fig.13). Otro paralelo lo encontramos en el serrucho de Masnou (Sanahuja, 1971, pag.82, fig. 18.1).

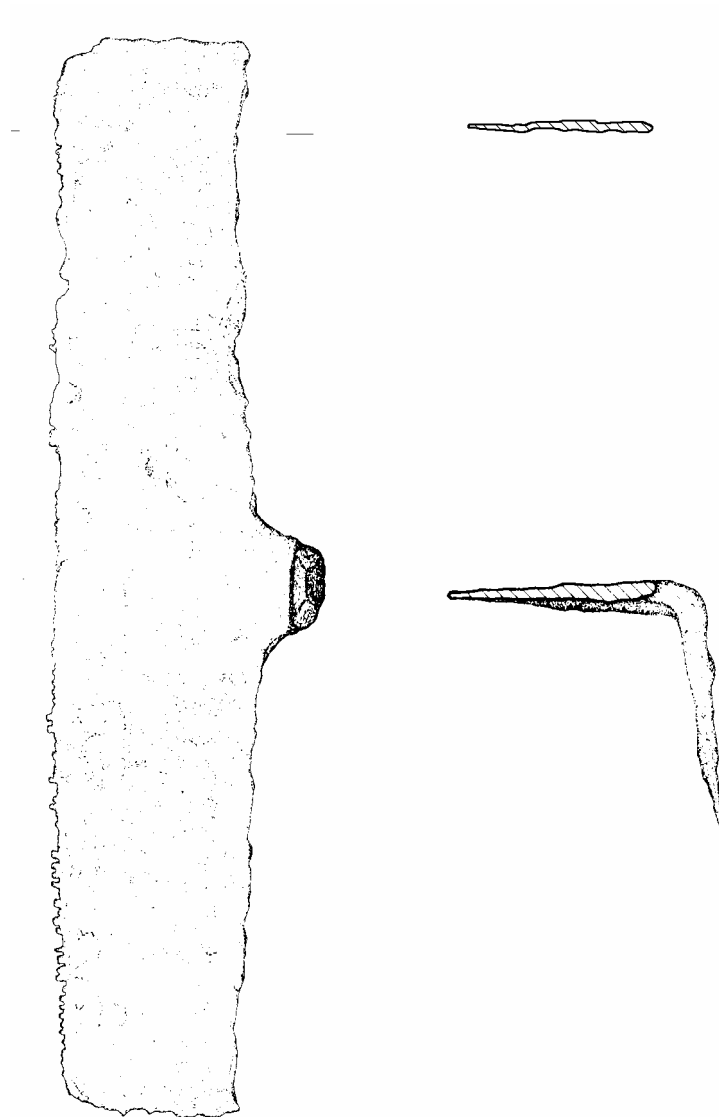


Ilustración 5 Pieza n° 850 (D)

Longitud = 216mm
Anchura = 39mm
Grosor aprox. = 1,5mm
Peso inicial = 131,16 gr
Superficie aprox. = 225cm²

Pieza n° 391 (H)

Se corresponde con el n° 184 del inventario de Gómez Moreno, que lo clasifica como picola (según el diccionario es un tipo de pico de cantero).

Instrumento de hierro, casi completo, tiene una sección rectangular que, siguiendo de forma ligeramente curva, se va estrechando hacia sus extremos en donde presenta un doble filo. En el centro tiene un orificio de diámetro interno de 23mm para la inserción del eje o mango de madera. En el interior del orificio puede observarse aún la impronta dejada por la madera debido a su mineralización por los productos de corrosión del hierro. Se puede observar también una rotura de forma circular en uno de sus extremos.

Longitud = 188mm
Ancho max.= 45mm
Grosor máx.= 16mm
Peso inicial = 249.48 gr
Superficie aprox.= 150cm²

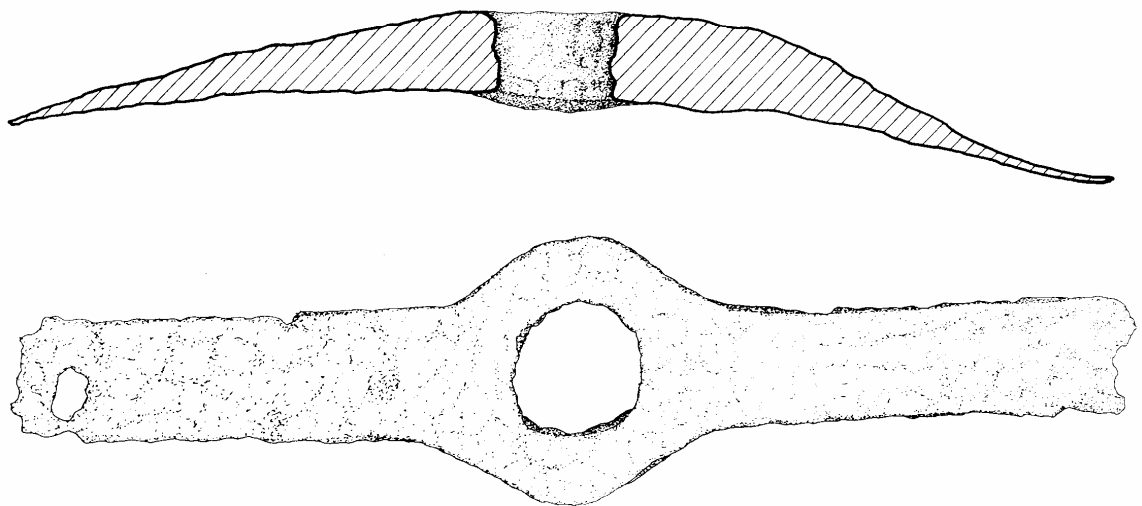


Ilustración 6 Pieza nº 391 (H)

Pieza nº 702 (B)

Hacha de doble filo de hierro, completa, con diferente aplicación en cada uno de sus dos extremos. Uno de ellos, el mayor, es un hacha de forma casi plana con un filo curvo en su extremo. El otro extremo se va estrechando hasta acabar en punta. En el centro presenta un orificio circular de 27mm de diámetro, para insertar el mango o astil de madera.

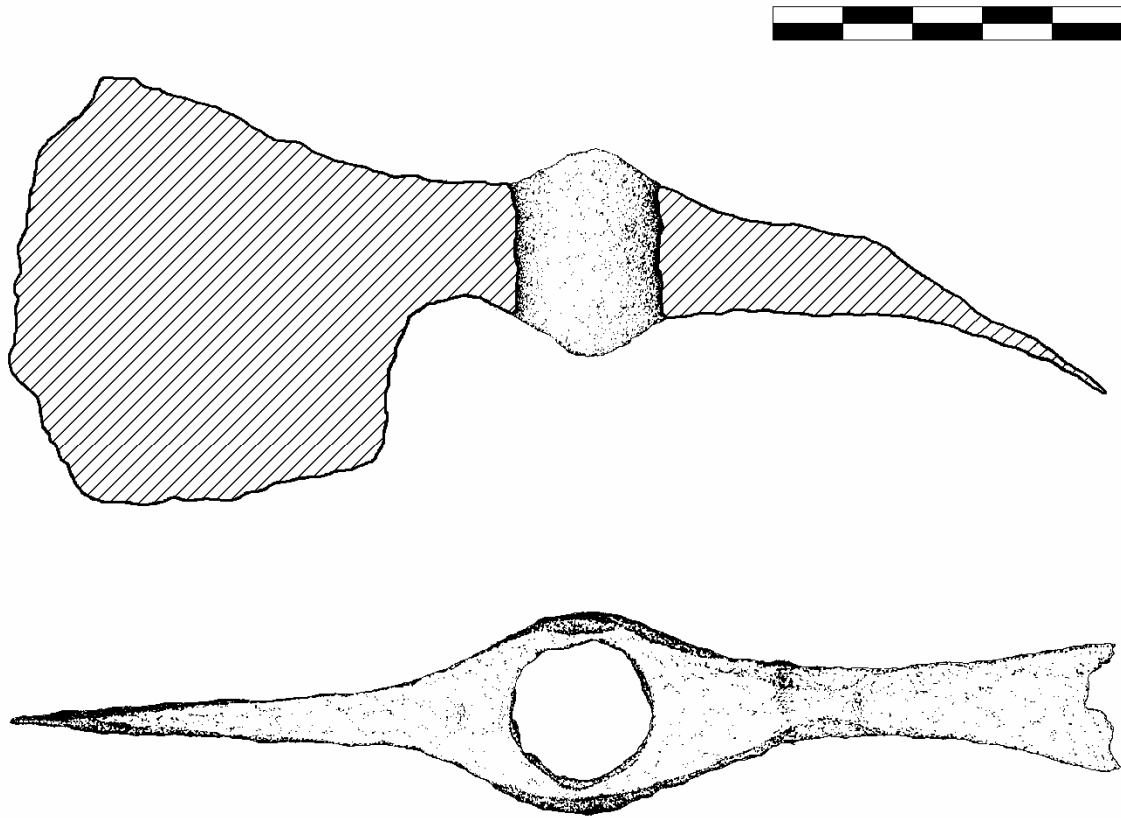


Ilustración 7 Pieza n° 702 (B)

Longitud = 194mm
Ancho max.= 75mm
Peso inicial = 340 gr
Superficie aprox.= 200 cm²

Pieza n° 761 (A)

Se corresponde con el n° 183 del inventario de Gómez Moreno. Es un instrumento de hierro, que corresponde con la denominación de almocafre o escardillo. Consta de tres partes bien diferenciadas de las que se conservan prácticamente su totalidad.

La parte inferior, que estaría en contacto con la tierra, presenta una forma triangular-lanceolada en donde su punta y sus extremos estarían probablemente afilados. Filos que se han perdido, no así la punta que mantiene su función punzante.

La parte media es una zona curva de sección cuadrangular que enlaza directamente con la parte superior.

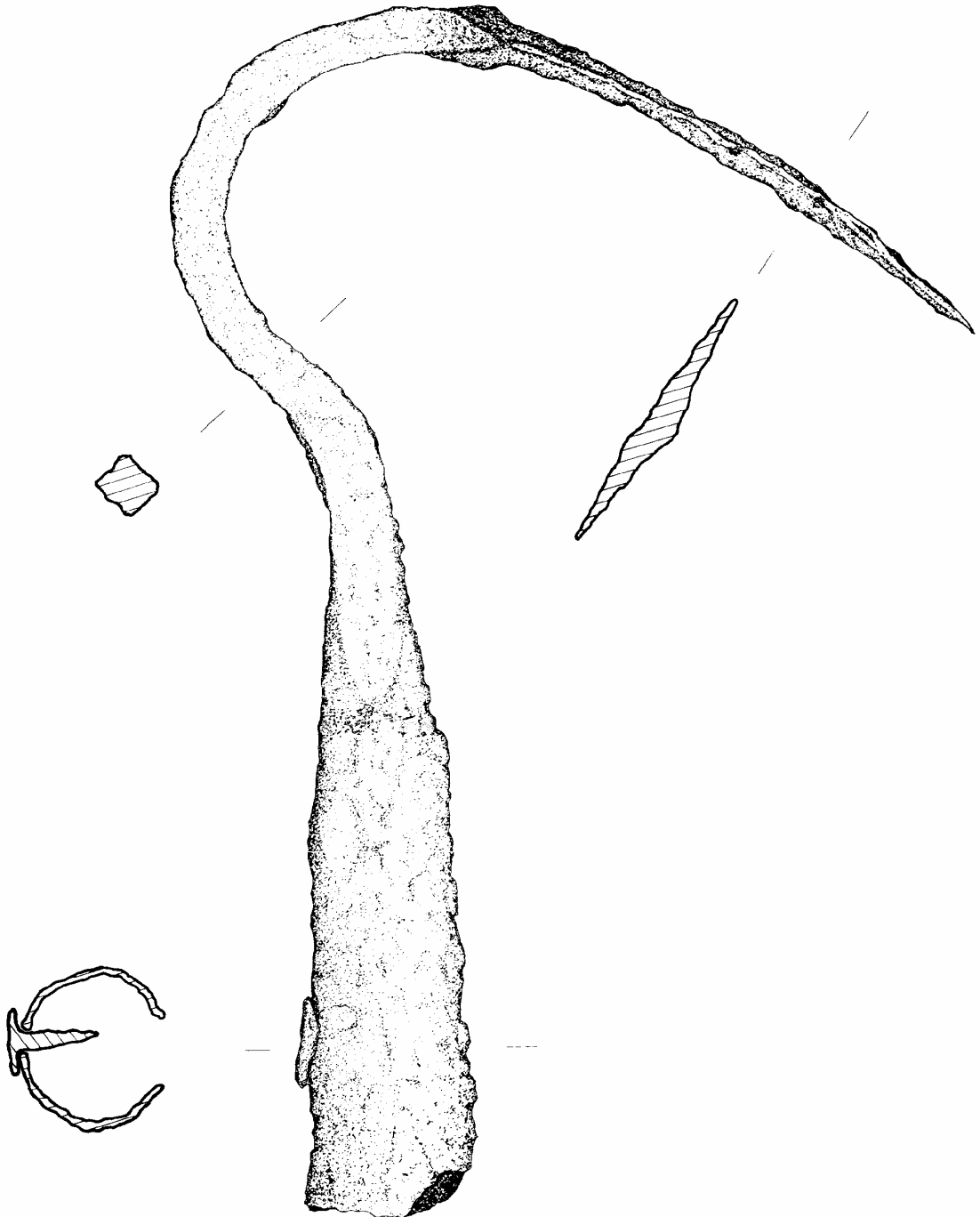


Ilustración 8 Pieza n° 761 (A)

La parte superior, de forma cónica, presenta una sección circular y hueca de diámetro máximo de 30mm. En su interior se introduciría un astil de madera para facilitar su uso. También hay que destacar la presencia en esta zona de un remache o clavo que serviría para consolidar la unión del instrumento con el astil de madera.

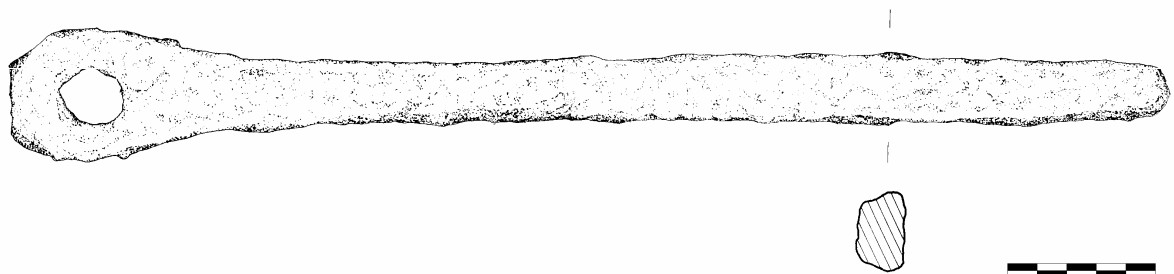
Longitud = 220mm
Ancho max.= 145mm
Grosor max.= 10mm
Peso inicial = 333 gr
Superficie aprox.= 400cm²

Pieza n° 556 (F)

Objeto de hierro, probablemente entero, formado por un brazo alargado de sección rectangular de 10x15mm, que en su extremo superior presenta una forma redondeada con un orificio circular de 13mm de diámetro. Posiblemente sea el anillo y el cuello de una llave (Gómez Moreno en su inventario la describe como probable llave de forma árabe).

El objeto podría pertenecer a las llaves denominadas genéricamente en "E" o mal llamadas de "tipo lacónico", o también podría formar parte de las llamadas llaves "en bisagra" (pag 47 libro llaves orense).

Longitud = 266mm
Ancho max.= 30mm
Grosor max.= 15mm
Peso inicial =263.71 gr
Superficie aprox.= 175cm²

**Ilustración 9 Pieza n° 556 (F)**

Pieza nº 932 (C)

Este objeto no ha sido localizado en el inventario de piezas realizado por Gómez Moreno. Es un útil de hierro, bien pudiera tratarse de una llave o clavija, entero, de sección rectangular. Uno de sus extremos acaba en punta y el otro, ligeramente inclinado, forma un ángulo recto y se alarga 4cm.

Longitud = 310mm
 Ancho max.= 53mm
 Grosor max.= 15mm
 Peso inicial = 326 gr
 Superficie aprox.= 200cm²

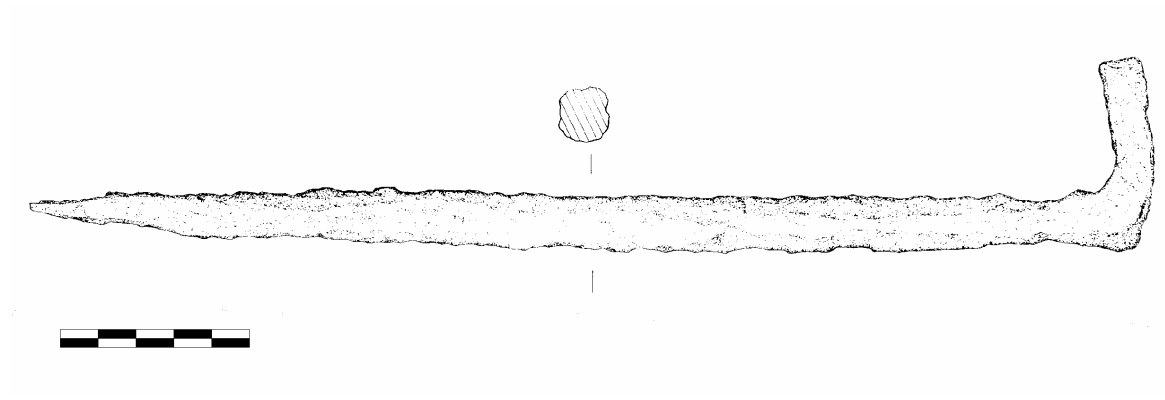


Ilustración 10 Pieza nº 932 (C)

Pieza nº 686 (P)

Se corresponde con el nº185 del inventario de Gómez Moreno que lo clasifica como espiocha pequeña (Según el diccionario, una espiocha es una especie de zapapico o alcotana).

Prácticamente completa, es una herramienta de sección rectangular en el centro, que hacia uno de sus extremos se estrecha hasta acabar en punta, y que hacia el otro extremo se estrecha hasta formar un filo cortante siguiendo una dirección ligeramente curva. En el centro presenta un orificio central de diámetro interno de 28mm para la inserción del astil o mango de madera. Este orificio en uno de sus laterales presenta una grieta, que no llega a fragmentar la pieza pero de la que se ha desprendido un pequeño fragmento.

Un ejemplar similar lo encontramos en un poblado ibérico de Puig de Castellar, de M^a E. Sanahuja (1971) (fig.22 nº3, pag. 68 y 88).

Longitud = 121mm
 Ancho max.= 34mm
 Peso inicial = 138.05 gr
 Superficie aprox.= 100cm²

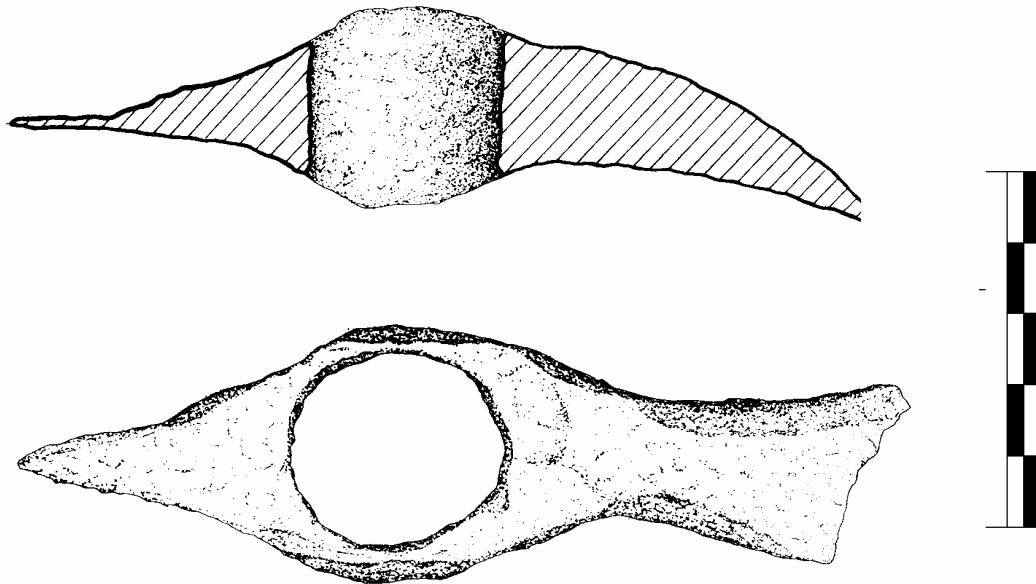


Ilustración 11 Pieza nº 686 (P)

Pieza nº 1121 (E)

Este objeto tiene el nº 83 en el inventario realizado por Gómez Moreno. Es un cuchillo de hierro con punta sin definir y de sección triangular marcando de forma clara la dirección del filo. En la zona del mango, ligeramente más ancha, presenta cinco remaches de hierro que muy posiblemente sujetarían sendas cachas de madera de aprox.= 5mm de espesor a cada uno de los dos lados. Afirmamos que sería de madera porque dicha zona está mejor conservada en superficie y se diferencia con claridad del resto, lo que podría haber sido debido al efecto inhibidor de corrosión que ejerce el ácido tánico presente en la madera.

Cuchillos similares a este pero pertenecientes a la 1ª y 2ª Edad del Hierro, se han encontrado en la región de Nimoise (pag 49, fig 8 nº49 y pag. 51, fig 10 nº 71 y 73)

Longitud = 250mm
 Ancho max.= 30mm
 Grosor max.= 4mm
 Peso inicial = 94.80 gr
 Superficie aprox.= 175cm²

5.3 TRATAMIENTO GENERAL

El tratamiento general aplicado, si exceptuamos el tratamiento específico de estabilización, ha sido prácticamente idéntico para los ocho objetos de hierro.

Con anterioridad a iniciar cualquier manipulación, la primera etapa consistió en la realización de la documentación gráfica de antes del tratamiento. Se tomaron las correspondientes fotografías, en color y tanto generales como en detalle, que se complementaron con los dibujos a escala de cada una de las piezas

No fue necesario realizar ningún tipo de fijación o consolidación inicial, pues, aunque se pudo comprobar que en las bolsas de embalaje aparecían restos de desprendimientos superficiales debidos a la deshidratación de los productos de corrosión (ver 2.7), no obstante, la superficie de los hierros era suficientemente consistente en el momento de iniciar los tratamientos de limpieza.

Un excepción fue la pieza 391, donde sí se realizó una consolidación inicial de una parte de los productos de corrosión de la zona interior del orificio central para proteger la impronta dejada por los restos de madera mineralizada.

5.3.1 Limpieza

El tratamiento seguido durante la limpieza superficial de los objetos fue el de, primero, limpieza mecánica, seguido de limpieza manual.

La limpieza mecánica se realizó por medio de un torno eléctrico o micromotor, al que se acoplaban pequeñas fresas de desgaste de corindón. Con esta limpieza se practicó un primer rebaje abrasivo para eliminar los productos de corrosión más externos.

A continuación, se procedía a la limpieza manual, de menor poder abrasivo, con lápiz de fibra de vidrio y cepillos recortados. De esta forma se llegaba hasta el nivel de la pátina de magnetita.

La extensión de la limpieza pues prácticamente total, exceptuando las zonas de desprendimientos superficiales recientes, donde al aparecer limpio el nivel inferior de magnetita, hacía innecesario cualquier clase de limpieza.

El grado de limpieza fue también prácticamente total, llegando hasta al nivel definido por la pátina de magnetita, a excepción de pequeños huecos y poros propios de objetos parcialmente mineralizados.

No se practicó ningún tipo de limpieza química. No fue necesario emplear ácido para eliminar carbonatos superficiales pues apenas se detectaron. Al no utilizar ningún tratamiento químico no fue necesario ningún tipo de neutralización.

5.3.2 Estabilización

Por ser este tratamiento el objetivo principal de la parte experimental de este trabajo se ensayaron diversos métodos de estabilización, con especial interés en los factores de optimización (ver 4.3.1).

5.3.3 Secado y desengrasado

El método de secado empleado fue el de desecación en cámara de secado utilizando gel de sílice como agente desecante. Las piezas se introducían en la cámara y se mantenían un mínimo de 48 horas, continuando allí hasta el momento de la aplicación del inhibidor de corrosión para así evitar cualquier absorción de humedad ambiental.

No fue necesario aplicar ningún desengrasante, pues el tratamiento posterior de inhibición, al incluir alcohol como diluyente del inhibidor, realizaba al mismo tiempo el desengrasado.

5.3.4 Inhibidor de corrosión

El tratamiento de inhibición se realizó por inmersión en taninos. Para ello se preparó una solución de taninos al 10% en alcohol etílico en donde se sumergían las piezas durante dos horas, y de donde se sacaban periódicamente, para facilitar la oxidación del tanino con el oxígeno atmosférico (ver 4.2.10.1).

Inmediatamente después de la inhibición química se aplicaba una capa de protección con cera microcristalina para mejorar el aislamiento del metal de su entorno. La aplicación de la cera se realizó en caliente, a una temperatura de 65°C, y por inmersión. El tiempo de la inmersión duraba unos pocos minutos, el tiempo suficiente para alcanzar la pieza la temperatura de la cera y desprender el aire del interior de sus poros.

5.3.5 Embalaje y acondicionamiento

Una vez terminado los tratamientos las piezas se embalaron entre planchas de poliestireno expandido ("corcho blanco"). Cada pieza se acomodaba en un molde previamente excavado en la plancha de poliestireno, se documentaba y se envolvía con películas

transparentes de polietileno, para conseguir así un mayor aislamiento del metal pero permitiendo su observación exterior.

Por último, las planchas de poliestireno se introdujeron, superpuestas unas sobre otras, dentro de cajas de cartón. En el exterior de las cajas, acompañando la documentación de las piezas, se indicó gráficamente la fragilidad de su contenido, orientación y acondicionamiento (mínima humedad relativa).

ESTABILIZACIÓN

6 ESTABILIZACION

6.1 MÉTODOS DE ANÁLISIS CUANTITATIVO DE CLORUROS

El análisis del ion cloruro es una herramienta imprescindible para el control del proceso de estabilización de un objeto de hierro. Si, además, se pretende realizar un estudio con profundidad de los métodos de estabilización, entonces hay que calcular con exactitud la concentración de ion cloruro existente en el baño de estabilización del hierro a lo largo del tiempo que dure el tratamiento.

Sin duda, también sería muy útil el análisis del contenido total de ion cloruro en el interior de la pieza de hierro, pero esto solo es posible mediante análisis destructivos. Es posible realizarlo tomando muestras en distintas zonas y profundidades si la pieza es lo suficientemente grande, pero en general, este análisis es imposible de realizar en piezas de tipo pequeño o mediano. No obstante, siempre será una referencia válida la suma total de ion cloruro eliminado durante un período de tiempo suficientemente largo.

Entre los métodos más utilizados para el análisis de cloruros durante los procesos de estabilización de hierros están, entre otros:

- volumetrías,
- métodos potenciométricos,
- análisis clorurométrico,
- colorimetría utilizando tiocianato de mercurio⁵¹.
- Polarografía⁵².

Cada método de análisis requiere unas determinadas condiciones de pH y proporciona unos resultados dentro de unos márgenes de error específicos que hace aconsejable su utilización en determinadas etapas del tratamiento. Así, por ejemplo, las volumetrías de Mohr y Volhard debido a sus márgenes de error son aconsejables para la medición de soluciones donde se presupone que la concentración de cloruros es superior a los 200ppm, pero, además,

⁵¹ A.I. Vogel, "A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", Longmans, Green and Co.Ltd., Londres, 1964.

⁵² I.M. Kolthoff, J.S. Lingane, "Polarography", Interscience, New York, 1952.

teniendo en cuenta las condiciones de pH en las que se realizan, el método de Volhard será más adecuado para el análisis cuantitativo de ion cloruro de los productos de corrosión y el método de Mohr será más práctico aplicarle para el seguimiento de las concentraciones de ion cloruro durante las primeras etapas de desalación. Por otra parte, los métodos potenciométricos y el análisis clorométrico proporcionan unos márgenes de error sensiblemente inferiores por lo que serán los adecuados para el seguimiento de concentraciones de ion cloruro de objetos de hierro arqueológico de origen terrestre o durante las últimas etapas de desalación de objetos de hierro submarinos.

A parte de estas consideraciones generales, los márgenes de error durante las mediciones se pueden disminuir si se optimizan aquellos factores que pueden influir en los resultados. Entre estos factores estaría la utilización de reactivos y disolventes siempre de la máxima pureza y libres de cloruros. Por su parte, la preparación de las soluciones patrón se debe de realizar con agua destilada (o mejor aún con agua bidestilada) en lugar de agua desmineralizada que podría contener restos de cloruros significativos.

Los porcentajes de error serán siempre menores cuanto mayor sea la concentración de cloruros de la muestra del baño a analizar, pero para concentraciones bajas se puede disminuir el porcentaje de error si se analizan mayores volúmenes de muestra o se disminuye la concentración del reactivo valorante.

También se pueden conseguir resultados más exactos si se mejoran las condiciones en las que se realiza la valoración. Así por ejemplo, será más exacta una valoración por volumetría si se utilizan microburetas en lugar de simples buretas, o también, si estamos valorando según el método de Mohr, el punto final de la valoración se apreciará de forma más clara si se realiza bajo luz amarilla pues de esa forma la disolución del indicador de cromato aparece prácticamente incolora y permite observar mejor la aparición del precipitado rojo anaranjado. También es aconsejable tener a la vista una prueba en blanco realizada solo con el indicador y parte de reactivo valorante pero sin llegar al punto final, que sirva como referencia del color de la solución antes del viraje. Es importante mantener siempre un nivel mínimo de agitación para asegurar la correcta dispersión en la solución del reactivo valorante.

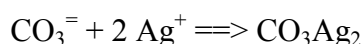
Por último, hay que indicar que para obtener valores representativos es fundamental una adecuada preparación de las muestras de las soluciones que se van a analizar, eliminando previamente aquellos iones que puedan interferir en las reacciones químicas de la valoración. La aparición de precipitados o coloraciones distintas a las esperadas, pérdida de color del indicador o dificultad en determinar el punto final de la valoración son señales claras de que se ha producido alguna interferencia en la reacción de la valoración.

6.1.1 Preparación de las muestras

Los iones más comunes que pueden provocar interferencias en las reacciones de valoración, teniendo en cuenta los métodos de estabilización de hierro más utilizados, serían

los iones $\text{CO}_3^{=}$ (carbonato), CO_3H^- (bicarbonato), S^- (sulfuro) y $\text{SO}_3^{=}$ (sulfito). A continuación veremos algunos de los procedimientos que se realizan para su eliminación.

Los iones $\text{CO}_3^{=}$ y CO_3H^- interfieren en el método de Mohr con el ion Ag^+ del AgNO_3 valorante y produciendo los correspondientes carbonatos y bicarbonatos de plata insolubles. Para su eliminación se añade ácido sulfúrico o nítrico hasta conseguir un $\text{pH}=2$ con lo que los carbonatos y bicarbonatos se destruyen con desprendimiento gaseoso de CO_2 . Después se ajusta de nuevo el pH adecuado con NaOH diluida. Estos iones podrían interferir también en el método Volhard pero esto es fácil de evitar si se añade suficiente ácido nítrico.



El ion sulfuro puede estar presente en cualquier solución de desalación e interfiere reaccionando con el ion Ag^+ para formar el correspondiente sulfuro. El $\text{SO}_3^{=}$ se encuentra presente solo en objetos estabilizados con sulfito alcalino. Ambos iones sulfuro y sulfito pueden eliminarse de las soluciones por acidificación y calor, o, por oxidación y calor. En el primer caso se añade ácido sulfúrico o ácido nítrico hasta que el pH cae por debajo de 10 (la fenolftaleína empieza a perder color). Se anotan el número de gotas de ácido, y luego se añade el doble de este volumen a cada una de dos muestras recogidas para el análisis. Cada una de ellas se calientan luego en un baño de agua dejando evaporar hasta que queda una cuarta parte del volumen original. Luego se vuelven a rellenar hasta el volumen original con agua destilada y se repite la evaporación.

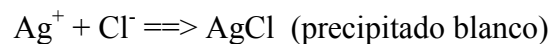
Si los iones sulfuro y sulfito se encuentran en bajas concentraciones, también pueden eliminarse transformándoles en iones sulfato (que no interfieren) por adición de agua oxigenada a la solución alcalina seguido de un suave calentamiento en un baño de agua para provocar la oxidación y descomponer el exceso de H_2O_2 .

En la valoración según el método de Mohr el ion Fe^{3+} podría interferir reaccionando con el cromato potásico produciendo un cromato de hierro insoluble, pero la cantidad de hierro en las muestras de desalación es muy bajo o nula por lo que no se produce tal interferencia. Esto se debe a que las soluciones de lavado son generalmente alcalinas, tienen un pH elevado (entre 12-14) y por lo tanto no tienen ningún ion Fe^{3+} , pues formaría un hidróxido férrico insoluble que precipitaría (aunque tarde en precipitar).

La presencia de agentes reductores en la solución puede interferir la valoración bien por reducción del AgCl a Ag metal dejando libre iones Cl^- o bien por reducción del CrO_4 . Se debe eliminar cualquier agente reductor antes de la adición del indicador. Los materiales o restos orgánicos también pueden afectar a la valoración por su tendencia a reducir el AgNO_3 cuando las disoluciones son neutras, por lo que si la solución contiene cualquier materia en suspensión se debe de filtrar antes del análisis.

6.1.2 Valoración Mohr

La valoración de Mohr consiste en una volumetría de precipitación en donde el punto final se determina con un indicador visual. El reactivo valorante es el nitrato de plata y el indicador es una disolución 0,005 N de cromato potásico. El nitrato de plata forma con el ion cloruro un precipitado blanco de cloruro de plata y el punto final viene determinado por la formación de un segundo precipitado rojo anaranjado de cromato de plata que aparece cuando se completa la precipitación del cloruro de plata.



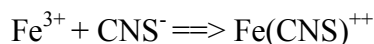
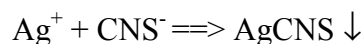
La reacción debe tener lugar a un pH neutro o ligeramente básico pero nunca mayor de pH=10 pues, por un lado, en un medio ácido se retrasa la formación del cromato de plata por formación de ácido crómico con lo que se falsea el punto final, y por el otro lado, en un medio excesivamente básico podría precipitar hidróxido de plata antes que el cromato de plata impidiendo también la valoración del punto final.

Se parte de un volumen conocido de la solución del baño con cloruros y se vuelve alcalina con solución de NaOH hasta un pH entre 7 y 10. Se añaden dos gotas de indicador de fenolftaleína y aproximadamente 0,1 gr de Na_2CO_3 (North, 1987). Ahora se "neutraliza" con ácido acético al 30% en peso con lo que el indicador disminuye su coloración roja. Se añaden unos pocos cristales de Na_2CrCO_4 o de K_2CrCO_4 y se valora la solución con AgNO_3 0,1 M hasta que se hace permanente un color rojo oscuro. La cantidad de cloruros inicialmente presente se calcula entonces a partir del volumen consumido de AgNO_3 .

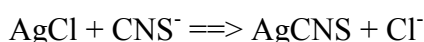
Este método es el más utilizado para el análisis de tratamientos de estabilización de hierros con soluciones de NaOH. Normalmente para un volumen de solución de Cl^- utilizado de 25 ml la valoración tiene un error del orden de ± 10 a ± 20 ppm de Cl^- . Este grado de seguridad es solo aceptable en soluciones con un contenido aproximado de Cl^- superior a 200 ppm ó para realizar una rápida aproximación que facilite una posterior valoración con otro método más exacto pero más lento.

6.1.3 Valoración Volhard

La valoración de Volhard es una volumetría de formación de complejo y que para la determinación de cloruros se utiliza de forma indirecta. Primero se hace reaccionar a los iones cloruro con un valor conocido y en exceso de una solución patrón de nitrato de plata para formar el correspondiente precipitado de cloruro de plata, para a continuación valorar el exceso de plata con tiocianato sódico o potásico en presencia del indicador visual que en este caso es el ion férrico o en su defecto alumbre férrico (sulfato férrico amónico). De aquí que este tipo de valoración se utilice principalmente para la valoración de los cloruros que se encuentran entre los productos de corrosión del objeto de hierro. Se llega al punto final de la valoración cuando el exceso de tiocianato reacciona con el ion férrico para dar una disolución roja por formación de un complejo.



Existe el inconveniente de que al ser el ClAg más soluble que el AgCNS, la reacción entre ambos dejase cloruros solubles que imposibilitaría la valoración. Para evitar esto existen dos medios, bien filtrar el precipitado de ClAg antes de realizar la valoración o bien, aislar el precipitado de ClAg recubriéndolo con una pequeña cantidad de nitrobenzenceno líquido (variante Caldwell y Moyer⁵³). Normalmente se utiliza el segundo medio pues acorta el tiempo de la valoración que se perdería durante el filtrado del precipitado.



Para la realización de la valoración, si la solución de desalación es alcalina, primero se neutraliza con ácido nítrico concentrado. A continuación se continúa añadiendo HNO₃ pero diluido hasta asegurar un pH ácido que evite la precipitación del ion Fe³⁺ como hidróxido. Se añade el nitrobenzenceno y la solución patrón de AgNO₃ generalmente 0,1M. Si la solución no contiene ya iones Fe³⁺ se añade como indicador de alumbre férrico saturado.

El exceso de ion Ag⁺ se valora con solución de NaSCN 0,1M hasta que aparezca la coloración roja-oscura permanente del complejo. La misma valoración se debe realizar con una muestra en blanco conocida libre de cloruros (por ejemplo agua destilada). La cantidad de Cl⁻ se calcula entonces a partir de la diferencia entre las valoraciones de la muestra y de la prueba en blanco.

El margen de error de este método es ligeramente superior que la valoración de Mohr siendo del orden del ± 20 ppm (para 25 ml de muestra) por lo que también se debe utilizar solo para soluciones en donde el contenido de Cl⁻ esté por encima de las 200ppm.

El método Volhard es especialmente útil porque al realizarse en un medio ácido la mayoría de los cationes comunes no interfieren. Los aniones como el fosfato y el carbonato, cuyas sales de plata son insolubles en agua, pero solubles en ácido nítrico, no interfieren si se añade suficiente ácido nítrico. Pueden producirse interferencias por unos pocos agentes reductores que deben de eliminarse antes del análisis.

6.1.4 Potenciometrias

El potencial de un electrodo sumergido en una muestra varía en función de la concentración de alguna o algunas de las sustancias presentes en la solución. Esta relación viene definida por la ecuación de Nernst, que para el caso del ion cloruro tendría la siguiente expresión :

⁵³ J.R. Caldwell y H.V. Moyer, *Ing. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 7, 38 (1935).

$$E = 0,222 - 0,0591 \log [Cl^-]$$

Una valoración potenciométrica realizada de esta forma directa es relativamente sencilla de automatizar para obtener registros continuos de los resultados de los análisis. No obstante, este tipo de medidas conlleva unos márgenes de error mayores pues es necesario contrastarlas frente a una curva de calibración del electrodo realizada previamente con soluciones patrón de concentración conocida. Calibración que es necesaria para corregir las desviaciones de los valores de potencial debido al potencial de unión líquida que aparece cuando se ponen en contacto dos disoluciones líquidas con desigual distribución de iones por su distinta movilidad iónica.

6.1.5 Valoraciones con determinación potenciométrica del punto final

Las valoraciones de ion cloruro con determinación potenciométrica del punto final se basan en las mismas reacciones químicas que ya hemos visto en las volumetrías normales pero en donde el punto final no se determina por cambios de color de un indicador sino por el cambio brusco de los valores de potencial de un electrodo sumergido en la muestra de valoración.

Para el caso concreto de análisis de cloruros se necesita un electrodo de Ag/AgCl en contacto con un electrodo de referencia a través de un puente salino cuyo electrólito no contenga cloruros (generalmente una disolución saturada de KNO_3)⁵⁴. Una vez sumergidos los electrodos el potencial eléctrico existente entre ambos se mide con un voltímetro de alta resistencia. Se puede utilizar perfectamente el voltímetro que se encuentra acoplado en los pHmetros de laboratorio que, aunque están diseñados para proporcionar medidas directas de pH, generalmente tienen la opción de medida absoluta en milivoltios (mV).

El punto final de una valoración determinado de forma potenciométrica es más exacto que el obtenido con indicadores, pudiéndose utilizar para analizar soluciones de cloruros de concentración inferior a 20 ppm, siendo por tanto, de gran utilidad para la determinación de cloruros de muestras de las soluciones durante las últimas etapas de la desalación. Por otra parte, hay que tener en cuenta que, durante la valoración de precipitación, antes de anotar los valores de potencial pueden ser necesarios varios minutos de espera hasta que los valores se equilibran y se hacen estables, especialmente en las proximidades del punto de equivalencia. Este punto final no siempre es obvio por lo que conviene continuar más allá del aparente punto final. Se debe agitar continuamente la solución durante estas medidas, siendo lo más cómodo la utilización de un agitador magnético.

⁵⁴ Hoy en día ya se comercializan electrodos combinados para análisis de cloruros que incluyen al electrodo de Ag/AgCl y al electrodo de referencia, y en donde el contacto con la solución de muestra se realiza a través de una membrana de vidrio permeable solo a las cargas eléctrica y no a los iones, lo que permite utilizar puentes salinos del CIK (CRISON, modelo AG-4805-S7-120 Ingold).

Para la obtención del punto final de la valoración se debe representar gráficamente los valores obtenidos de potencial frente a los correspondientes de volumen de valorador. El punto final viene determinado por el punto de inflexión de la curva obtenida en la zona de máxima pendiente. Otro método más exacto consiste en representar los cambios en los valores de potencial por unidad de volumen de reactivo de valorante (es decir la derivada dE/dV) frente a los correspondientes volúmenes de valorador, determinándose el punto final en este caso por el máximo valor de (dE/dV) . Y por último, está demostrado⁵⁵ que se puede mejorar aún más la exactitud si el punto final se obtiene representando la segunda derivada del voltaje respecto al volumen (d^2E/d^2V) frente a los correspondientes volúmenes de valorador y localizando el punto en donde esta segunda derivada es igual a cero.

6.1.6 Análisis conductimétrico o clorodimétrico

Más prácticos y exactos son los valoradores automáticos basados en determinaciones potenciométricas del punto final. Existen dos tipos de modelos, unos que proporcionan solo la curva de valoración y en los que el punto final se obtiene a partir de dicha curva, y otros modelos, que detienen la valoración cuando el potencial de los electrodos alcanza un valor predeterminado y registrando el volumen de reactivo valorante consumido.

Existe instrumental de análisis semiautomático de cloruros que son ampliamente utilizados en hospitales y laboratorios de patología⁵⁶. Los iones Ag^+ para la valoración de la solución

los proporciona la disolución anódica de un hilo de plata a velocidad constante, de tal forma que cuando todos los cloruros han precipitado como $AgCl$, el aumento de iones Ag^+ libre en la solución se detecta eléctricamente por el aumento de corriente continua que existe entre dos electrodos auxiliares de plata. Para los análisis es suficiente con utilizar pequeños volúmenes (1-2 ml).

Estos instrumentos proporcionan un análisis rápido y seguro de Cl^- de pequeños volúmenes de muestras. Si se utilizan de forma normal el margen de error es de aproximadamente ± 0.5 ppm. Este es el sistema rutinario que más se utiliza para medidas de cloruros pequeñas. La mayoría de estas máquinas tienen múltiples rangos de medidas con lo que, si es necesario, se pueden utilizar para niveles de cloruros de varios cientos de ppm de cloruros (con el correspondiente aumento en el margen de error). En general, tanto los agentes oxidantes como reductores interfieren, y aunque se pueden compensar pequeñas cantidades, conviene eliminarlos antes del análisis. Los iones de hierro y cobre también pueden interferir y deben eliminarse.

⁵⁵ J.J. Lingane, *Electroanalytical Chemistry*, 2ª Ed., p.93. New York, Interscience Publishers Inc., 1958.

⁵⁶ Clorurómetro de Buchler Instruments modelo 442-5400 (aprox. 1.150.000.- ptas).

6.2 PUESTA A PUNTO DEL MÉTODO DE ANÁLISIS

El análisis de cloruros es imprescindible para realizar un seguimiento cuantitativo de cualquier proceso de estabilización. La elección, puesta a punto y corrección de errores del método de análisis ha constituido una parte fundamental en el desarrollo práctico de la investigación.

Para preparar y ajustar los métodos de análisis de ion cloruro, previamente se realizaron ensayos de los distintos métodos de análisis aplicados en dos de las piezas previstas. Se trataba de concretar en que intervalos de concentración de ion cloruro y con que márgenes de error se realizarían los análisis.

6.2.1 Material y reactivos

El instrumental empleado en la realización de las prácticas ha procurado ser lo más elemental y sencillo posible, siempre con la idea de simplificar al máximo y al mismo tiempo reducir costes.

Material básico:

- pHmetro Crison MicropH 2000
- Electrodo combinado redox de Ag/ClAg de la casa Crison referencia nº AG-4805-S7/120 Ingold
- Microbureta de 5 ± 0.01 ml con depósito de 250 ml.
- Pipetas aforadas de 5 y 2 ml con perilla de goma con válvula de control de aspiración.
- Alambique de destilación para agua destilada.
- Baño de agua caliente
- Material de vidrio diverso y en distintos tamaños: matraces aforados, vasos de precipitados, erlenmeyers, embudos, etc.

Material complementario:

- Cámara de vacío con su respectiva bomba.
- Cuba de ultrasonidos

Los reactivos utilizados en las prácticas no han sido de absoluta pureza pues se ha pretendido en todo momento actuar con los medios disponibles en cualquier laboratorio mínimamente dotado a la vez que reducir costos de material. No obstante, los márgenes de

error son conocidos y se han tenido en cuenta los porcentajes de iones contaminantes que contenía cada reactivo.

Los reactivos utilizados han sido los siguientes:

Reactivo	Fórmula	Calidad	Marca	%	% Cl	Insol
Ácido nítrico	NO ₃ H	puro	Quimon	60		
Ácido fosfórico	PO ₄ H ₃	puro	Probus	85	0.0003	
Ácido sulfúrico	SO ₄ H ₂	purísimo	Panreac	96	0.0003	
Agua oxigenada	H ₂ O ₂	purísimo	Panreac	33	0.001	
Bicarbonato	CO ₃ HNa	purísimo	Panreac	99	0.005	0.005
Carbonato sódico	CO ₃ Na ₂	purísimo	Panreac	98	0.01	
Dicromato	Cr ₂ O ₇ K ₂	purísimo	Panreac		0.02	0.01
Etanol		purísimo	Panreac	96		
Hidróxido bórico	Ba(OH) ₂	purísimo	Panreac	98	0.05	0.002
Hidróxido sódico	NaOH	Análisis	Panreac	97	0.001	
Nitrato de plata	NO ₃ Ag	Análisis	Panreac	99		0.005
Nitrito sódico	NO ₂ Na	purísimo	Merck	99	0.005	
Sulfito sódico	SO ₃ Na ₂	análisis	Panreac	95	0.01	0.005

Los reactivos se prepararon con agua destilada previamente desmineralizada para así conseguir un mayor grado de pureza.

6.3 ENSAYOS Y ANÁLISIS PREVIOS

La etapa de estabilización y análisis de los objetos de hierro de Medina Elvira se inició con la instalación del instrumental necesario y la preparación de los reactivos de análisis. De entre los distintos métodos se decidió que el más adecuado para el análisis cuantitativo de cloruros sería el método de valoración de Mohr debido a su mayor precisión y fácil determinación del punto final, y también porque si se necesitase una mayor precisión, se podría recurrir a la determinación potenciométrica del punto final.

Instalada la microbureta, y después de limpiar perfectamente todo el material de vidrio para evitar cualquier posible contaminación durante los análisis, se iniciaron las primeras pruebas que consistieron en el análisis de muestras de agua clorada de uso corriente utilizando distintas concentraciones de nitrato de plata como reactivo valorante. El agua clorada tiene una concentración de ion cloruro de 5 ppm aprox. , lo que podría equivaler a las futuras muestras finales de desalación. Las muestras recogidas tenían un volumen de 25 ml y se añadían directamente las gotas de dicromato potásico.

Inicialmente se utilizaron erlenmeyer de 50 ml, colocados sobre fondo blanco, en donde se introducía el imán del agitador mecánico. Después se comprobó que durante la agitación las paredes del erlenmeyer se empañaban de gotas dificultando así la detección del cambio de color. Fue más eficaz utilizar vasos de precipitado de mayor volumen con lo que se aumentaba también la superficie del líquido en donde poder observar el punto de viraje.

El paso siguiente fue obtener el valor óptimo de concentración de reactivo valorante para analizar muestras de concentración de cloruros de pocas partes por millón ($1 \text{ ppm} = 1/10^6 = 1 \text{ mgr/kg}$). Inicialmente se utilizó una concentración de NO_3Ag 0.005 N. A partir de esta concentración se realizaron varias pruebas aumentando y disminuyendo la concentración, comprobando que estas variaciones afectaban a la fiabilidad en la determinación del punto final al aumentar y disminuir la concentración. Por un lado, dentro de los márgenes de concentración de las muestras tratadas, una disminución de concentración del nitrato de plata (10^{-3}N), si bien teóricamente podría aumentar la sensibilidad de la valoración por otra parte también aumentaba la dificultad en determinar el cambio de color de la solución en el punto final de la valoración. El cambio de color era muy tenue, más aún en el momento de añadir las primeras gotas de valorante pues la solución amarilla original se enturbia con el inicio del precipitado blanco de cloruro de plata. Se preparó una muestra en blanco de referencia a la que se añadía la misma cantidad de dicromato y suficiente nitrato de plata hasta llegar próximos al punto final, pero a pesar de servir de referencia durante el viraje, seguía siendo difícil determinar con precisión el punto final de la valoración.

Si por el contrario, se aumentaba la concentración de reactivo valorante (hasta 10^{-1}) se llegaba de forma más clara al punto final de la valoración pero a costa de reducir el margen de sensibilidad de la reacción. Unas pocas gotas de valorante podían ser suficientes para valorar toda la muestra.

Como resultado, se obtuvo que la valoración por el método de Mohr sería aplicable tan solo como método orientativo pero era necesario recurrir a otro método de mayor precisión.

Vistos los resultados anteriores se decidió utilizar el método de valoración por determinación potenciométrica del punto final. Se siguen las mismas etapas que en el caso anterior con ensayos con muestras de agua corriente clorada detectándose enseguida las ventajas de un método menos subjetivo y con mayor capacidad de precisión.

Por tal motivo, se decidió pasar a la etapa de ensayo real con una de las piezas de hierro de Medina Elvira en espera de tratamiento de estabilización.

Se prepararon 500 ml de solución de NO_3Ag 0.005 N que se contrastó con una solución patrón que se mantendría como reserva y referencia de posteriores soluciones, evitando así posibles desviaciones en las mediciones. La solución se mantenía en ausencia de luz para evitar la oxidación del nitrato de plata, con la consiguiente variación de concentración.

Se numeraron las piezas y se decidió dedicar a estos ensayos previos la pieza: Piqueta nº 686 (P)

Se empezó con el método más sencillo de estabilización con baños de agua en medio básico. Calculando un volumen del objeto de aproximadamente 100 cm^3 se sumergió la pieza de hierro en un baño de 2,5 litros de hidróxido sódico al 2% en agua destilada con lo que se aseguraba una perfecta difusión del ion cloruro en un baño 25 veces superior al volumen de la pieza a estabilizar. Se utilizó un recipiente de plástico de polietileno que se recubría con una lámina fina también de plástico para evitar la evaporación, la disolución de CO_2 atmosférico y el depósito de partículas de polvo que pudieran afectar al posterior análisis.

Al cabo de unas horas se inició la recogida periódica de muestras de la solución del baño en pequeños matraces aforados de 50 ml. Al mismo tiempo se reponía el volumen perdido de baño con otros 50 ml de solución de hidróxido sódico al 2% para mantener constantes los 2.5 litros.

Se realizaron las primeras valoraciones. Una vez pipiteada la muestra en el vaso se introducía el electrodo del peachímetro y se ajustaba el pH con soluciones de ácido sulfúrico e hidróxido sódico 1 N. Al cabo de unas cuantas valoraciones se constató que para el tamaño de las muestras era más rápido y práctico rebajar primero el pH con una solución de ácido al 25% y terminar de ajustar el pH con las soluciones diluidas pero disminuyendo a 0.5 N las concentraciones de estos reactivos. Las muestras se llevaban hasta $\text{pH}=2$ para eliminación de posibles carbonatos que se hubiesen podido formar a partir del CO_2 atmosférico, y a continuación se neutralizaban hasta un $\text{pH}=8-8.5$. (No existe un pH exacto para el que la reacción de valoración sea óptima, tan solo se deben evitar tanto un medio excesivamente ácido, como un medio demasiado alcalino).

La recogida de muestras se realizó cada pocas horas con intención de poder aprovechar el tramo de tiempo en el que según Norton y Pearson (1978) es posible establecer una relación directa entre la concentración de cloruros extraídos representada frente a $t^{1/2}$. Las muestras recogidas eran totalmente transparentes.

Debido principalmente a las bajas concentraciones de ion cloruro se detectaron demasiadas imprecisiones en las medidas anotadas que se reflejaban en las posteriores representaciones gráficas. Todo ello obligó a aumentar las precauciones y corregir varias etapas del análisis:

Se aumentó el tiempo de estabilización del electrodo que diariamente transcurre durante los primeros momentos que se introduce en la solución (15-20 minutos).

Se comprobó minuciosamente la correcta inmersión del electrodo de forma que su membrana estuviera perfectamente sumergida así como la eliminación de posibles burbujas que se hubiesen podido formar en el interior del puente salino.

La microbureta diariamente se vaciaba y se diluía con agua destilada para eliminar cualquier posible resto de nitrato de plata de valoraciones anteriores. Y al rellenar con reactivo valorante se desechaban los primeros mililitros, pues podrían quedar restos de agua que diluyera el reactivo valorante.

Los vasos de precipitados que hubiesen contenido durante un tiempo soluciones de muestra dejaban posos que se limpiaban enjuagándolos con agua y sumergiéndolos 24h en mezcla crómica.

Se comprobó que durante la lectura de las medidas del electrodo, al caer las primeras gotas de reactivo valorante, se producía una variación brusca que no correspondía con el punto de viraje. Efecto que era más pronunciado cuanto más diluida era la solución valorante de nitrato de plata.

Durante las valoraciones se procuraba que las medidas marcadas por el electrodo variaran regularmente entre un margen de 5-10 mV para que de esta forma los tiempos de estabilización fueran semejantes.

Se mantuvo la agitación manual de la muestra durante el análisis hasta la total estabilización del valor marcado por el electrodo.

Se modificó el pHmetro a posición de medida continua pues aunque normalmente existe una posición de obtención automática de medida tras un tiempo fijo de estabilización, se consideró que este tiempo pudiera no ser suficientemente amplio.

Se cubrían diariamente los baños para evitar el depósito de polvo, la disolución del CO₂ atmosférico o la evaporación de la solución.

No obstante, la concentración de ion cloruro en el baño era excesivamente baja en estas primeras muestras y la solución se neutralizaba con la primera gota de reactivo valorante. Se decidió entonces reducir la concentración del NO₃Ag a 10⁻³ N e incluso a 10⁻⁴ N, pero igual que ocurría con las valoraciones no potenciométricas se producían distorsiones en la representación gráfica y por lo tanto también disminuía la precisión en el valor obtenido.

Llegados a este punto se concluyó que los valores obtenidos con la pieza 686 (P) no eran representativos. El volumen del baño de estabilización era excesivamente grande y daba lugar a concentraciones de ion cloruro muy bajas, incapaces de ser detectadas con nuestro método de análisis dentro de unos márgenes de error aceptables.

No se pudieron aprovechar las primeras etapas de la estabilización, y tras 40 días, ésta estaba tan avanzada que no quedaba margen aprovechable para obtener valores que variasen de forma significativa.

6.3.1 Eliminación de iones contaminantes

Las muestras recogidas durante el inicio de la estabilización de la pieza P eran totalmente transparentes. Transparencia que era reflejo de que las concentraciones de iones no eran significativas. Las muestras recogidas después de reducir el baño a 500 ml presentaban ya una tonalidad ligeramente amarilla. Este color se debe probablemente al ion férrico que en medio

básico forma el hidróxido insoluble pero que necesita tiempo para precipitar completamente. De hecho, las muestras quedaban transparentes cuando se filtraban, se centrifugaban o simplemente se dejaban reposar algunos días.

En cuanto al ion carbonato, éste se eliminaba de todas las muestras durante la neutralización del pH llevándolo hasta un pH=2 aprox. en donde el carbonato se transforma en CO₂ gaseoso que se desprende de la solución.

En lo referente al ion sulfuro se compararon análisis de diversas muestras recogidas por duplicado, en donde una de ellas era tratada para evitar posibles interferencias del ion sulfuro. Para ello, a estas muestras se añadieron aproximadamente 2 ml de H₂O₂ de 100 volúmenes seguido de un calentamiento suave durante una a dos horas hasta reducir el volumen hasta más de la mitad.

En algunos casos se detectó que no se había eliminado toda el agua oxigenada durante el calentamiento, detectándose efervescencia al sumergir el electrodo en la solución al tiempo que se obtenían unos valores irregulares tras muchas oscilaciones. Por esta razón se añadía más agua y se continuaba el calentamiento una hora más.

De los resultados del análisis de ambas muestras se observó que la diferencia oscilaba en tan solo unas pocas décimas de ppm de ion cloruro en el valor obtenido. Teniendo en cuenta que, además, esta variación es proporcional a la concentración de cloruro, se consideró que era posible prescindir de este tratamiento de eliminación de sulfuros sin afectar de forma arbitraria en los resultados de los análisis. De esta forma, el análisis se acelera de forma significativa y, además, se evitan posibles errores durante el calentamiento y eliminación del agua oxigenada en el que es difícil evitar la pérdida eventual de pequeñas gotas durante la ebullición de la solución. Tengase además en cuenta que el posible contenido de iones sulfuro en la muestra, al ser siempre proporcional al de iones cloruro, irá disminuyendo

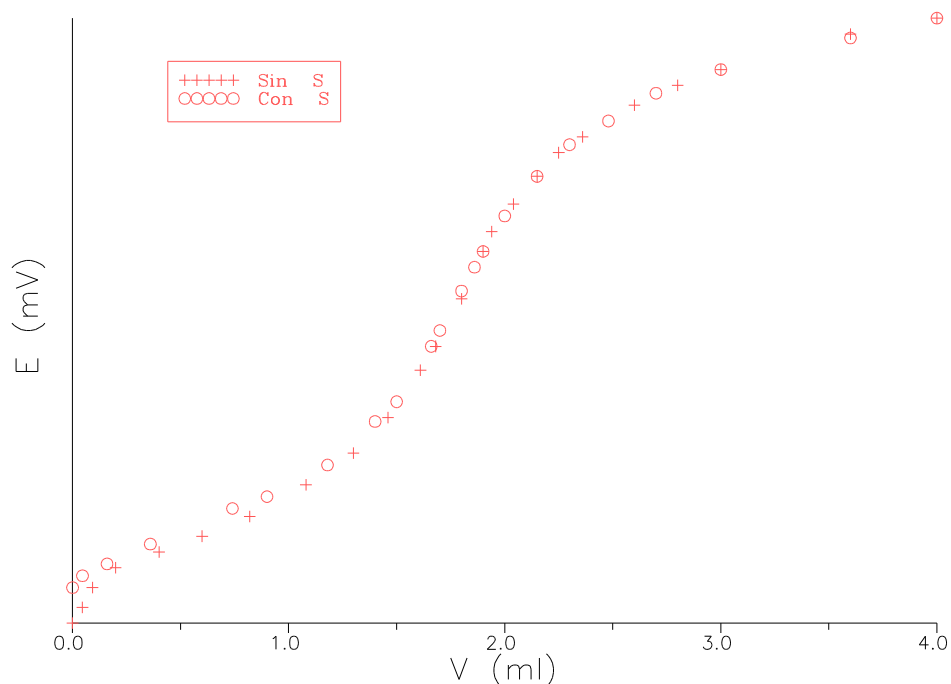


Ilustración 12 Comparación de muestras con y sin iones S=

progresivamente. Por tanto, estamos despreciando un error mínimo y que actúa de forma uniforme en los valores de concentración que se obtengan.

6.3.2 Ensayos de representación gráfica

Se realizaron diversos ensayos de representación gráfica para determinar el punto de viraje de la valoración con mayor exactitud.

Una vez obtenidos los distintos valores de milivoltios (mV) marcados por el electrodo según se valoraba con el reactivo valorante, para obtener el volumen exacto de valorante en el punto de viraje, en un primer momento, se representó gráficamente la dmV/dml frente al volumen en ml de valorante. Pero de esta forma la exactitud del valor resultante dependía de la proximidad de las medidas en el momento del punto de viraje, gota más o gota menos (1 gota / 0.05 ml). Resultó entonces ser más práctico y exacto representar directamente eV frente a ml de valorante. De tal modo que si la curva estaba bien definida (como ocurría utilizando valorante de nitrato de plata de $N=0.01$) podía obtenerse por extrapolación matemática el valor exacto del punto final de la valoración.

La representación gráfica de $\text{d}^2\text{eV/d}^2\text{ml}$ fue completamente inviable ya que las variaciones de volumen eran insuficientes ($\text{d}^2\text{eV}/0=0$) y proporcionaban valores incoherentes.

Todas las operaciones matemáticas de los correspondientes gráficos se realizaron en un ordenador compatible de tipo AT utilizando un programa de hoja de cálculo para las representaciones gráficas⁵⁷.

Una vez realizada la representación gráfica, el resultado del punto final de la valoración se obtiene a partir del propio programa de representación por análisis de regresión polinómico. El programa calcula matemáticamente una curva polinómica de tercer grado (línea de doble curva) que se acerca lo máximo posible a los puntos ya representados. Opcionalmente, el programa indica la ecuación calculada y añade un valor R^2 , que indica el grado de aproximación de la curva a los puntos representados. Cuanto mayor se aproxime este valor a $R^2=1$, menos desviaciones habrá con respecto a la curva y por lo tanto mayor será la aproximación.

Representando los valores de milivoltios marcados por el electrodo frente a los mililitros de reactivo valorante añadido se obtenía la consiguiente curva de valoración. Tras introducir los datos el programa de gráficos permitía obtener una curva polinómica de tercer grado que se aproximaba casi al 100% a los puntos marcados. El punto final de la valoración viene determinado por el punto de inflexión de la curva. Este punto se calculaba matemáticamente igualando a cero la derivada segunda de la ecuación polinómica.

⁵⁷ Excel 5.0, (c) 1985-94 Microsoft corporation.

Matemáticamente, si la función polinómica fuera:

$$y = ax^3 + bx^2 + cx + d$$

en donde a, b y c son los coeficientes numéricos conocidos de la variable. Calculando las derivadas primera y segunda, obtenemos:

$$\frac{dy}{dx} = 3ax^2 + 2bx + c$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} = 6ax + 2b$$

Igualando a cero la segunda derivada y despejando el valor de x, tendremos:

$$6ax + 2b = 0$$

$$x = -\frac{2b}{6a} = -\frac{1}{3} \frac{b}{a}$$

es decir, el valor de abscisas x en el punto de inflexión de la curva polinómica nos proporciona el volumen de reactivo valorante en mililitros en el punto final de la valoración y que coincide con menos un tercio del cociente de dividir los coeficientes de segundo y tercer grado de la variable x.

Hay que tener presente que la curva polinómica que se adapta a los puntos marcados no deja de ser una aproximación. Una aproximación que hay que procurar que este lo más cercana posible al 100%. Para ello conviene escoger adecuadamente el intervalo de puntos en donde se establece esta curva. Hay que prescindir de las desviaciones que se producen siempre al principio de la valoración cuando la concentración iónica es todavía baja y centramos en dos puntos aproximadamente equidistantes del punto de inflexión, que incluyan el tramo de pendiente y el inicio de sus dos giros en los extremos. Valorando con nitrato de plata 0.01 N esto equivale a elegir un intervalo de aproximadamente medio mililitro antes y después del punto de viraje. El punto de viraje se puede obtener de forma aproximada calculando el máximo valor de dmv/dml .

Un ejemplo práctico lo constituyen los datos obtenidos en el análisis de la primera muestra extraída a la pieza H tras 385 horas en el baño de estabilización con NaOH 0.5M y que fueron los siguientes:

Muestra 385AH

V= 20 ml

Valoración con nitrato de plata 0.01 N

<u>ml</u>	<u>mV</u>	<u>dmV</u>	<u>dml</u>	<u>dmV/dml</u>
0	178			
0.1	185	7.00	0.10	70.00
0.4	193	8.00	0.30	26.67
0.8	203	10.00	0.40	25.00
1.1	216	13.00	0.30	43.33
1.3	227	11.00	0.20	55.00
1.5	245	18.00	0.20	90.00
1.6	258	13.00	0.10	130.00
1.65	264	6.00	0.05	120.00
1.75	276	12.00	0.10	120.00
1.8	281	5.00	0.05	100.00
1.9	288	7.00	0.10	70.00
2.1	298	10.00	0.20	50.00
2.4	309	11.00	0.30	36.67
2.8	317	8.00	0.40	20.00
3.2	324	7.00	0.40	17.50
4	333	9.00	0.80	11.25

En este caso el punto de máximo valor de dmV/dml corresponde con el valor de 1.6 ml de reactivo. Si representásemos gráficamente estos valores de dmV/dml obtendríamos el gráfico representado en la ilustración nº 4.

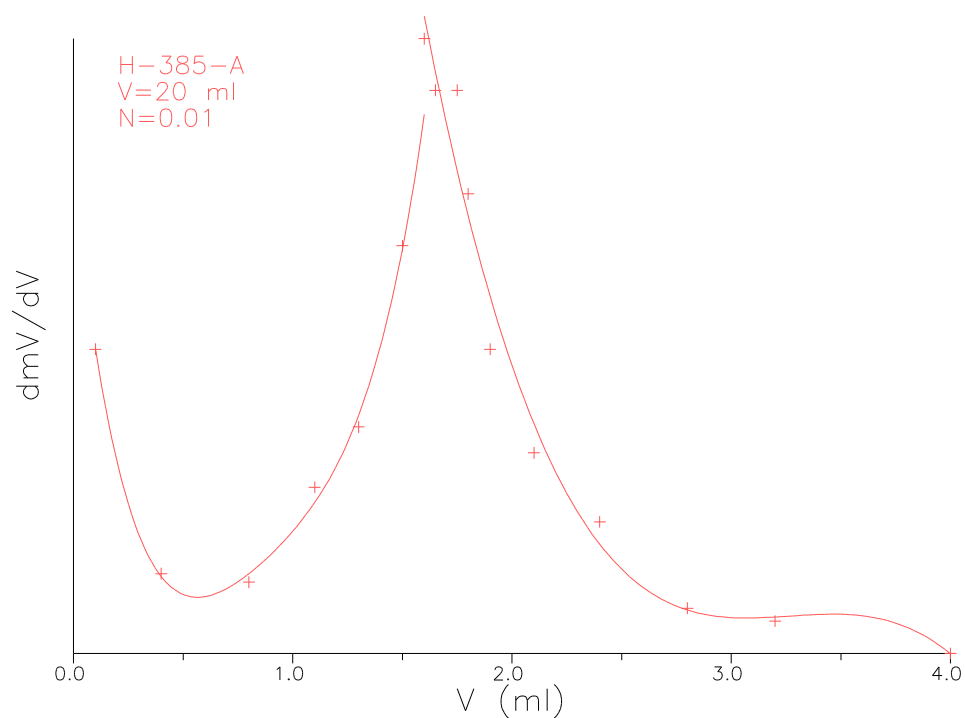


Ilustración 13 Representación gráfica de los valores de dmV/dml frente a ml de valorante

En cambio, representando gráficamente los valores de mV frente a ml de reactivo y ajustando una curva polinómica de tercer grado entre el intervalo 1,10 - 2,10 se obtiene el gráfico que se observa en la ilustración nº 5.

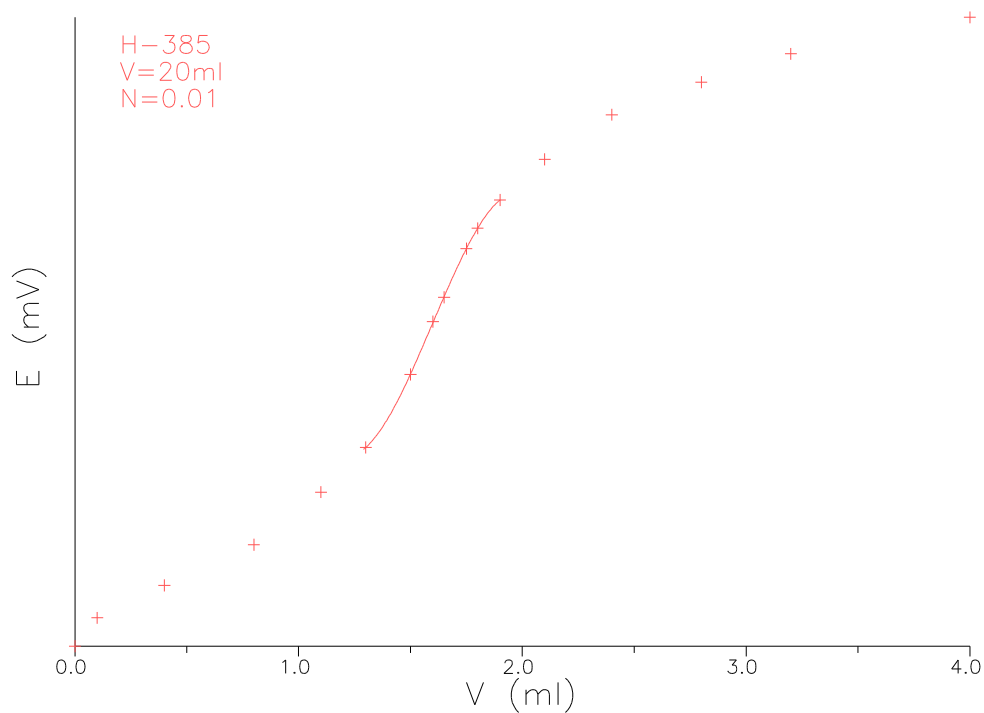


Ilustración 14 Representación de la valoración de la muestra H-385-A

El valor de la función polinómica que proporcionó el programa gráfico fue el siguiente:

$$y = -145.16 x^3 + 692.76 x^2 - 948.03 x + 653.58$$

de donde se obtiene que el valor de x en el punto de inflexión será:

$$a = -145.16$$

$$b = 692.76$$

$$x = - \frac{692.76}{3(-145.16)} = 1,59 \pm 0,05 \text{ ml}$$

6.3.3 Márgenes de error

En la realización de estos ensayos se han aceptado unos márgenes de error que han permitido simplificar y acortar los tiempos de análisis. Por otra parte hay que tener en cuenta que cuando se evitan manipulaciones se están evitando también otros posibles errores. Y por último, tampoco es despreciable la consiguiente reducción de costes.

No hay que olvidar que fue necesario contrastar diariamente la solución valorante con la disolución patrón de ClNa. Con el tiempo, y de forma más rápida si se dejan expuestas a la luz, las disoluciones de nitrato de plata precipitan el correspondiente óxido de plata con lo que las concentraciones de nitrato disminuyen.

Admitidos los márgenes de error, los resultados experimentales confirmaron variaciones en las medidas inferiores a 1 ppm. Margen suficiente para obtener conclusiones significativas.

6.3.4 Primeros resultados

De los resultados de los ensayos anteriores se obtuvieron las siguientes observaciones previas para el análisis de cloruros:

- La preparación de baños de estabilización de 20 veces el volumen de la pieza es innecesaria y al ser demasiado grande dificulta además el análisis de cloruros. Es suficiente con volúmenes de baño 5 veces superior al volumen aproximado de la pieza.
- El período de recogida de muestras para obtener cambios significativos debe de alargarse hasta períodos de varios días en lugar de pocas horas.
- La concentración de nitrato de plata valorante más apropiada es de $N=0.01$ pues proporciona gráficos más regulares y, por tanto, más exactos al extrapolar los resultados.
- Es conveniente aumentar el volumen de la muestra recogida del baño hasta aprox. 100 ml con el fin de poder realizar dos análisis de 50 ml cada uno. Pero si manejamos soluciones muy diluidas puede ser necesario aumentar las muestras hasta los 200-300 ml reduciéndose con posterioridad el volumen por calor y evaporación hasta los 50 ml, aumentando así la concentración pero lógicamente utilizando en los cálculos el volumen inicial.
- Dada la escasez de la concentración de ion cloruro no se hace necesario una renovación periódica y total el baño de estabilización. De hecho, esta renovación se produce de forma gradual durante la recogida de muestras y posterior renovación del volumen inicial con nueva solución.
- De esta forma se obtienen datos significativos manejando concentraciones de cloruros con un margen de error de + 0,5 ppm. Aceptando esta condición es posible utilizar reactivos con mínimos porcentajes de impurezas de cloruro y prescindir de eliminar iones sulfuro (salvo que se trate un baño de sulfito sódico).

6.4 METODOLOGÍA DE LA ESTABILIZACIÓN EN NaOH 2% A TEMPERATURA AMBIENTE

Después de los primeros resultados se procedió a establecer una metodología en el tratamiento estabilización con NaOH al 2% a temperatura ambiente, de tal forma que sirviera de patrón de comparación para posteriores comprobaciones en la utilización de factores de optimización.

Hasta ese momento, pese a la imprecisión de las medidas realizadas en la pieza P (686), sí se puede afirmar con seguridad que los valores de las concentraciones de cloruros de las muestras extraídas del baño de la pieza P, incluso las recogidas las últimas, eran inferiores a 1 ppm. Eso confirma que el volumen del baño era demasiado grande para poder obtener medidas legibles de cloruros y que perfectamente se puede reducir sin disminuir significativamente la velocidad de dispersión del ion cloruro en la solución del baño.

Se inició entonces el tratamiento con la pieza H (391), esta vez con un baño de NaOH 2% reducido a 500 ml y espaciando más tiempo la toma de muestras hasta una periodicidad de aproximadamente dos días.

En este caso se analizó también el contenido de cloruros de los restos recogidos durante la limpieza mecánica. Para ello se trataron con NO_3H 5M y calentando durante 2 horas. Se neutralizó con NaOH 25% y se volvió a calentar 1 hora. El filtrado obtenido era manifiestamente amarillo. Se filtró dos veces pero continuaba ligeramente amarillo. Se eliminaron sulfuros y carbonatos quedando ahora transparente. Se analizó obteniéndose el resultado de una concentración de 130 ppm en 20 ml de muestra, lo que equivale a 2.6 mg extraídos durante la limpieza mecánica de la superficie. No es posible extraer porcentajes válidos con respecto a los productos de corrosión pues son piezas que han perdido varias capas superficiales de magnetita y, además, entre los productos de corrosión extraídos estaban mezclados restos de la fibra de vidrio utilizada en la limpieza.

6.4.1 Resultado del análisis de las muestras

Durante la estabilización de la pieza H se extrajeron periódicamente muestras que proporcionaron los resultados que aparecen al final de este trabajo, en la sección de resultados experimentales.

A partir de estos datos, y si calculamos las concentraciones de cloruro extraídas con relación al peso de la pieza, obtendremos unos valores que vienen reflejados en las tablas finales de la sección de resultados experimentales en donde la cabecera de cada una de las columnas significa lo siguiente:

- t Es el tiempo, expresado en horas, transcurrido desde la inmersión de la pieza en el momento de recogida de la muestra.
- $t^{1/2}$ Se obtiene al hallar la raíz cuadrada de t.
- ppm Es la concentración de ion cloruro obtenido en los análisis de los $2 \times 25 = 50$ ml de muestra extraída en el tiempo t (en las últimas muestras se recogieron 100 ml). Se anota el promedio de las dos.
- mg/500 Es el total de miligramos de cloruro extraídos de la pieza en el tiempo t y recogidos en los 500 ml del baño de estabilización. Se calculan a partir de los resultados de los análisis de las muestras.
- 50ml Son los miligramos de cloruro que se retiran del baño de estabilización al recoger las muestras de 50 ml.
- +50ml Es la suma de miligramos de cloruro que se han ido retirando del baño al recoger las sucesivas muestras y que hay que tener en cuenta al calcular el total de cloruros extraídos por la pieza.
- Cl⁻ Son el total de miligramos de ion cloruro contenidos en los 500 ml de solución a los que se les suma el total de cloruros retirados al recoger muestras anteriores.
- Cl⁻ppm Es el total de cloruros extraídos por la pieza en el tiempo t, calculado en ppm según la fórmula:

$$\text{Cl}^- \text{ ppm} = \frac{\text{Cloruros extraídos (mg)}}{\text{peso de la pieza (kg)}}$$

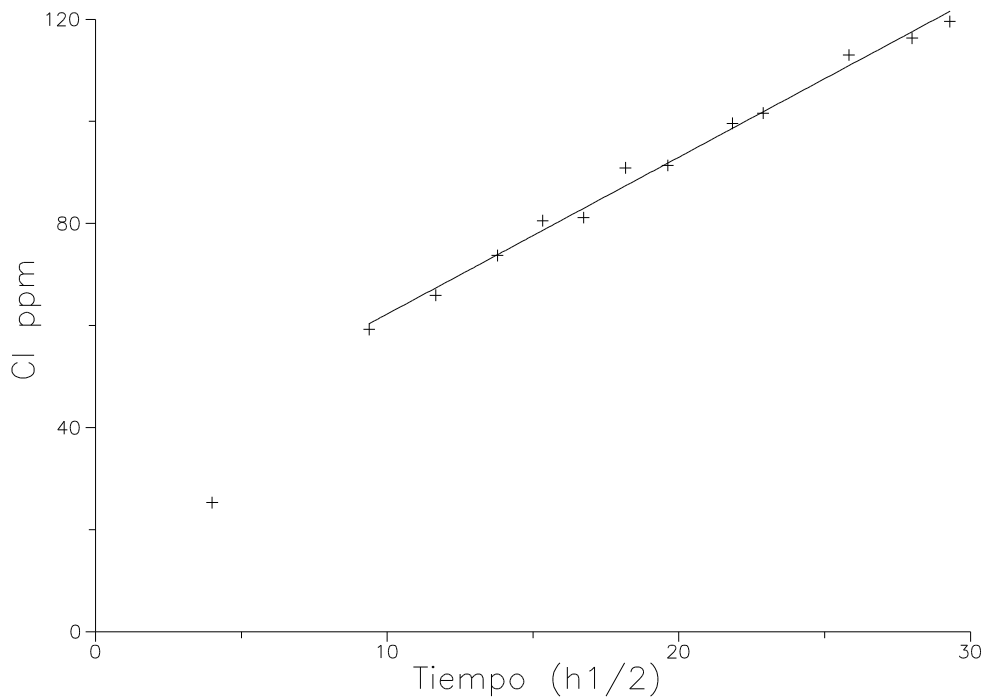


Ilustración 15 Representación de cloruros extraídos frente a la raíz cuadrada del tiempo

Si ahora representamos gráficamente estos valores de Cl ppm en función del $t^{1/2}$ obtendremos el gráfico que se puede observar en la ilustración. De este resultado podríamos entresacar algunas observaciones:

- Los márgenes de error aceptados son válidos y se obtiene una buena proporcionalidad, lo que justifica la decisión tomada.
- Prescindiendo del valor obtenido a las 16 h, todos los demás podrían considerarse alineados. De hecho, es posible trazar una línea recta $y=3.137x + 30.51$ con un grado de aproximación del 99% y $\Sigma=28.0$.
- Se obtendría un gráfico más representativo si se tomaran más muestras dentro de los primeros 3-4 días, del mismo modo que es posible distanciar las muestras a partir del décimo día.
- La linealidad de los datos obtenidos es aparente y que en realidad los datos están enmarcados en un tramo curvo de radio tan grande que permite considerarlo recto.
- En el tramo de los primeros 3-4 días, si tenemos en cuenta el dato obtenido a las 16 h y que en el punto $t=0$, $Cl=0$ (ciertamente no del todo claro en el gráfico de Norton-Pearson) la única forma de unir estos datos es mediante una recta de mayor pendiente.

- No obstante, cabe preguntarse ¿a partir de que momento el comportamiento deja de ser curvo para ser lineal?. Se hace necesario obtener los demás gráficos para responder a esta pregunta.
- Por último, cabe pensar que este momento de cambio de comportamiento curvo a lineal, ficticio o no, bien puede variar para los hierros de origen terrestre y que en cualquier caso representa la posibilidad de obtener dentro de unos tramos de tiempo una línea recta con un grado de aproximación suficientemente alto como para permitir comparar la eficacia de los tratamientos que podría ser el objetivo de posteriores trabajos de investigación.

6.5 ESTABILIZACIÓN EN NaOH CON VARIACIONES DE TEMPERATURA

Establecida la metodología de trabajo a temperatura ambiente, y utilizándola como referencia, procedimos a continuación a comparar la eficacia de la aplicación de posibles factores de optimización.

El primer factor que se comprobó fue el de la estabilización con variaciones de temperatura. Para la realización de esta prueba sumergimos la pieza 761 (A) en 1500 ml de NaOH al 2% a temperatura ambiente durante los primeros días. Al cuarto día procedimos al calentamiento del baño hasta una temperatura de 70°C. El calentamiento se realizaba de forma progresiva durante aproximadamente 20 minutos y se dejaba enfriar lentamente 8 horas hasta que el baño recuperaba la temperatura ambiente. En ese momento se repetía el calentamiento, así tres veces al día. El baño de estabilización se realizó en un recipiente de vidrio cerrado, aunque no hermético, para evitar una evaporación excesiva. No obstante, cada 3 o 4 días, era necesario reponer agua destilada para recuperar el volumen inicial del baño.

Como se puede ver en la gráfica que viene al final de los datos experimentales recogidos de la pieza 761 (A), al cambiar el tratamiento se produce un incremento notable en la inclinación de la recta de aproximación de los datos. Concretamente se pasa de un valor de 34,95 a temperatura ambiente, a un valor de 60,56 si se produce alternancia en las temperaturas. Esto representa un aumento de la velocidad de eliminación de cloruros que prácticamente duplica la que tiene lugar a temperatura ambiente.

De esta forma, como ya hiciera North (1978) en hierros de fundición de procedencia submarina, se comprobó de forma clara la efectividad en la eliminación de cloruros por efecto del incremento y variación de la temperatura. En los párrafos siguientes detallaremos los resultados del empleo de dos factores de optimización que, a priori, parecían razonablemente eficaces, y no suficientemente contrastados: el empleo de tensoactivos y del baño de ultrasonidos.

6.6 ESTABILIZACIÓN EN NaOH CON ADICIÓN DE AGENTES TENSOACTIVOS

Para esta prueba se partió, también como referencia, de la estabilización por lavado intensivo en baño de NaOH al 2% a temperatura ambiente. Para ello sumergimos la pieza 932 (C) en 800 ml de NaOH al 2%. A los 10 días se añadieron 0,1ml (3 gotas) del agente tensoactivo "Teepol".

Los resultados, que se pueden ver en la gráfica que viene al final de los resultados experimentales de la pieza 932 (C), no indicaron ninguna mejora en la efectividad de la estabilización. A partir de la adición del tensoactivo la concentración de cloruros eliminados ya no aumenta progresivamente sino que se hace constante. No obstante, las concentraciones de cloruros analizadas de esta pieza siempre fueron mínimas, sin superar nunca 50ppm, por lo que este efecto bien pudiera deberse a que la pieza ya estuviera finalizando su desalación.

Vistos estos resultados, se decide realizar de nuevo la prueba con la pieza 1121 (E) y añadiendo antes el tensoactivo. Esta vez el cambio de tratamiento se realiza a partir del cuarto día, lo que permite detectar una clara disminución en la velocidad de eliminación de cloruros. De una inclinación inicial de 18.02 en la recta de aproximación de los datos de los primeros días pasamos a una inclinación de 7.60 en los siguientes días. Esto significa una disminución de más del doble en la velocidad de desalación. Es claro, por tanto, que la adición de un agente tensoactivo al baño de estabilización no supone ningún beneficio sino todo lo contrario.

No obstante, quedan unas dudas que es necesario plantear. Es posible que el efecto del tensoactivo no sea eficaz en los intervalos de pH en los que nos vemos obligados a trabajar, y por otro lado, sería necesario conocer exactamente la composición del tensoactivo para verificar que no existiese algún reactivo que interfiriera en el análisis cuantitativo de cloruros. De esta forma, quedarían pendientes de probar la eficacia de estos tensoactivos en otros tratamientos de estabilización por lavado y el contrastar la concentración de cloruros por otros métodos de análisis.

Hay que añadir que en los últimos días de estabilización de la pieza 1121 (E), una vez comprobados el efecto del tensoactivo, se cambió al tratamiento de variaciones de temperatura. Se comprobó, que incluso en las etapas finales de desalación, el incremento y disminución progresiva de la temperatura acelera sensiblemente el proceso de eliminación de iones cloruro.

6.7 ESTABILIZACIÓN EN NaOH CON BAÑOS DE ULTRASONIDOS

Para comprobar la eficacia de los baños de ultrasonidos se utilizó la pieza 702 (B). Se inició el tratamiento sumergiendo la pieza en 600 ml de NaOH al 2% a temperatura ambiente y el noveno día se trasladó el baño de estabilización a otro baño de ultrasonidos. El recipiente de vidrio donde se inicio la estabilización se sumergió directamente en el tanque de ultrasonidos.

Los resultados, que se pueden ver al final de los resultados experimentales de la pieza 702 (B), no indican ninguna mejora en la velocidad de eliminación de cloruros. No obstante, y para mayor seguridad, se repite el tratamiento con la pieza 850 (D) sumergiéndola en 500 ml de NaOH al 2% y cambiando el tratamiento a los cuatro días. Los resultados demuestran también que no existe ningún efecto acelerador en la eliminación de iones cloruro. De una pendiente inicial de valor 14,21 se pasa al final a una pendiente de 8,00, lo que supone una disminución de prácticamente a la mitad en la velocidad de estabilización.

Es evidente, por tanto, que el efecto de agitación mecánica de las moléculas de agua que producen los ultrasonidos, no tienen ningún efecto notable sobre el proceso de ionización que se produce en la disolución de las sales de cloruro.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

7 DATOS EXPERIMENTALES

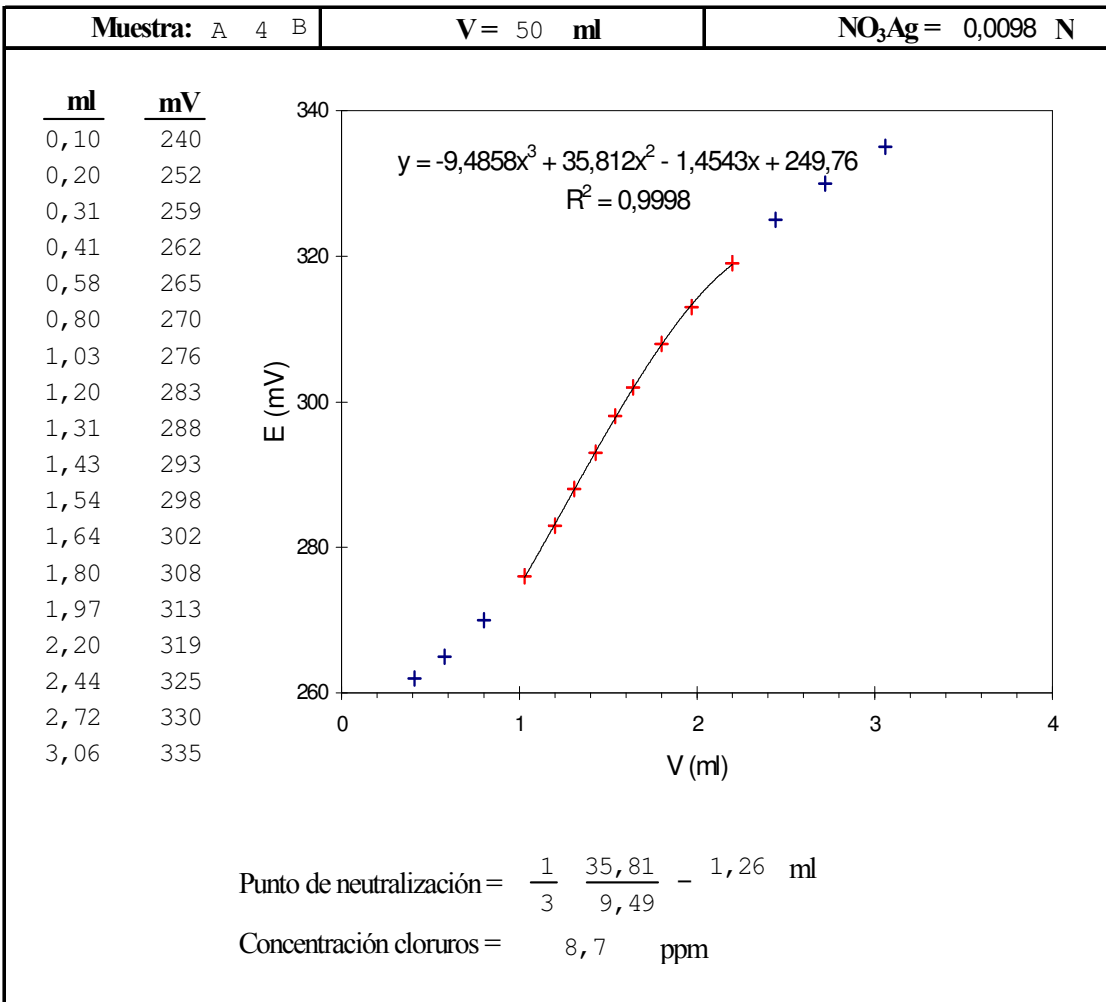
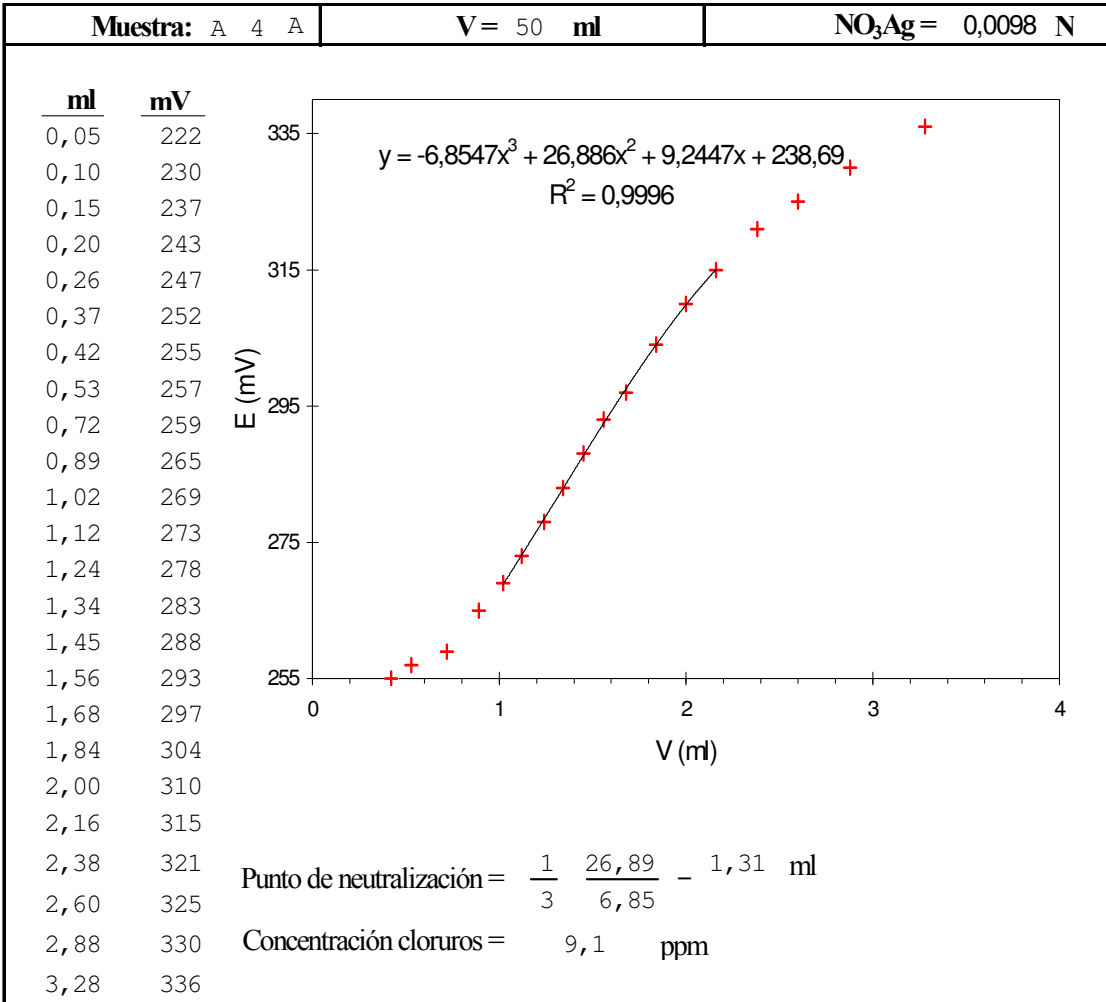
En las siguientes páginas se recogen los datos procedentes de las piezas tratadas. El seguimiento de la eliminación de cloruros se realiza recogiendo en cada ocasión dos muestras (A y B) de 50 ml del baño de estabilización. La recogida de las muestras se realiza en periodos de tiempo cada vez mas espaciados para que resulte una distribución homogénea en el momento de la representación de la raíz cuadrada del tiempo.

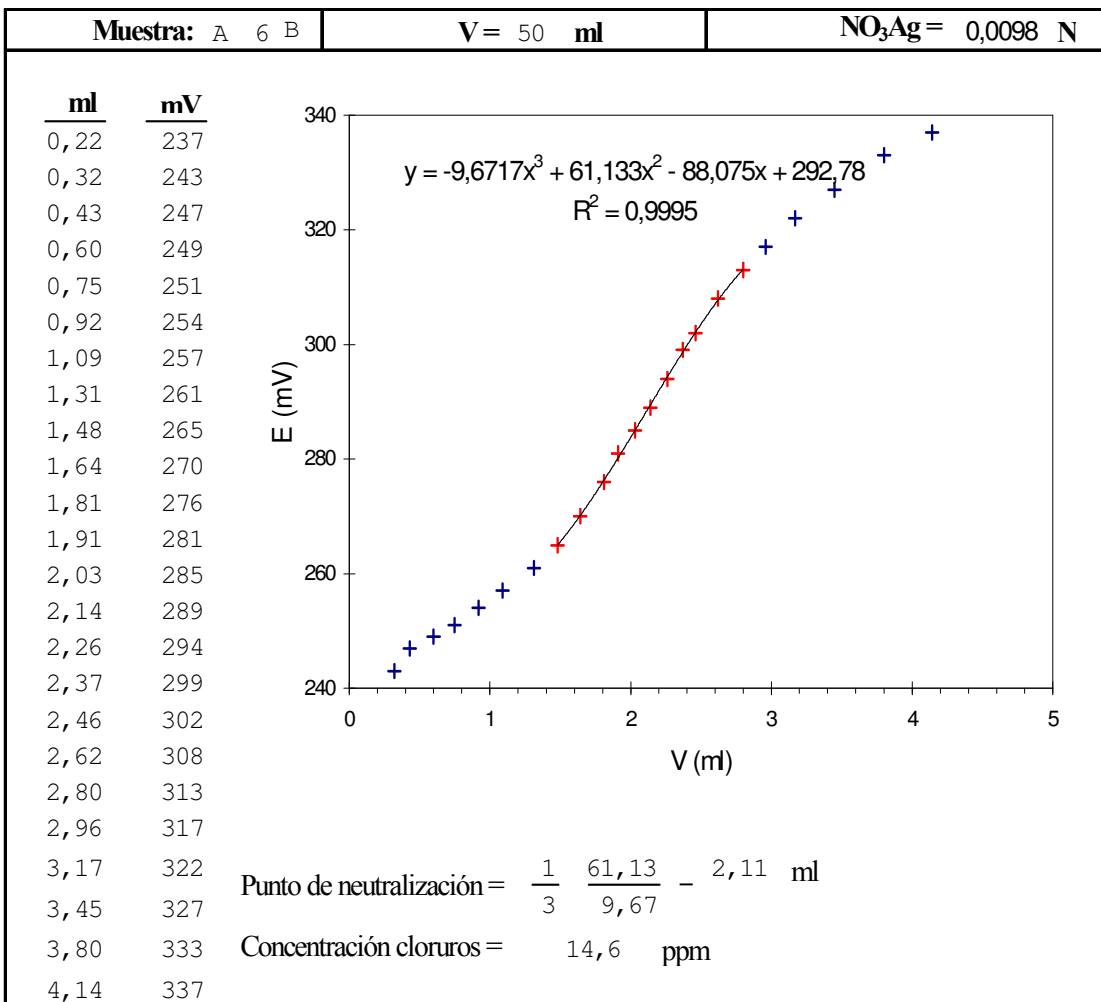
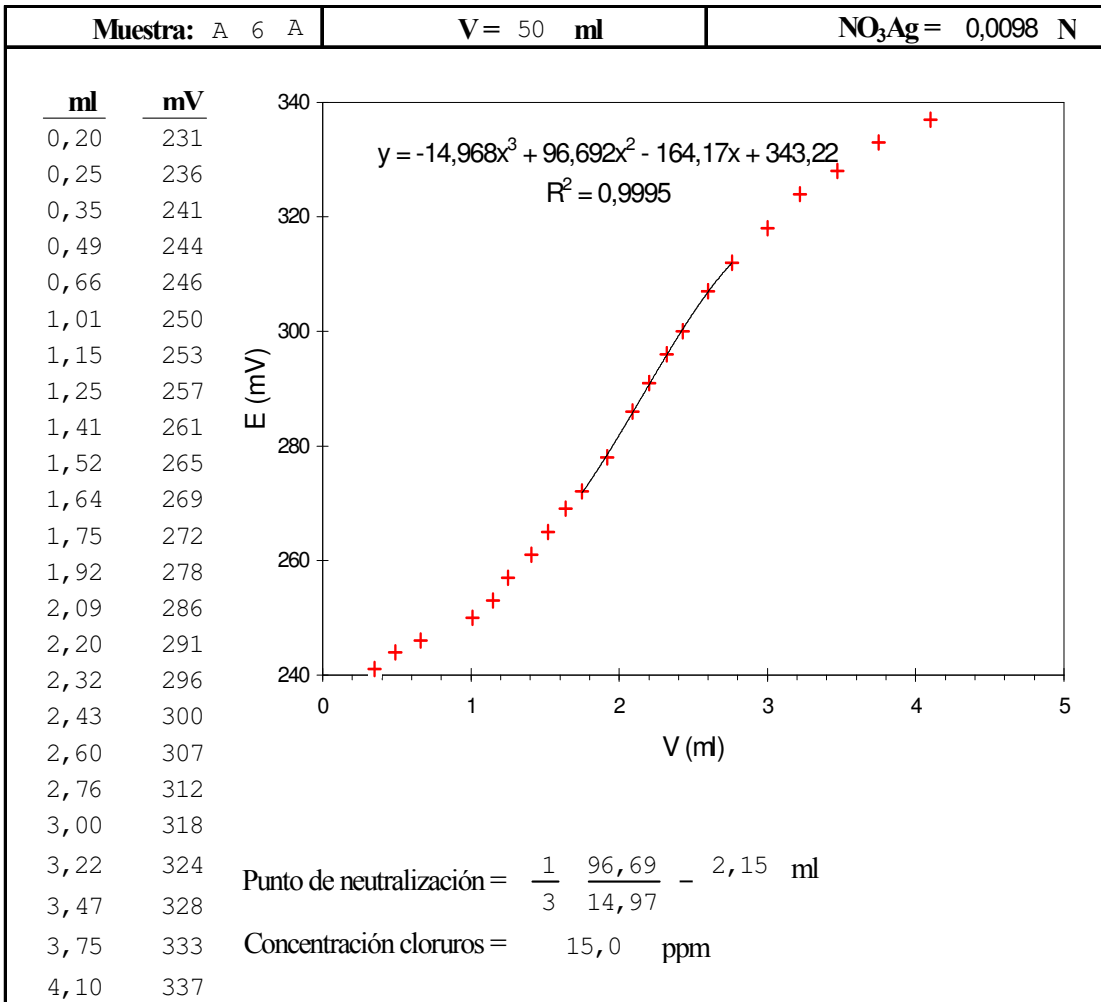
El etiquetado de cada muestra se realiza anteponiendo la letra de identificación de la pieza. Después se indica la cifra resultante de la raíz cuadrada del tiempo transcurrido expresado en horas. Al final se indica si corresponde a la muestra A o B de las dos que se recogen en cada ocasión.

En cada análisis de muestra también se indica la valoración de reactivo patrón de NO_3Ag para corregir posibles variaciones.

La determinación de la concentración en ppm se realiza como ya se ha indicado en la puesta a punto del método de análisis y en los ensayos de representación gráfica (ver 6.3.2).

DATOS DE LA PIEZA A (761)



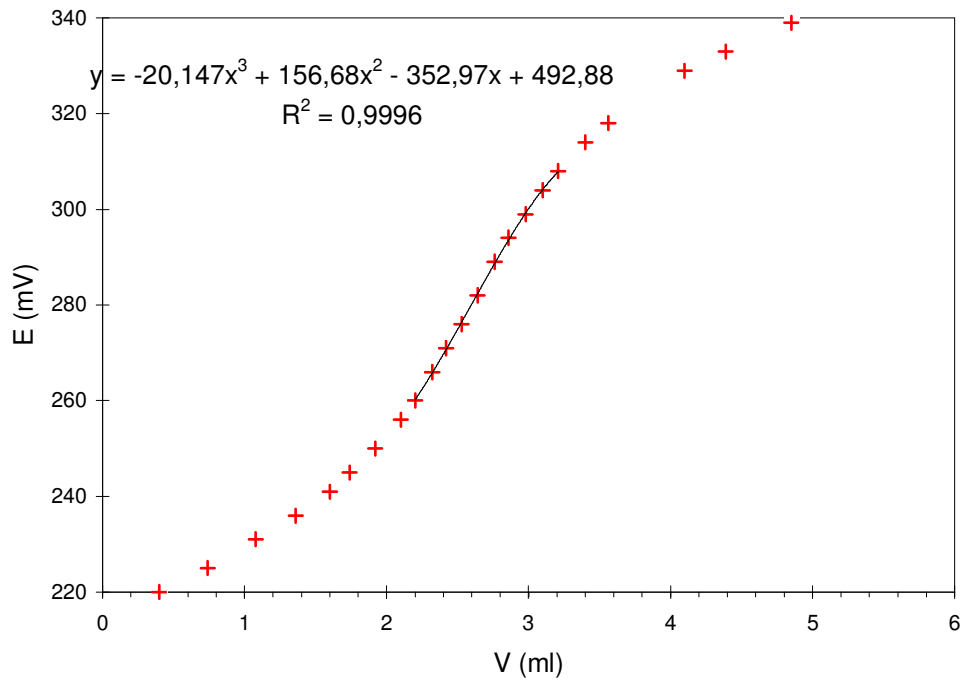


Muestra: A 8 A

V = 50 ml

NO₃Ag = 0,0098 N

ml	mV
0,40	220
0,74	225
1,08	231
1,36	236
1,60	241
1,74	245
1,92	250
2,10	256
2,20	260
2,32	266
2,42	271
2,53	276
2,64	282
2,76	289
2,86	294
2,98	299
3,10	304
3,21	308
3,40	314
3,56	318
3,80	3223
4,10	329
4,39	333
4,85	339



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{156,68}{20,15} = 2,59$ ml

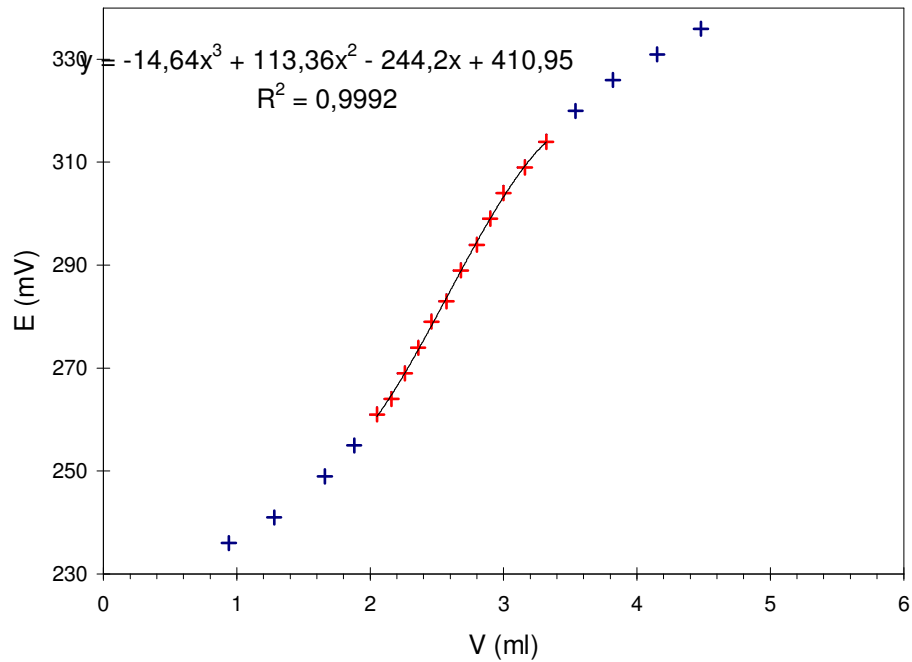
Concentración cloruros = 18,0 ppm

Muestra: A 8 B

V = 50 ml

NO₃Ag = 0,0098 N

ml	m
0,39	229
0,94	236
1,28	241
1,66	249
1,88	255
2,05	261
2,16	264
2,26	269
2,36	274
2,46	279
2,57	283
2,68	289
2,80	294
2,90	299
3,00	304
3,16	309
3,32	314
3,54	320
3,82	326
4,15	331
4,48	336
4,88	



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{113,36}{14,64} = 2,58$ ml

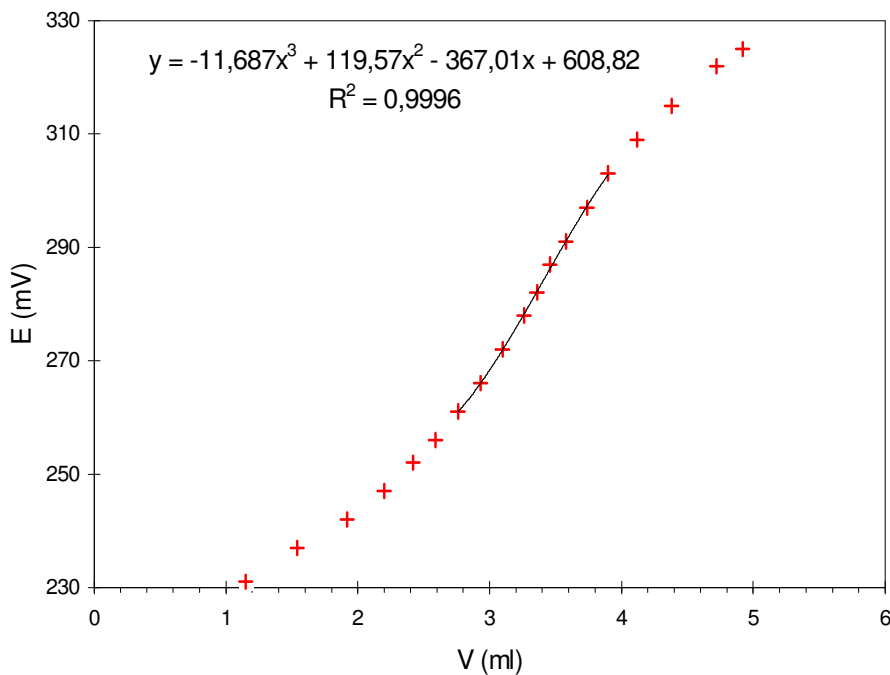
Concentración cloruros = 17,9 ppm

Muestra: A 10 A

V = 50 ml

NO₃Ag = 0,0092 N

ml	mV
0,27	220
0,76	227
1,15	231
1,54	237
1,92	242
2,20	247
2,42	252
2,59	256
2,76	261
2,93	266
3,10	272
3,26	278
3,36	282
3,46	287
3,58	291
3,74	297
3,90	303
4,12	309
4,38	315
4,72	322
4,92	325



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{119,57}{11,69} = 3,41$ ml

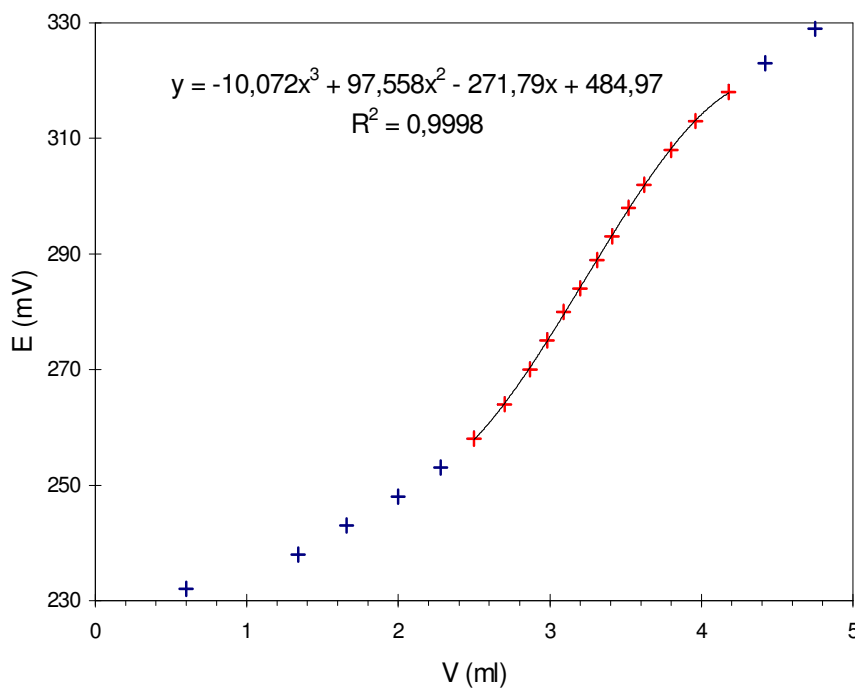
Concentración cloruros = 22,2 ppm

Muestra: A 10 B

V = 50 ml

NO₃Ag = 0,0092 N

ml	m
0,33	226
0,60	232
1,34	238
1,66	243
2,00	248
2,28	253
2,50	258
2,70	264
2,87	270
2,98	275
3,09	280
3,20	284
3,31	289
3,41	293
3,52	298
3,62	302
3,80	308
3,96	313
4,18	318
4,42	323
4,75	329



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{97,56}{10,07} = 3,23$ ml

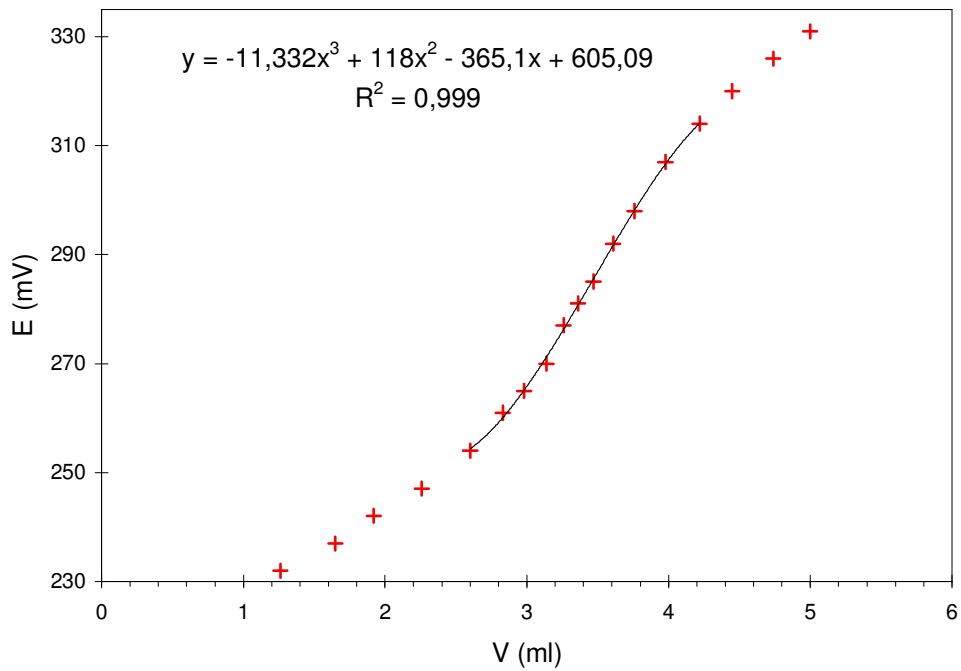
Concentración cloruros = 21,1 ppm

Muestra: A 12 A

V = 50 ml

NO₃Ag = 0,0092 N

ml	mV
0,31	219
0,93	227
1,26	232
1,65	237
1,92	242
2,26	247
2,60	254
2,83	261
2,98	265
3,14	270
3,26	277
3,36	281
3,47	285
3,61	292
3,76	298
3,98	307
4,22	314
4,45	320
4,74	326
5,00	331



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{118}{11,33} = 3,47$ ml

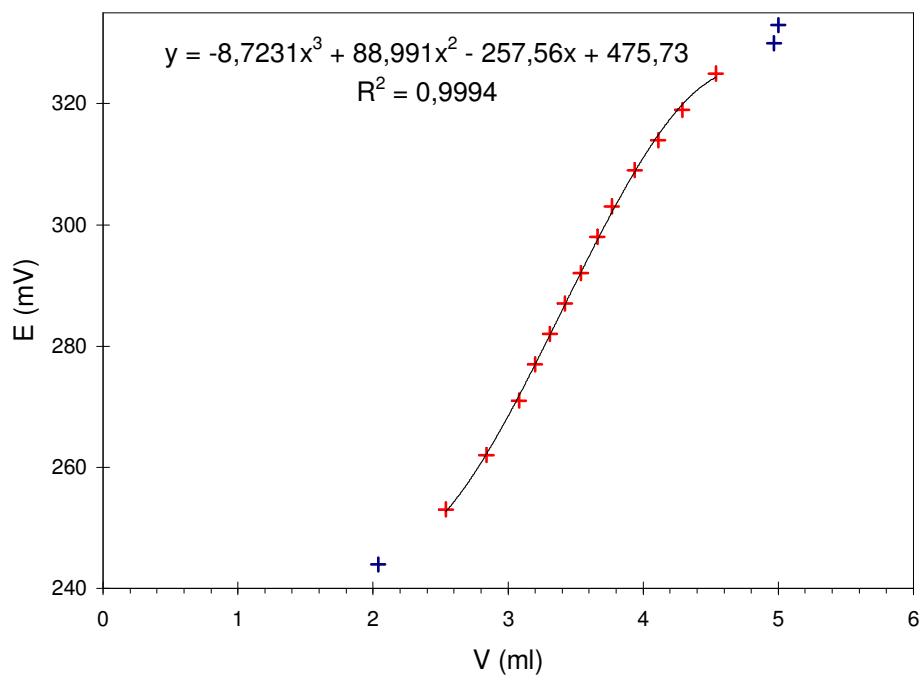
Concentración cloruros = 22,6 ppm

Muestra: A 12 B

V = 50 ml

NO₃Ag = 0,0092 N

ml	m
0,59	229
1,44	236
2,04	244
2,54	253
2,84	262
3,08	271
3,20	277
3,31	282
3,42	287
3,54	292
3,66	298
3,77	303
3,94	309
4,11	314
4,29	319
4,54	325
4,97	330
5,00	333



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{88,99}{8,72} = 3,40$ ml

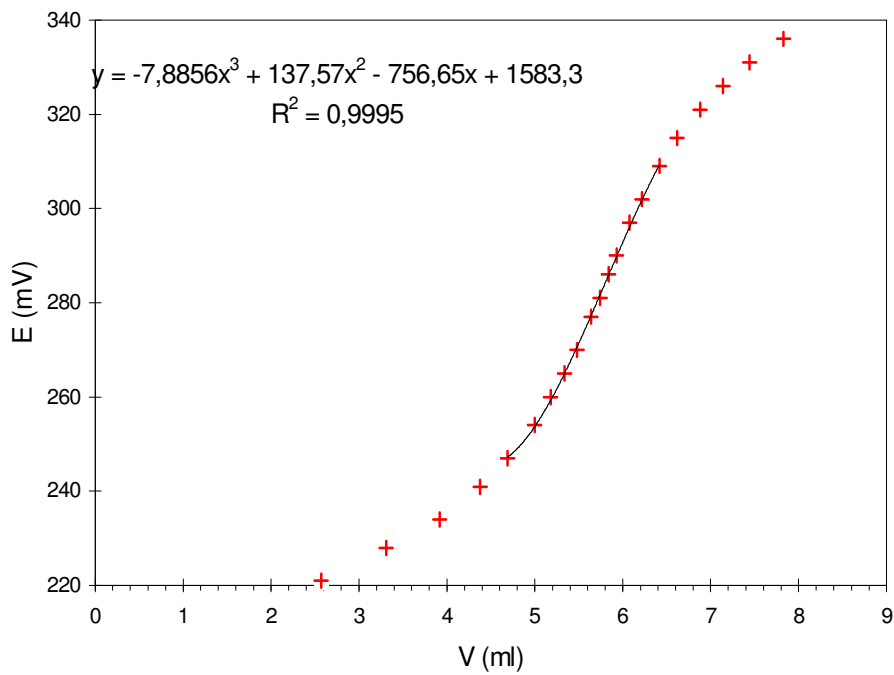
Concentración cloruros = 22,2 ppm

Muestra: A 14 A

V = 50 ml

NO₃Ag = 0,0092 N

ml	mV
1,04	210
1,92	216
2,57	221
3,31	228
3,92	234
4,38	241
4,69	247
5,00	254
5,18	260
5,34	265
5,48	270
5,64	277
5,74	281
5,84	286
5,93	290
6,08	297
6,22	302
6,42	309
6,62	315
6,88	321
7,14	326
7,44	331
7,83	336



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{137,57}{7,88} = 5,82$ ml

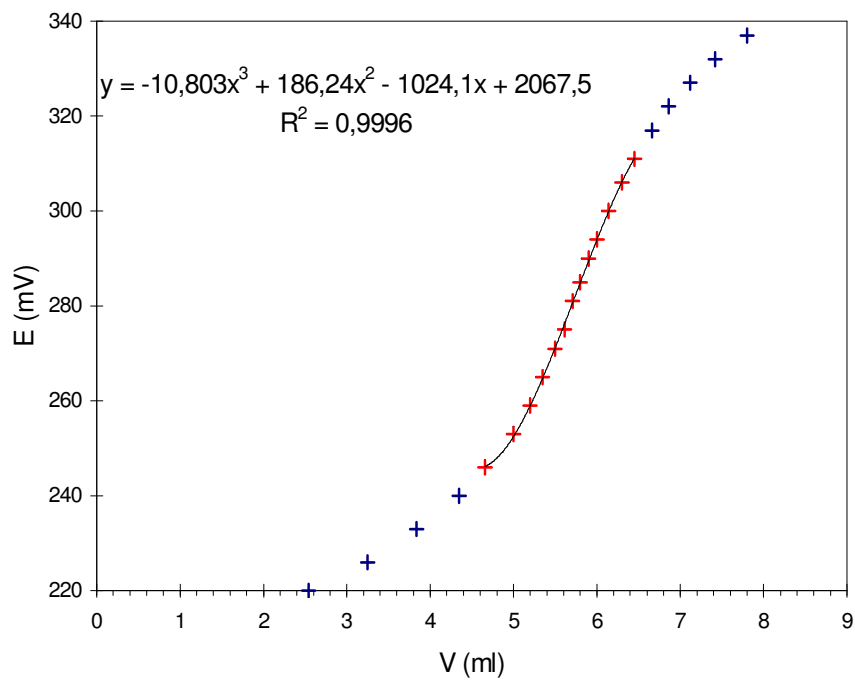
Concentración cloruros = 38,0 ppm

Muestra: A 14 B

V = 50 ml

NO₃Ag = 0,0092 N

ml	mV
1,47	212
2,54	220
3,25	226
3,84	233
4,35	240
4,66	246
5,00	253
5,20	259
5,35	265
5,50	271
5,61	275
5,71	281
5,80	285
5,90	290
6,00	294
6,14	300
6,30	306
6,45	311
6,66	317
6,86	322
7,12	327
7,42	332
7,80	337



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{186,24}{10,8} = 5,75$ ml

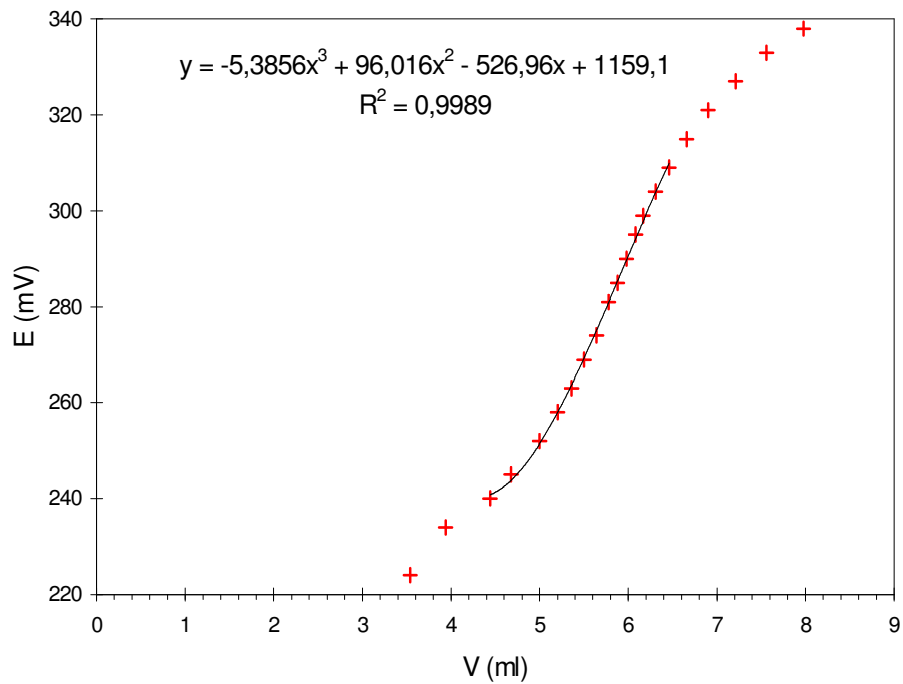
Concentración cloruros = 37,5 ppm

Muestra: A 16 A

V = 50 ml

NO₃Ag = 0,0092 N

ml	mV
0,94	202
2,08	211
3,00	218
3,54	224
3,94	234
4,44	240
4,68	245
5,00	252
5,20	258
5,36	263
5,50	269
5,64	274
5,78	281
5,88	285
5,98	290
6,08	295
6,17	299
6,31	304
6,46	309
6,66	315
6,90	321
7,21	327
7,56	333
7,98	338



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{96,02}{5,39} = 5,94$ ml

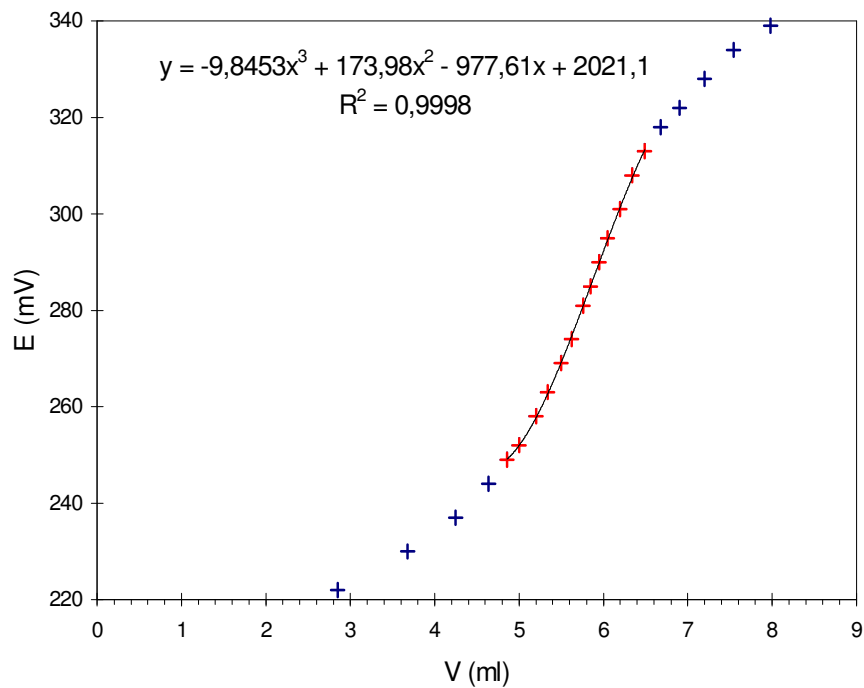
Concentración cloruros = 38,7 ppm

Muestra: A 16 B

V = 50 ml

NO₃Ag = 0,0092 N

ml	mV
1,68	214
2,85	222
3,68	230
4,25	237
4,64	244
4,86	249
5,00	252
5,20	258
5,34	263
5,50	269
5,62	274
5,76	281
5,85	285
5,95	290
6,05	295
6,20	301
6,34	308
6,49	313
6,68	318
6,90	322
7,20	328
7,54	334
7,98	339



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{173,98}{9,85} = 5,89$ ml

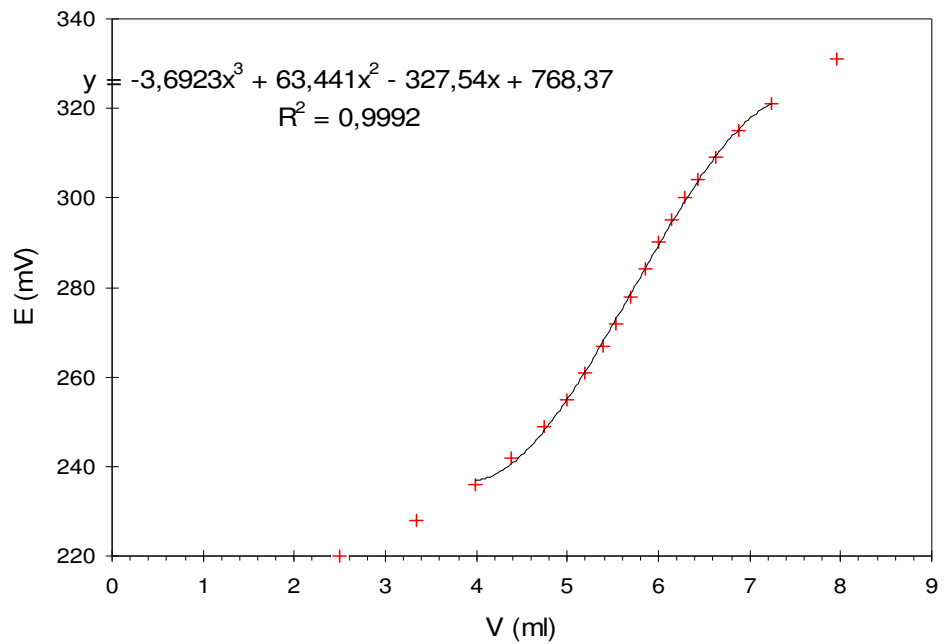
Concentración cloruros = 38,4 ppm

Muestra A 18 A

V = 50 ml

NO₃Ag 0,0098 N

ml	m
1,31	211
2,50	220
3,34	228
3,98	236
4,39	242
4,74	249
5,00	255
5,20	261
5,39	267
5,54	272
5,70	278
5,85	284
6,00	290
6,14	295
6,28	300
6,44	304
6,62	309
6,88	315
7,24	321
7,95	331



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{63,44}{3,69} = 5,73$ ml

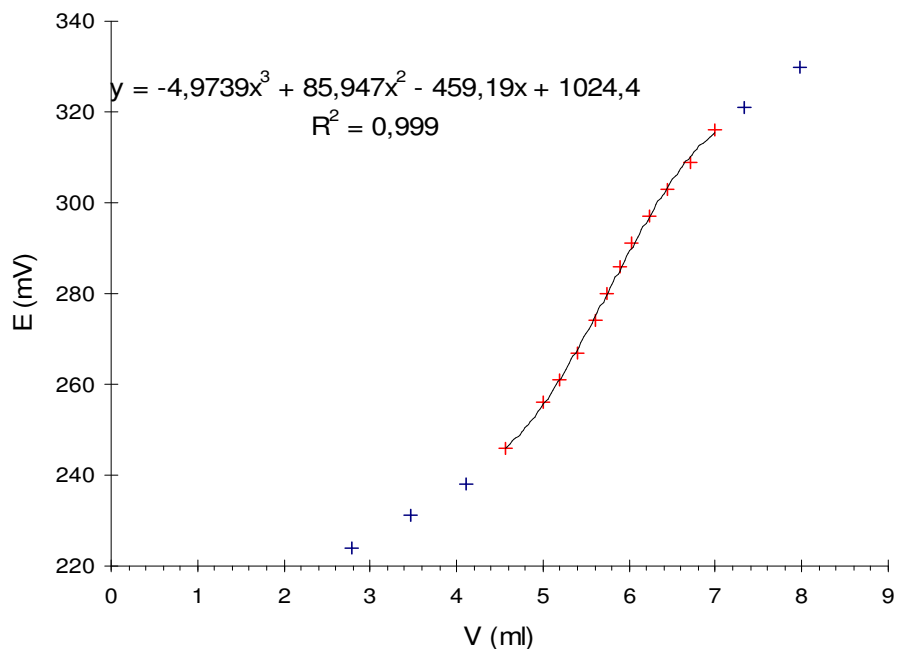
Concentración cloruros = 39,8 ppm

Muestra A 18 B

V = 50 ml

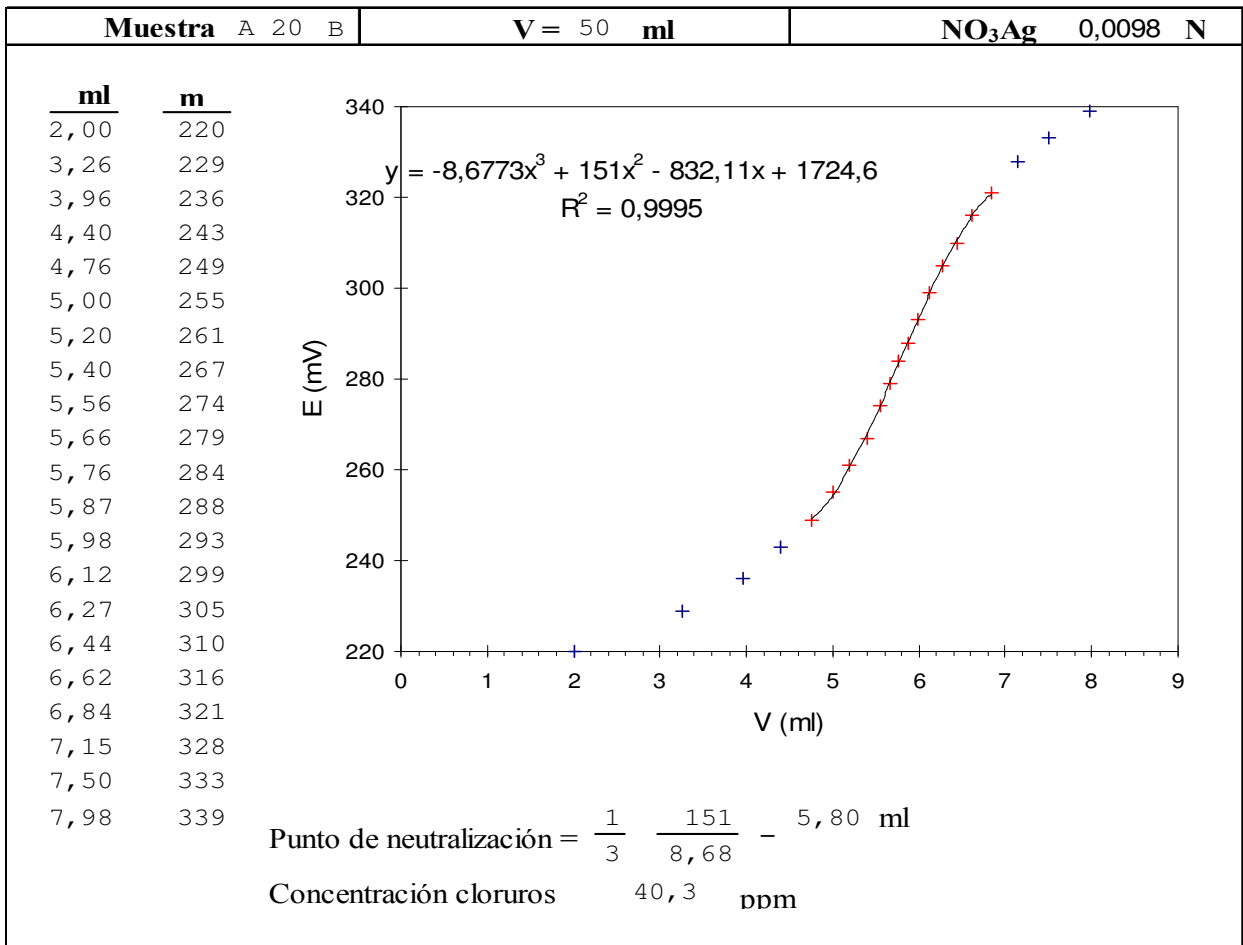
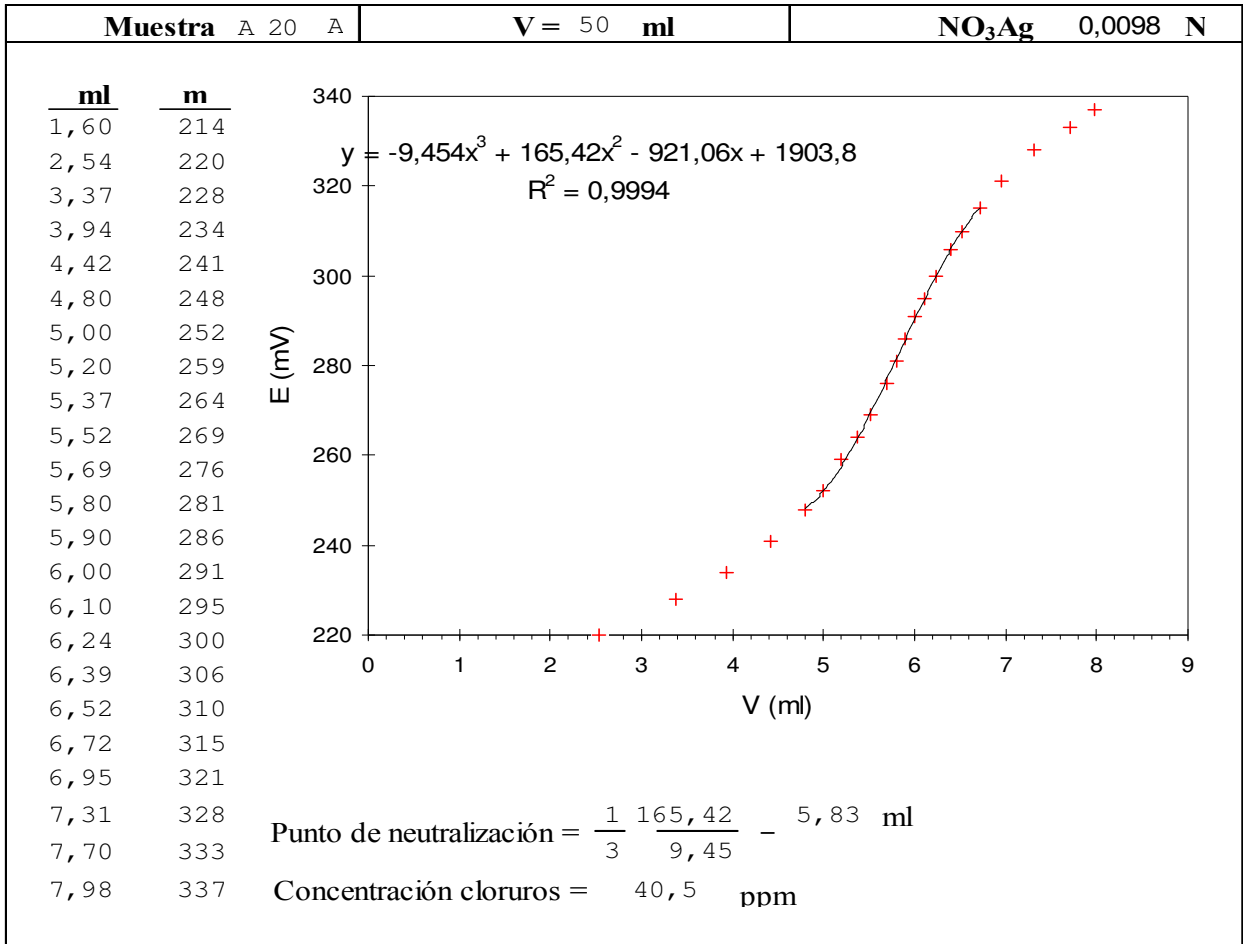
NO₃Ag 0,0098 N

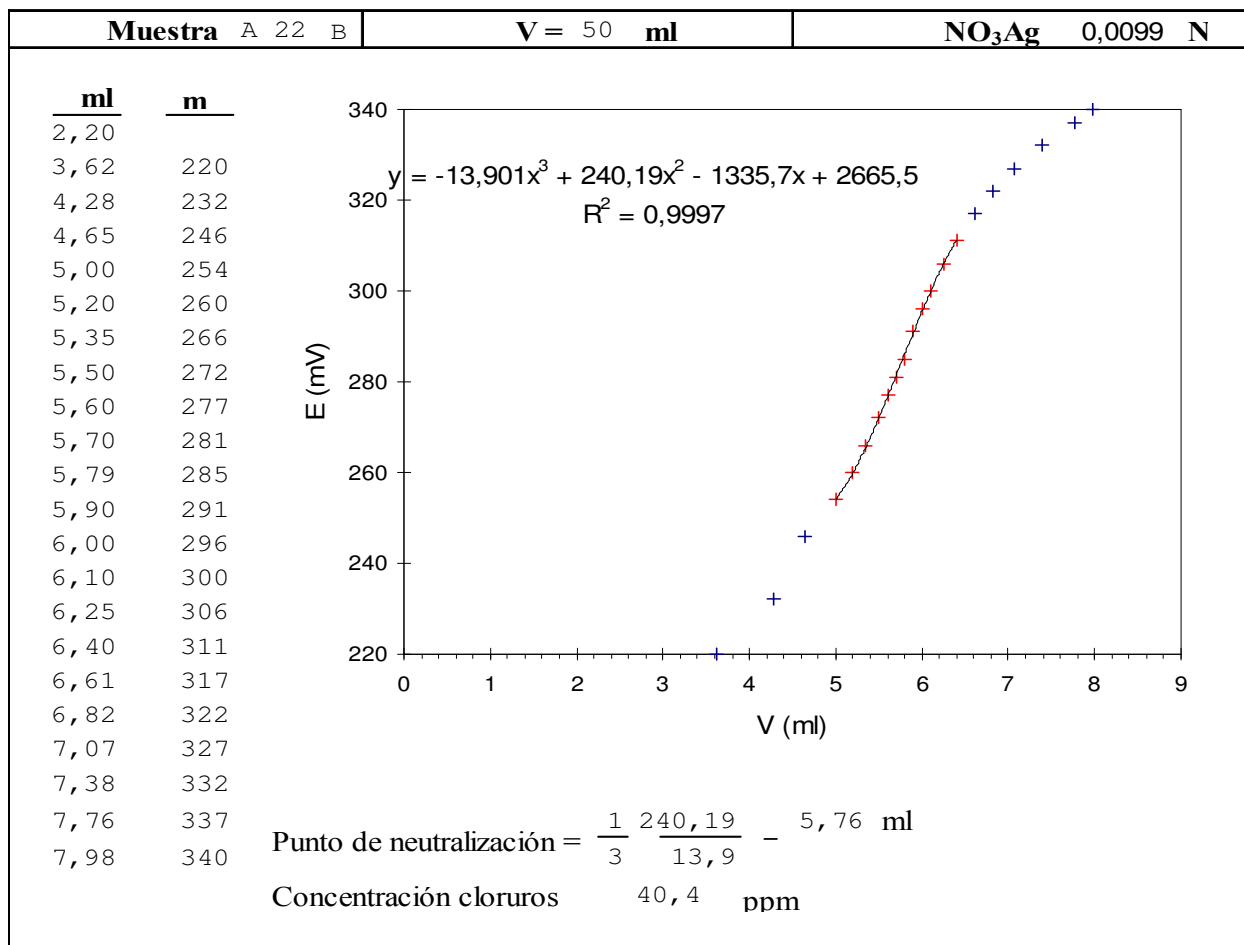
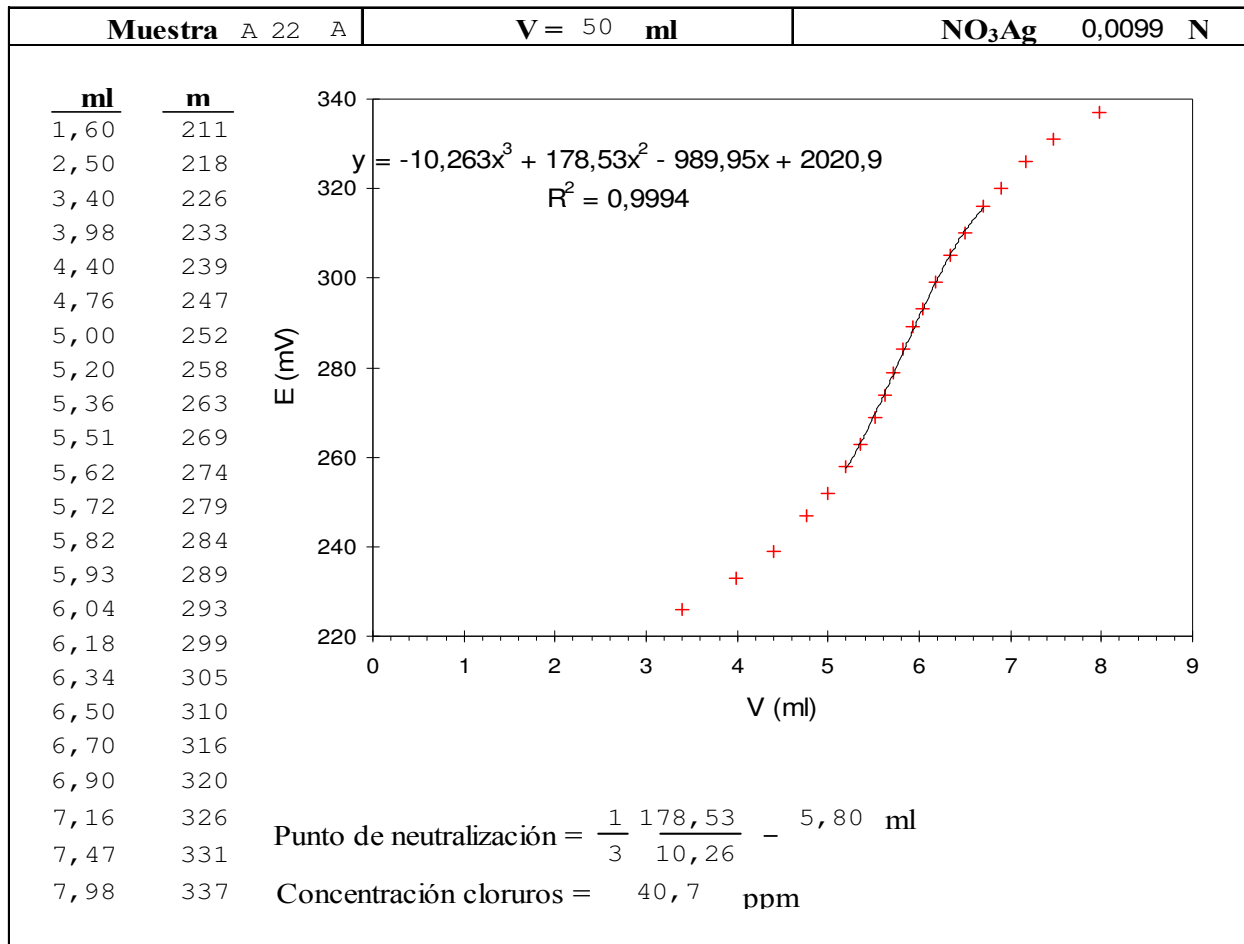
ml	m
1,52	215
2,78	224
3,46	231
4,12	238
4,56	246
5,00	256
5,20	261
5,40	267
5,60	274
5,74	280
5,90	286
6,02	291
6,24	297
6,44	303
6,70	309
7,00	316
7,33	321
7,98	330



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{85,95}{4,97} = 5,76$ ml

Concentración cloruros = 40,1 ppm



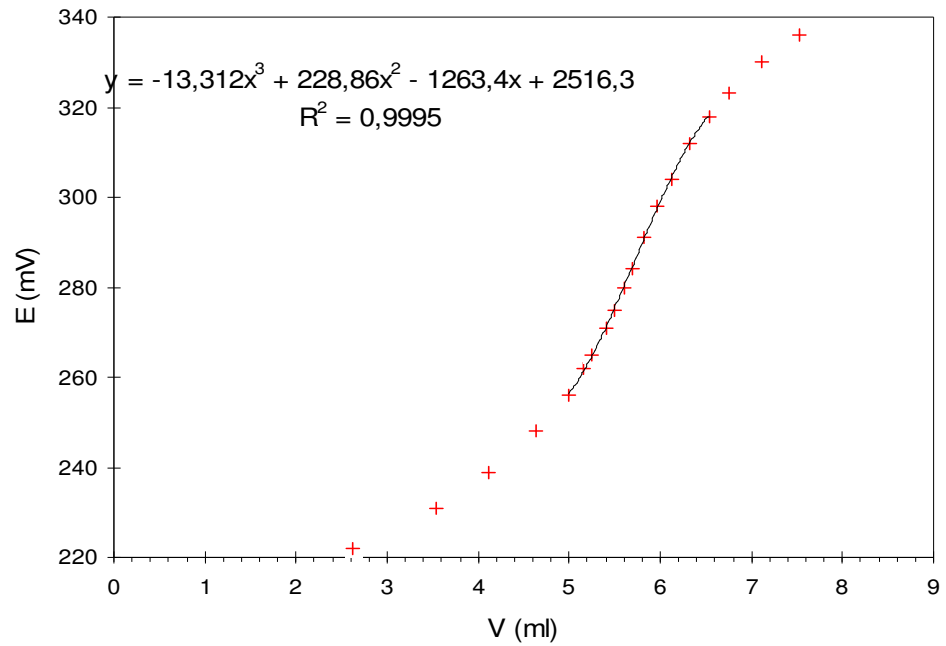


Muestra A 24 A

V = 50 ml

NO₃Ag 0,0099 N

ml	m
1,66	214
2,63	222
3,54	231
4,12	239
4,63	248
5,00	256
5,15	262
5,25	265
5,40	271
5,50	275
5,60	280
5,69	284
5,82	291
5,96	298
6,12	304
6,32	312
6,53	318
6,76	323
7,12	330
7,52	336
7,98	342



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{228,86}{13,31} = 5,73$ ml

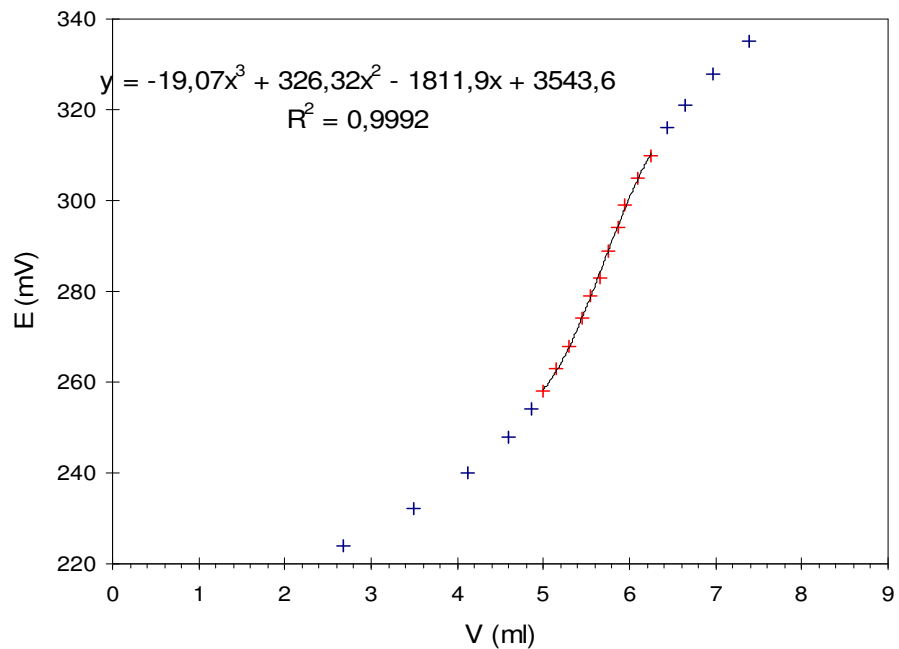
Concentración cloruros = 40,2 ppm

Muestra A 24 B

V = 50 ml

NO₃Ag 0,0099 N

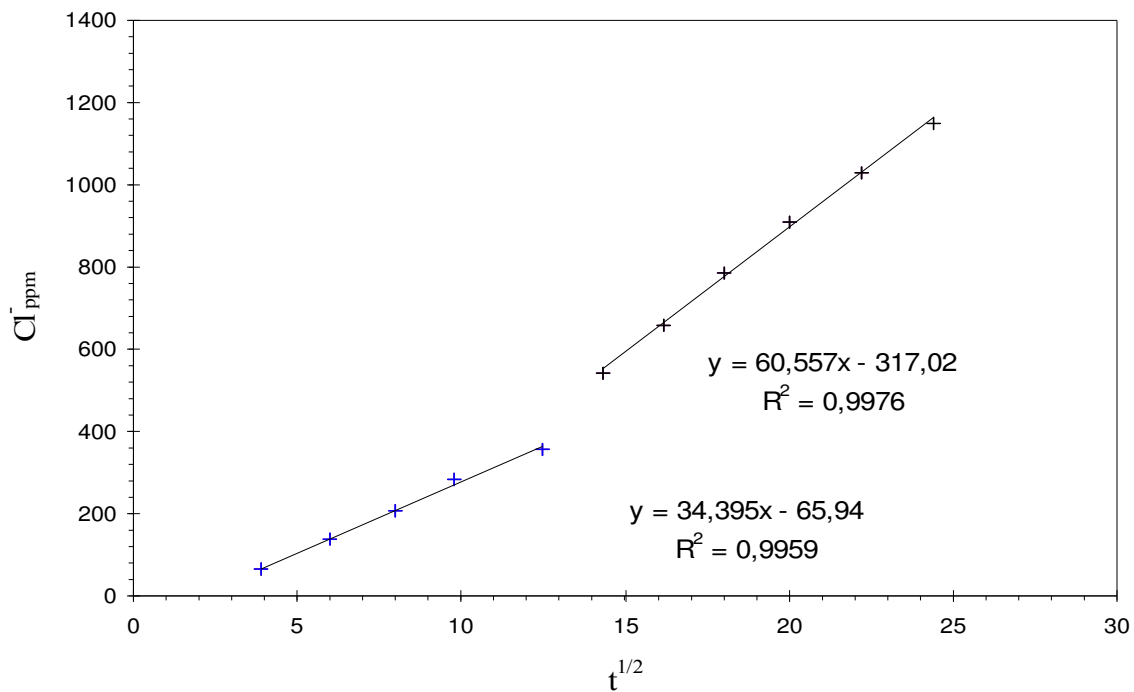
ml	m
1,60	216
2,67	224
3,50	232
4,12	240
4,59	248
4,86	254
5,00	258
5,15	263
5,30	268
5,45	274
5,54	279
5,65	283
5,76	289
5,86	294
5,95	299
6,09	305
6,25	310
6,44	316
6,64	321
6,96	328
7,38	335
7,98	343



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{326,32}{19,07} = 5,70$ ml

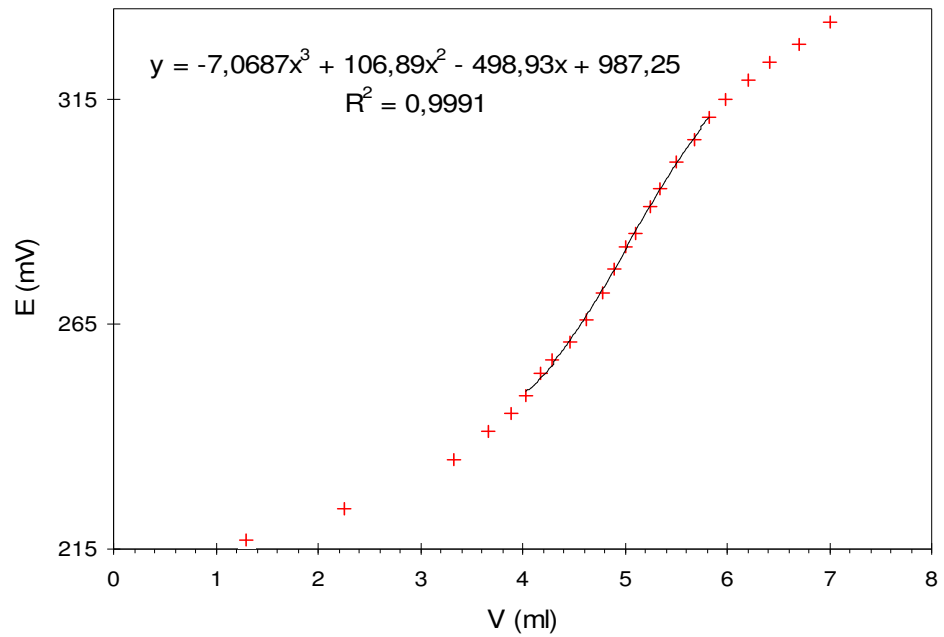
Concentración cloruros = 40,0 ppm

t (h)	ppm (mg/l)	mg/1500 (mg)	100ml (mg)	100+ml (mg)	CI (ppm)	t ^{1/2} (h ^{1/2})	CI ppm (ppm)
15	8,9	13,4	8,90	8,90	22,3	3,9	66,8
36	14,8	22,2	14,80	23,70	45,9	6,0	137,8
64	18,0	27,0	18,00	41,70	68,7	8,0	206,3
96	21,1	31,7	21,10	62,80	94,5	9,8	283,6
155,8	22,4	33,6	22,40	85,20	118,8	12,5	356,8
205,75	37,9	56,9	37,90	123,10	180,0	14,3	540,4
261	38,5	57,8	38,50	161,60	219,4	16,2	658,7
325	39,9	59,9	39,90	201,50	261,4	18,0	784,8
400	40,4	60,6	40,40	241,90	302,5	20,0	908,4
493	40,5	60,8	40,50	282,40	343,2	22,2	1030,5
597	40,1	60,2	40,10	322,50	382,7	24,4	1149,1



DATOS DE LA PIEZA B (702)

ml	m
1,30	217
2,25	224
3,32	235
3,66	241
3,88	245
4,03	249
4,18	254
4,29	257
4,46	261
4,62	266
4,78	272
4,90	277
5,00	282
5,10	285
5,24	291
5,34	295
5,50	301
5,68	306
5,83	311
5,99	315
6,20	319
6,42	323
6,70	327
7,00	332



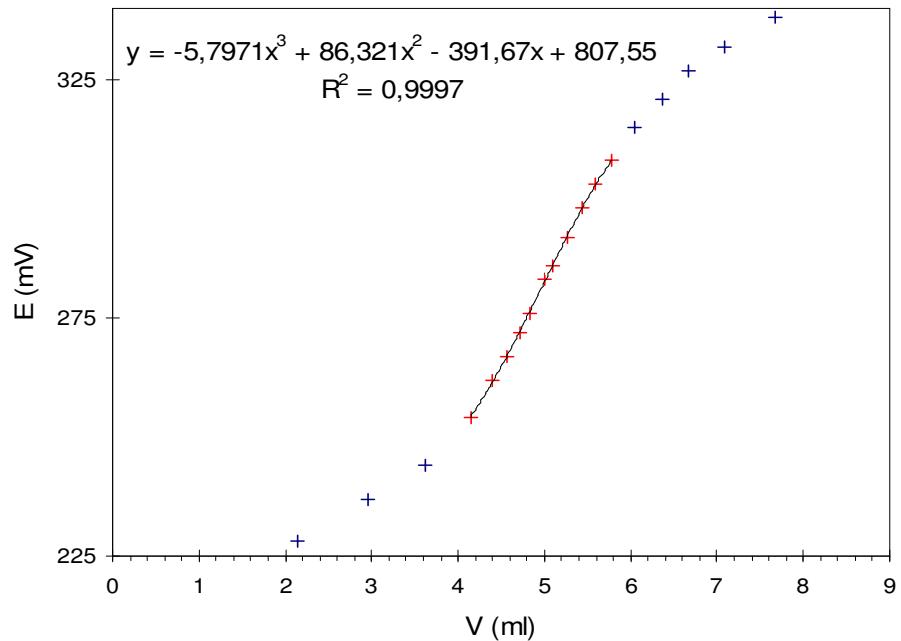
Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{106,89}{7,07} = 5,04$ ml
 Concentración cloruros = 35,4 ppm

Muestra B 4 B

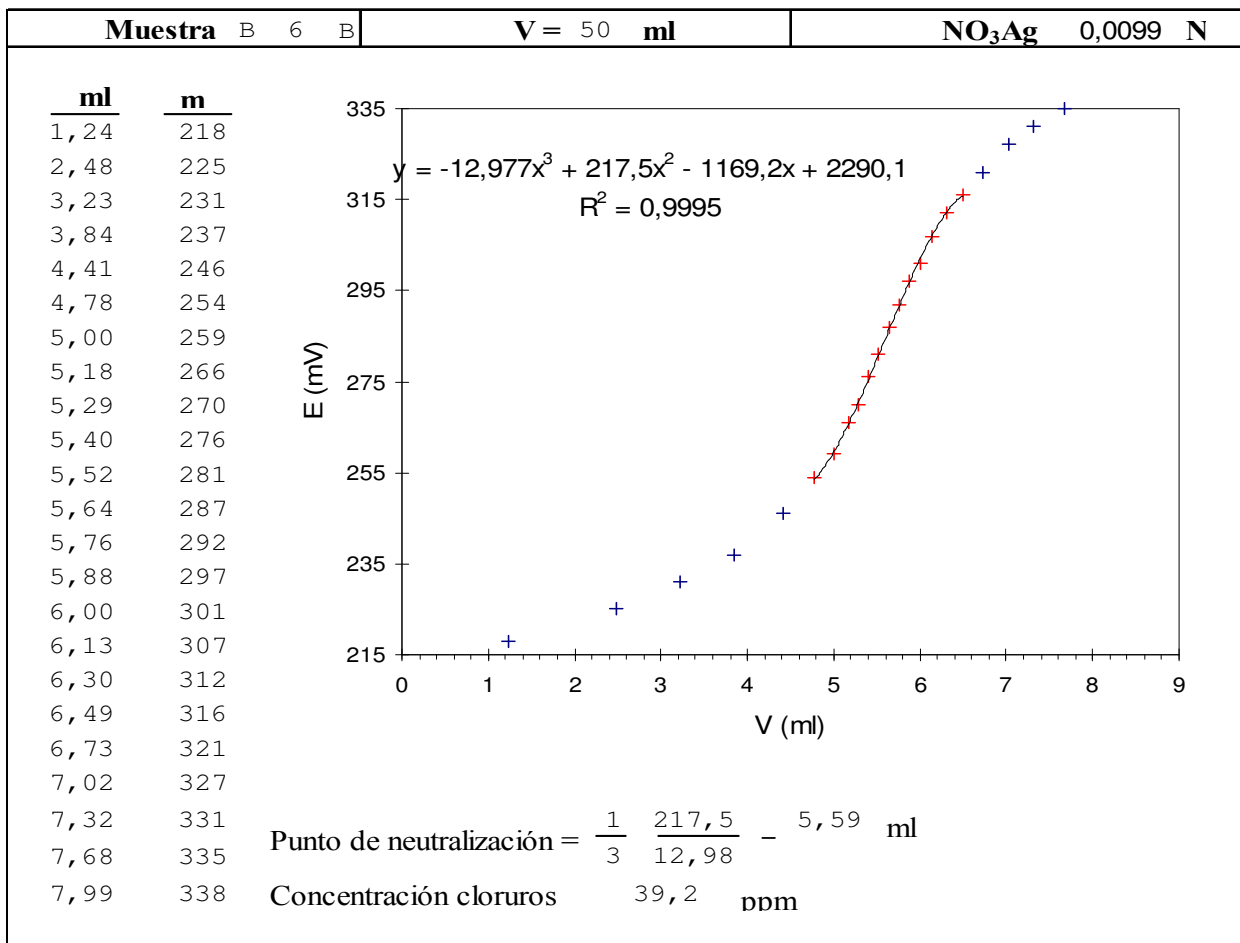
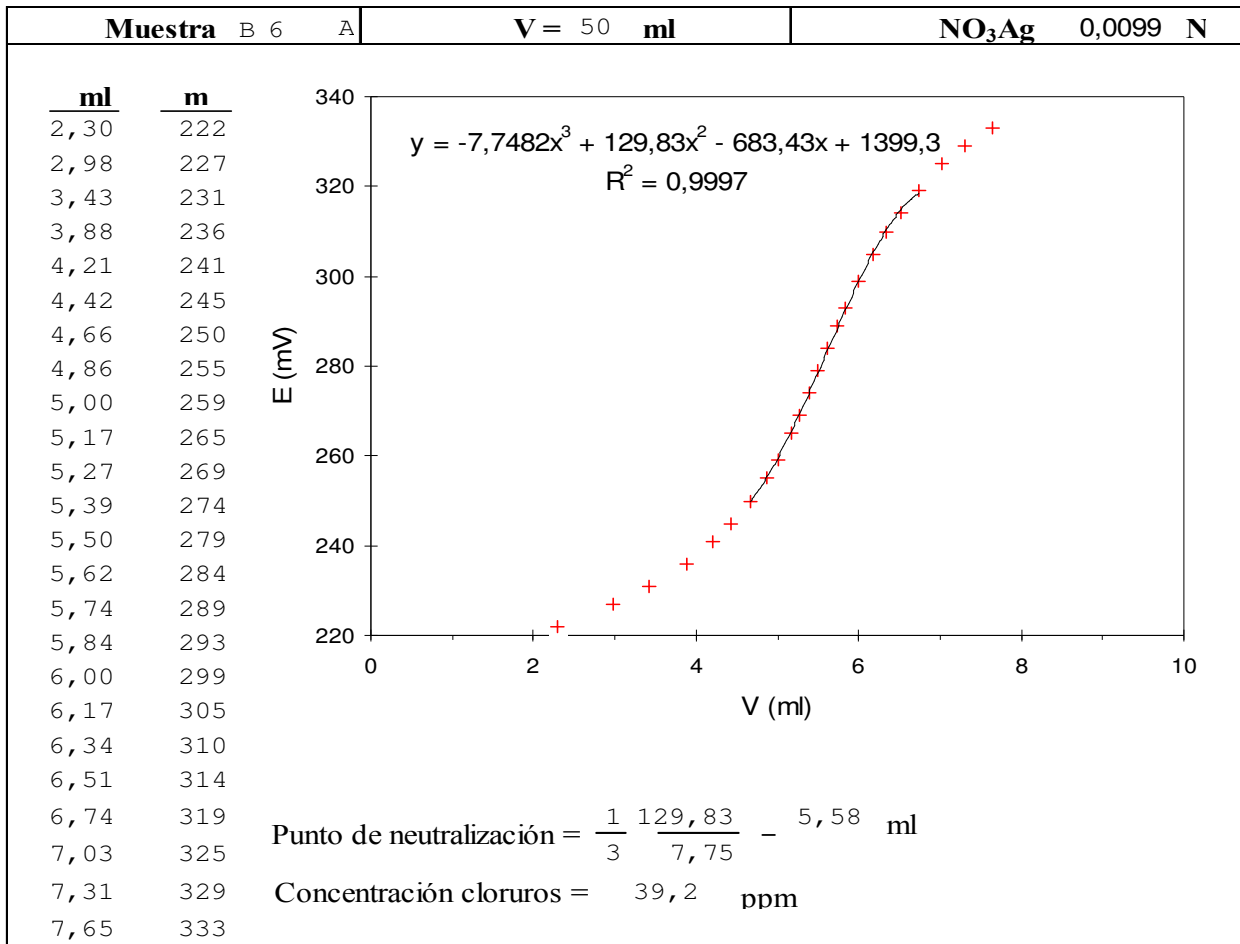
V = 50 ml

NO₃Ag 0,0099 N

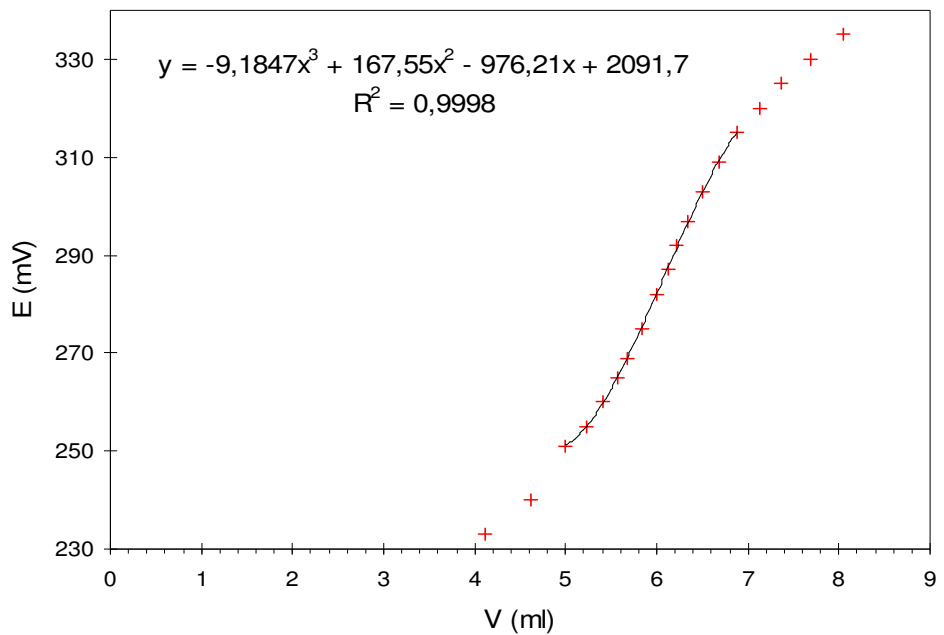
ml	mV
0,11	203
0,33	210
0,60	215
0,97	219
1,50	223
2,14	228
2,96	237
3,61	244
4,14	254
4,40	262
4,56	267
4,72	272
4,83	276
5,00	283
5,10	286
5,26	292
5,43	298
5,59	303
5,78	308
6,04	315
6,36	321
6,67	327
7,09	332
7,68	338



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{86,32}{5,8} = 4,96$ ml
 Concentración cloruros = 34,8 ppm



<u>ml</u>	<u>m</u>
0,63	207
1,30	212
2,10	216
2,94	222
3,56	228
4,11	233
4,62	240
5,00	251
5,22	255
5,40	260
5,56	265
5,68	269
5,84	275
6,00	282
6,12	287
6,22	292
6,34	297
6,50	303
6,68	309
6,88	315
7,14	320
7,37	325
7,69	330
8,05	335



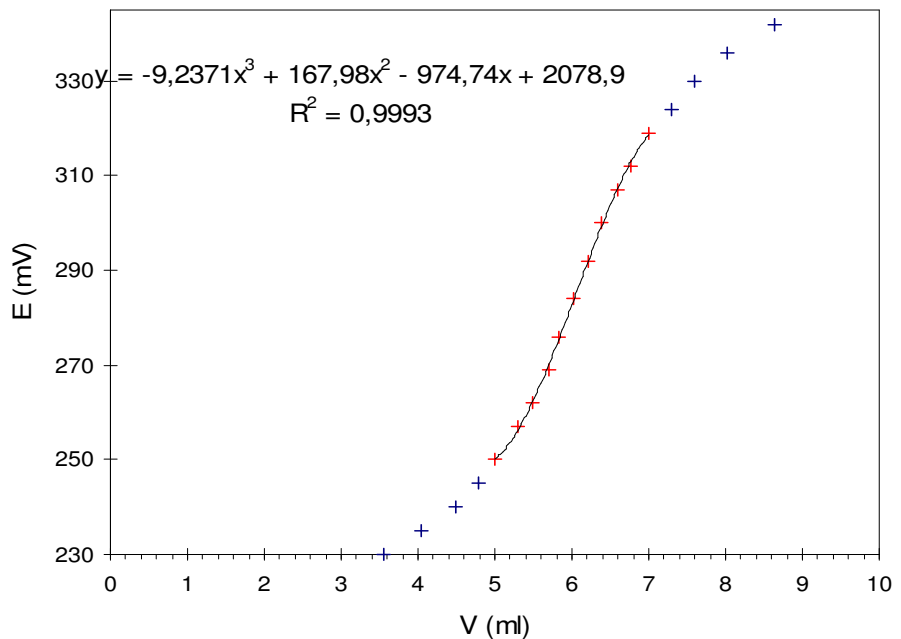
Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{167,55}{9,18} = 6,08$ ml
 Concentración cloruros = 42,7 ppm

Muestra B 8 B

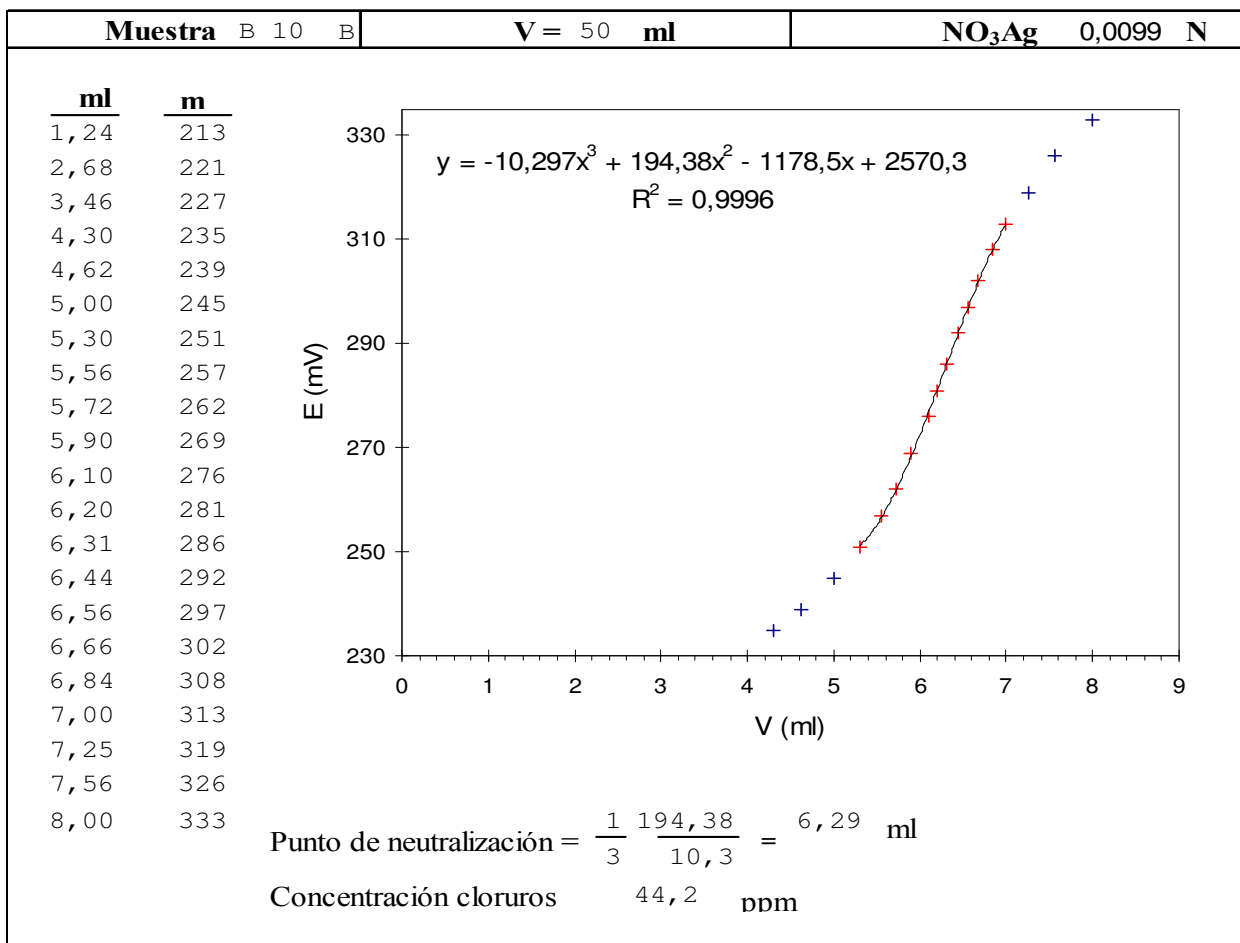
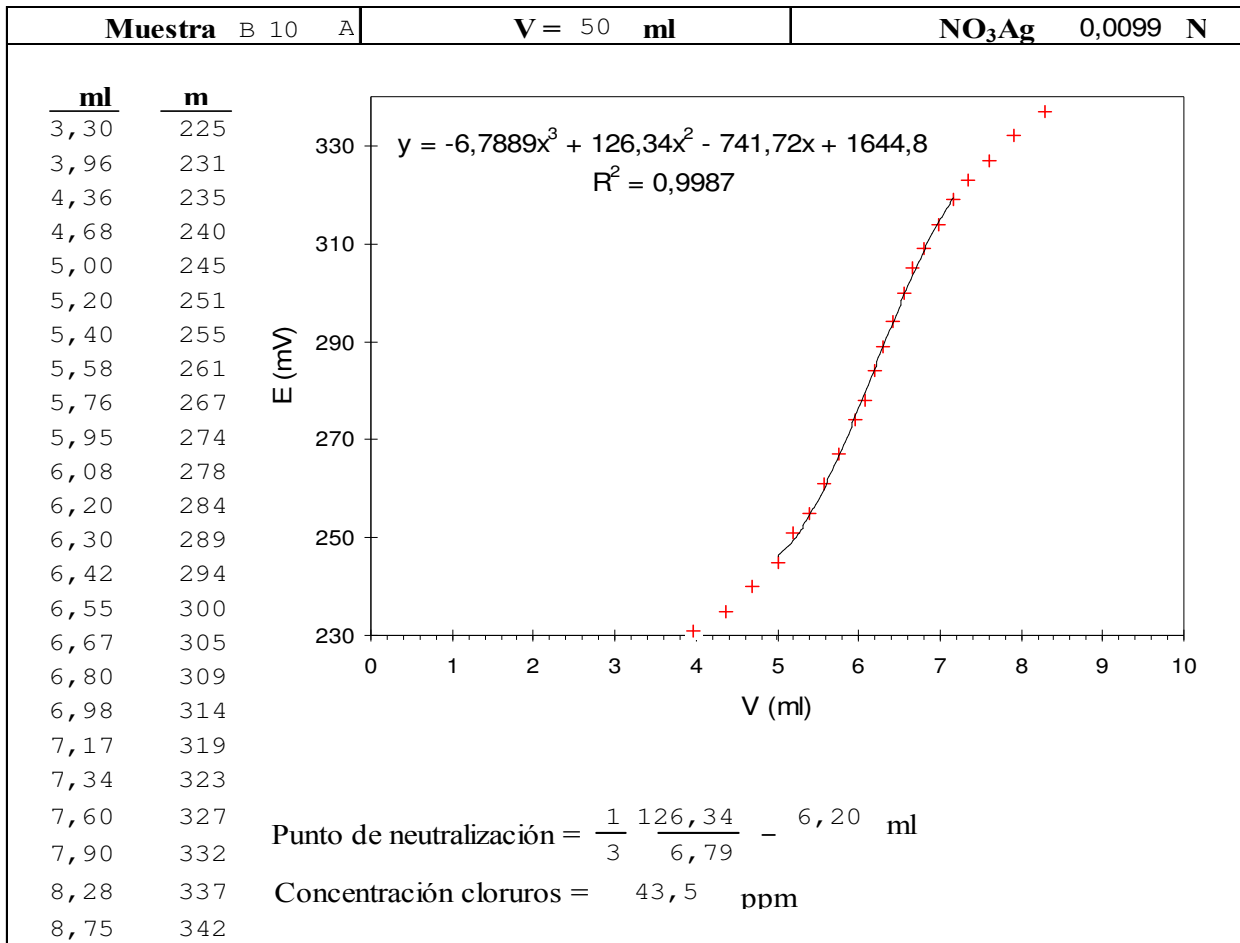
V = 50 ml

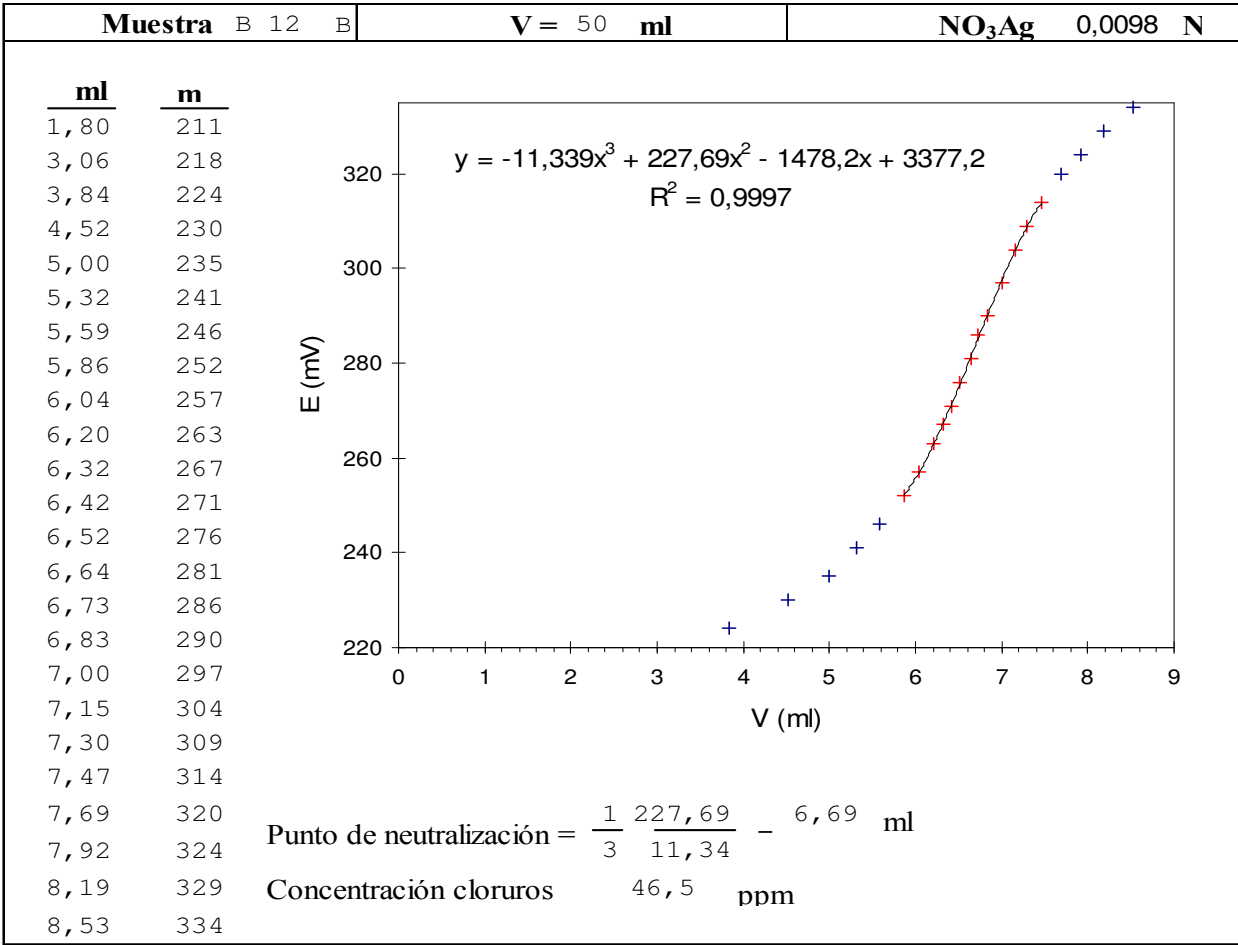
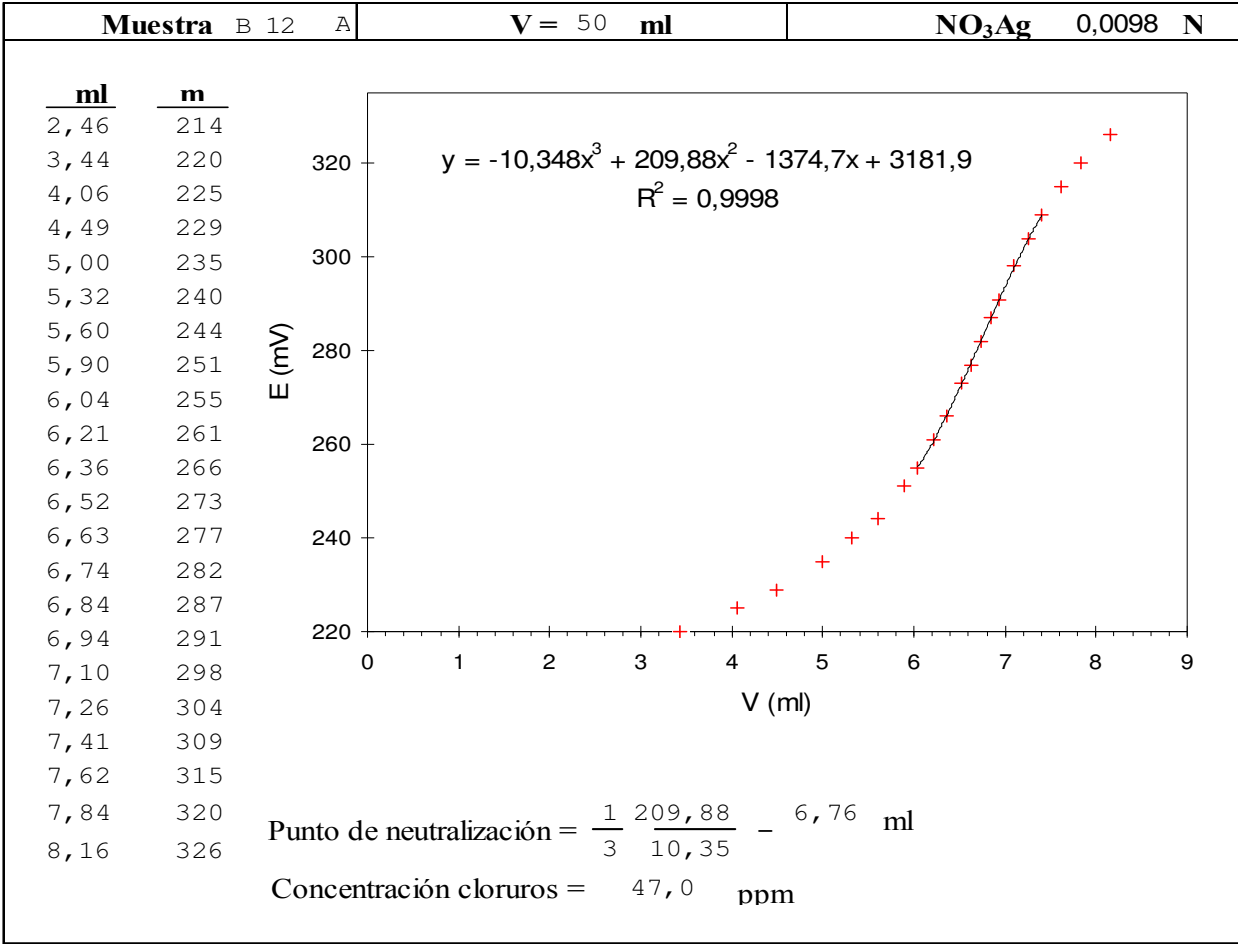
NO₃Ag 0,0099 N

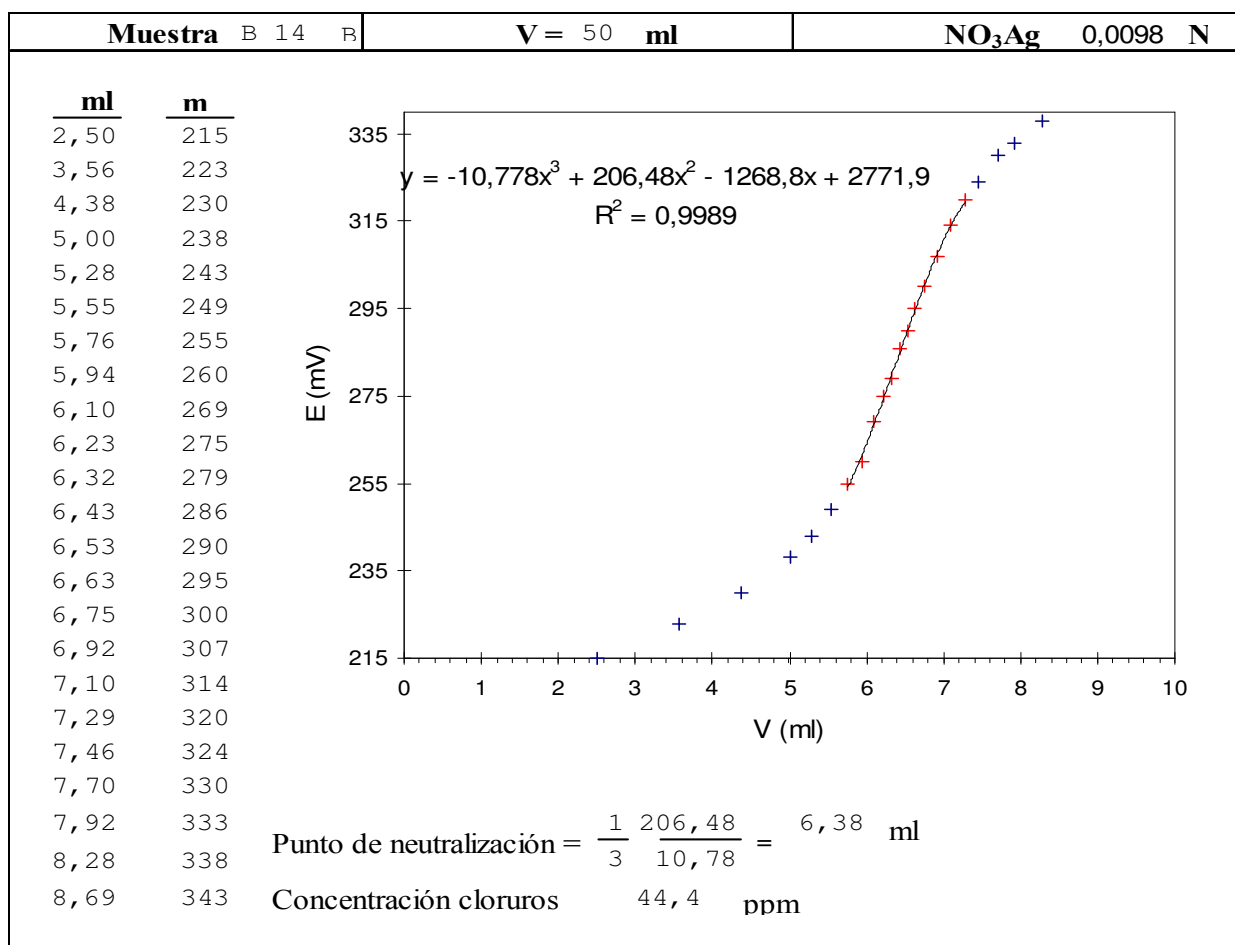
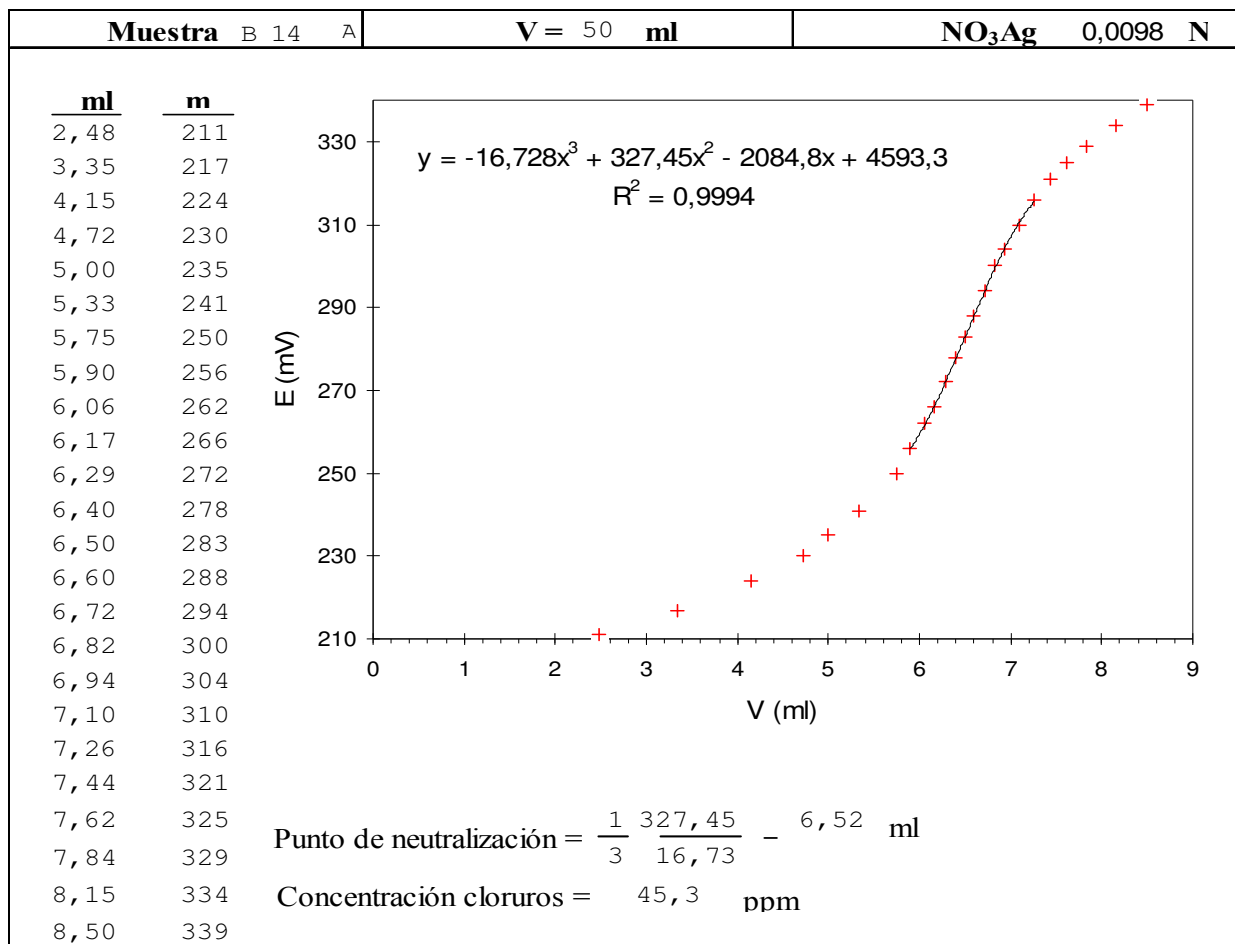
<u>ml</u>	<u>m</u>
0,87	212
2,06	219
3,04	225
3,55	230
4,04	235
4,48	240
4,78	245
5,00	250
5,30	257
5,49	262
5,70	269
5,84	276
6,02	284
6,22	292
6,38	300
6,60	307
6,76	312
7,00	319
7,30	324
7,60	330
8,02	336
8,64	342

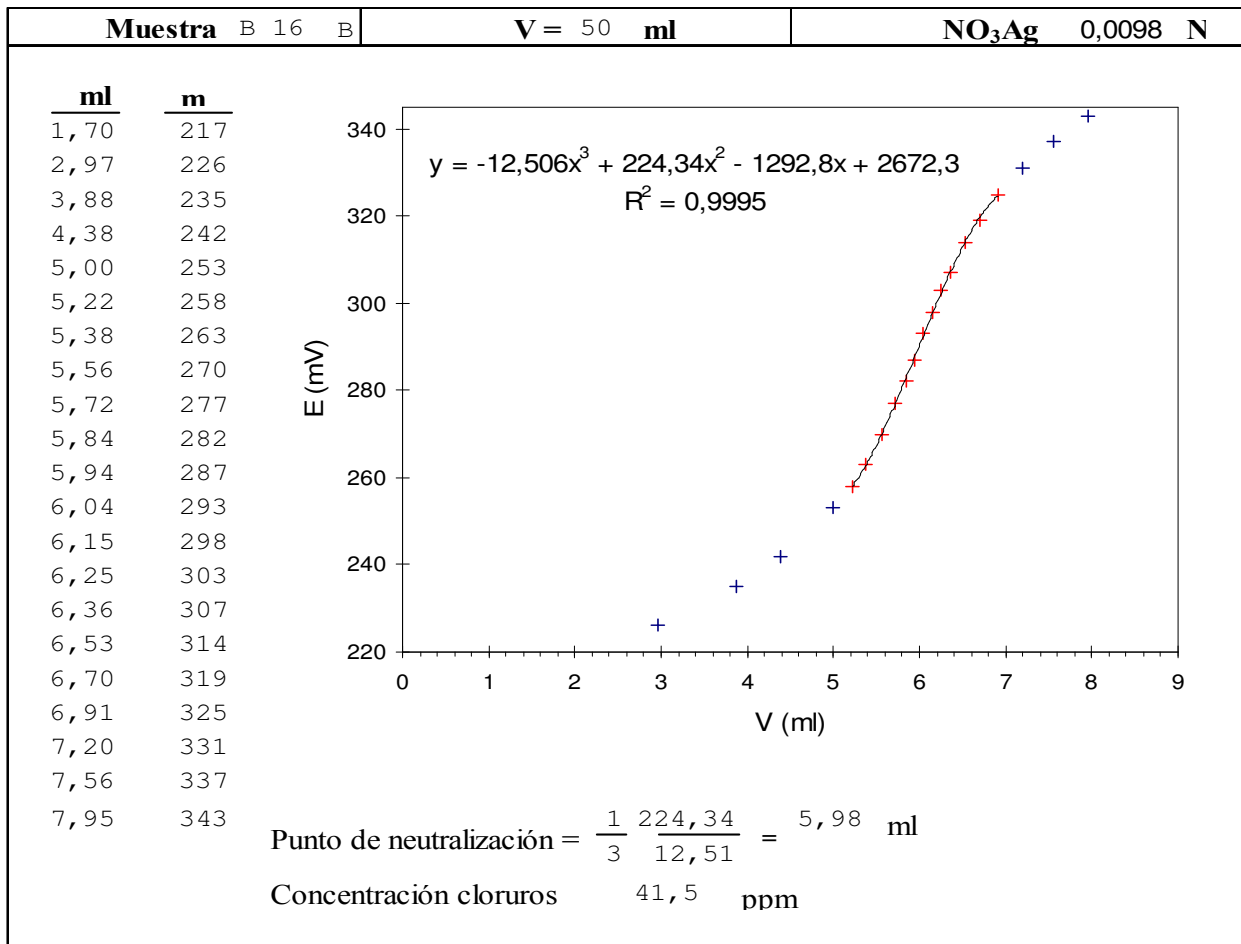
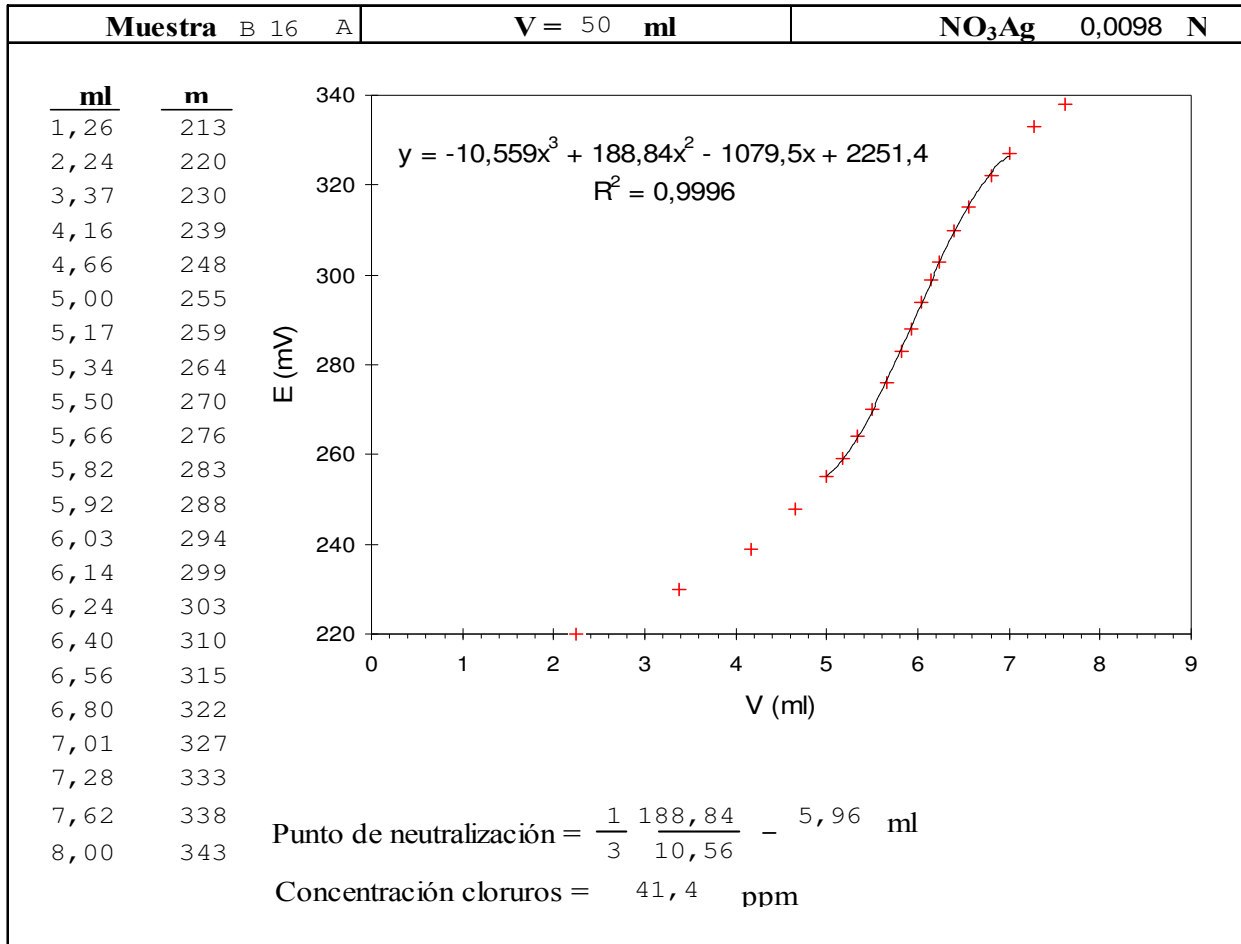


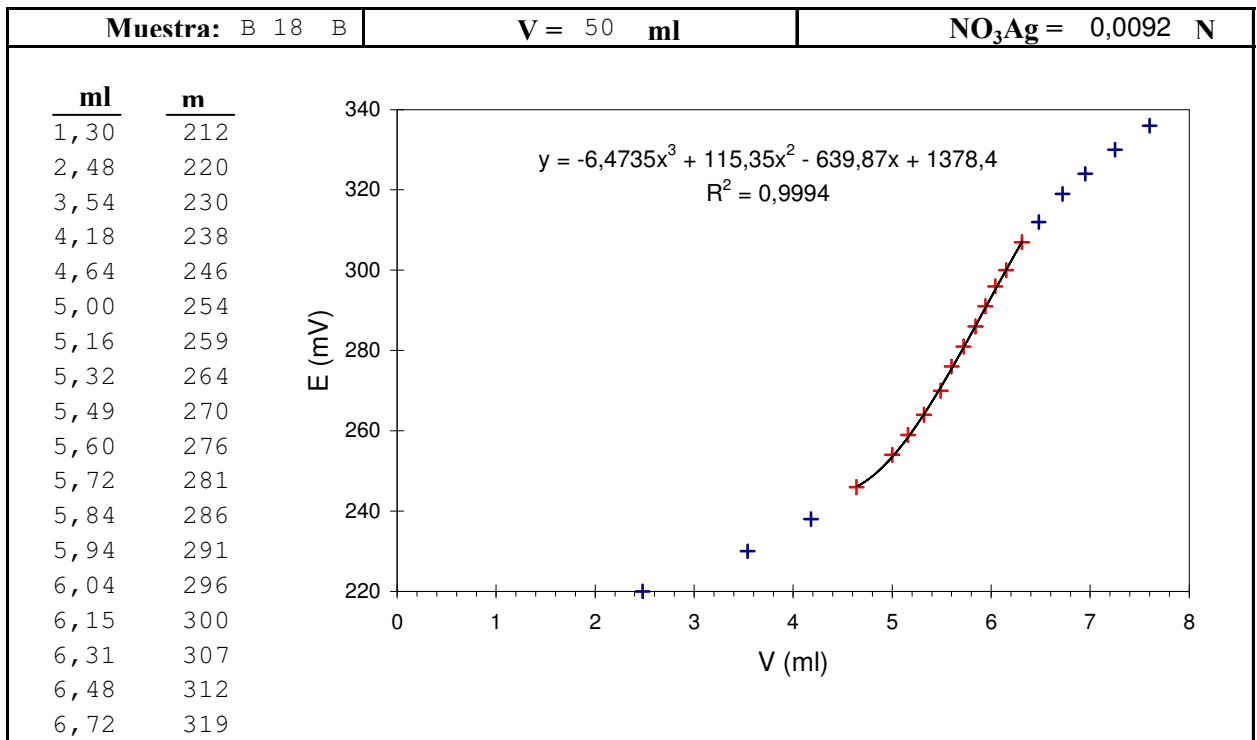
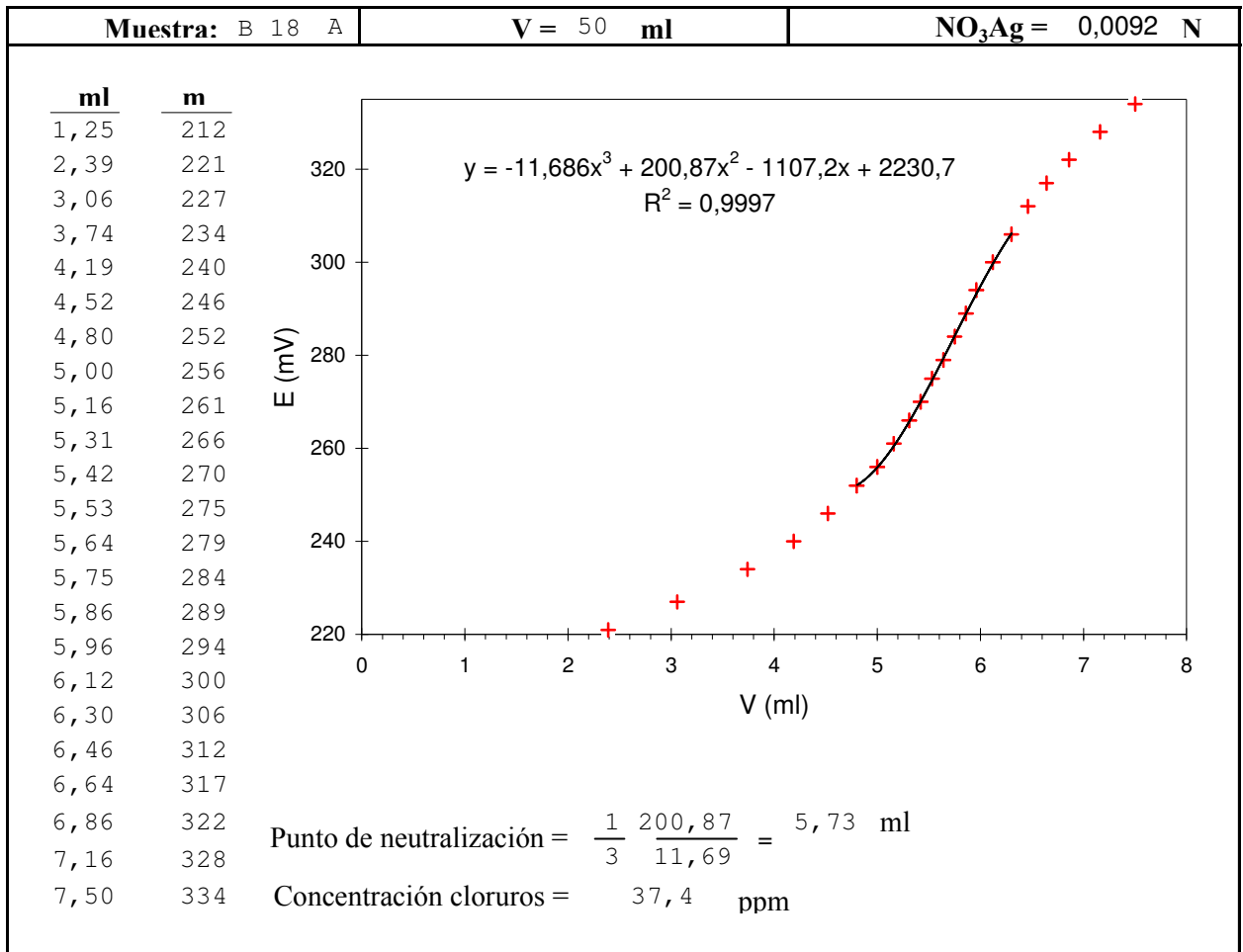
Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{167,98}{9,24} = 6,06$ ml
 Concentración cloruros = 42,5 ppm

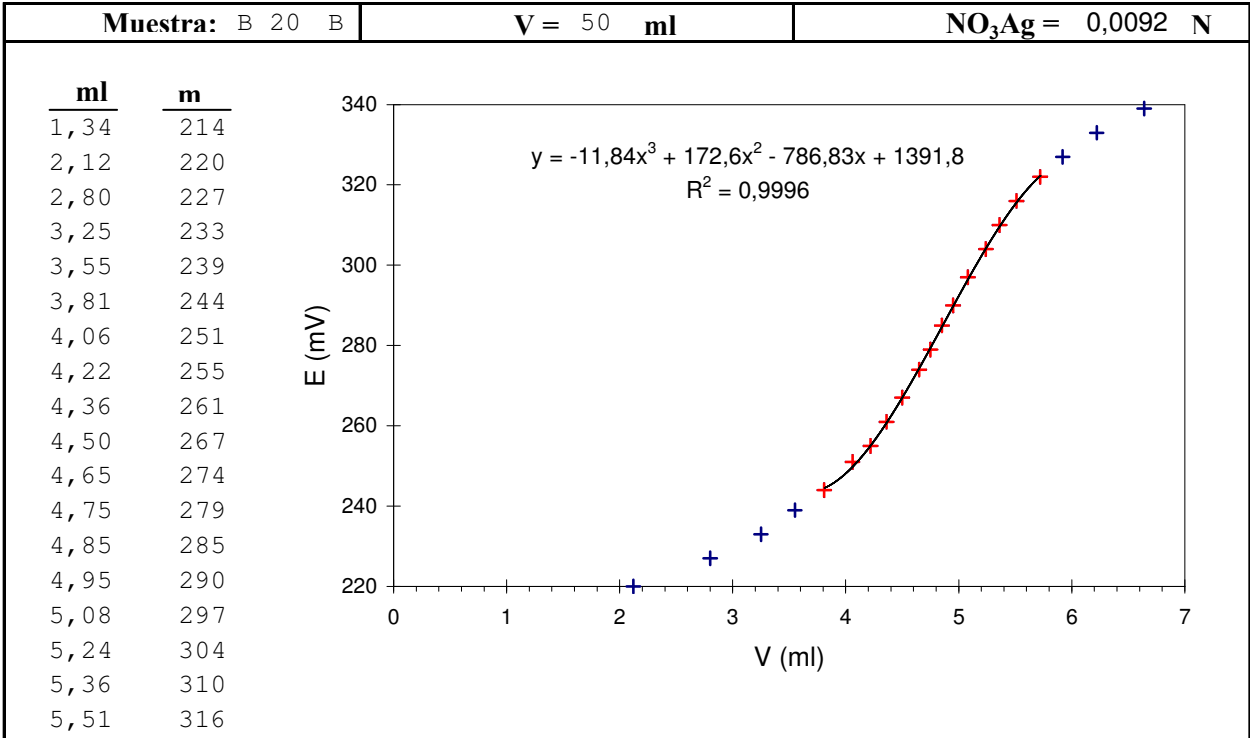
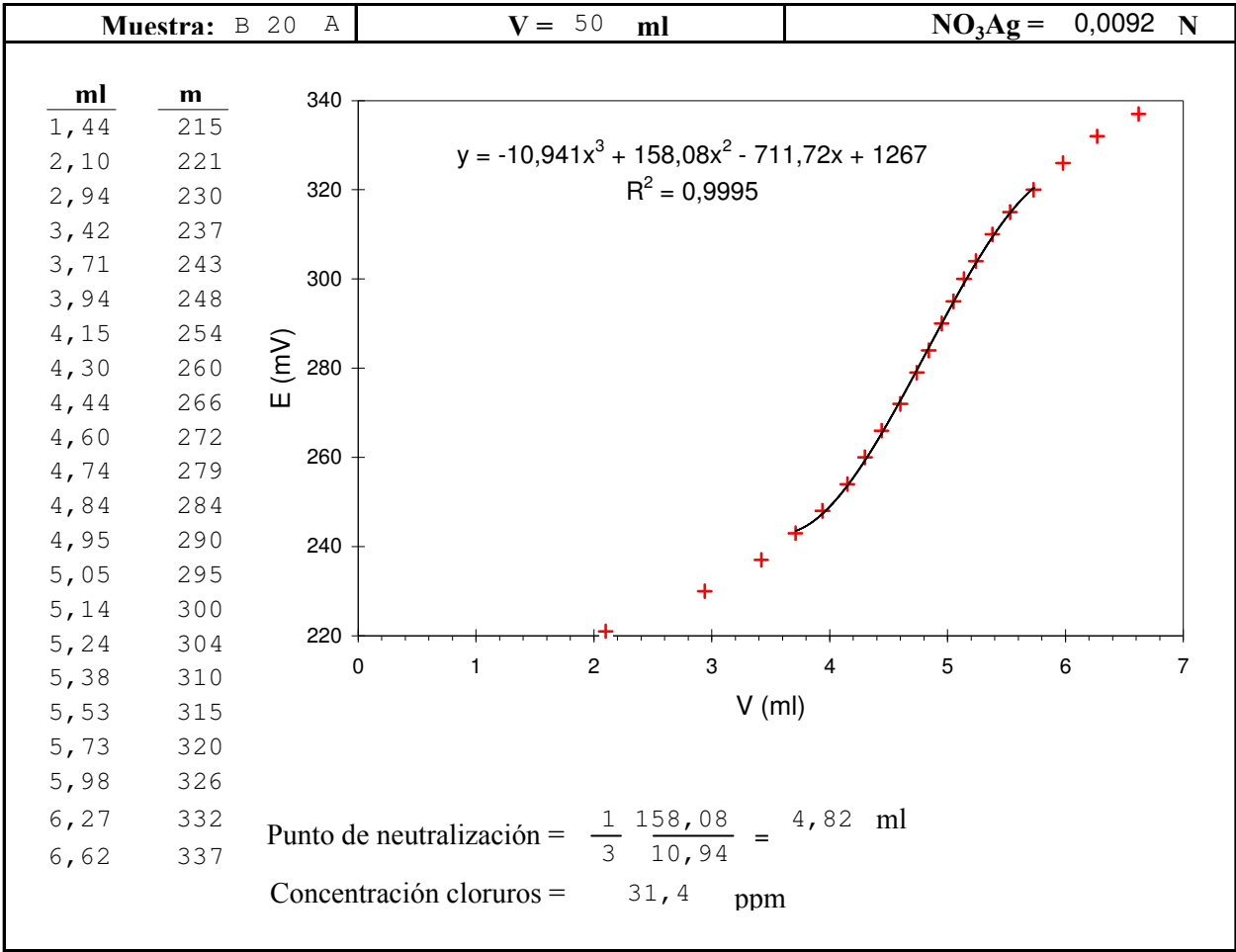




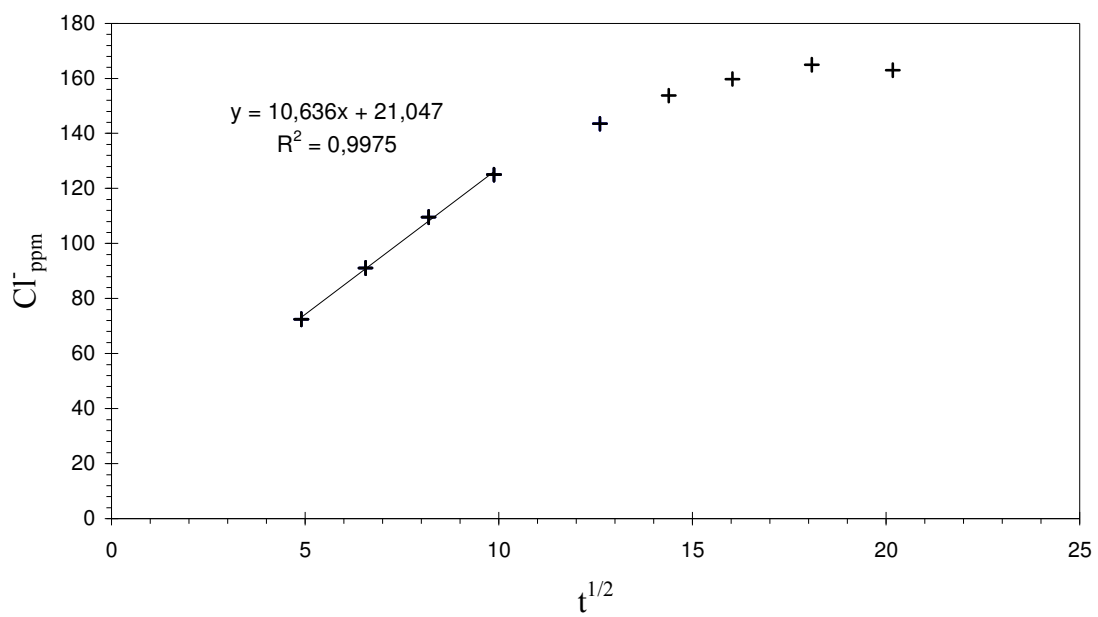




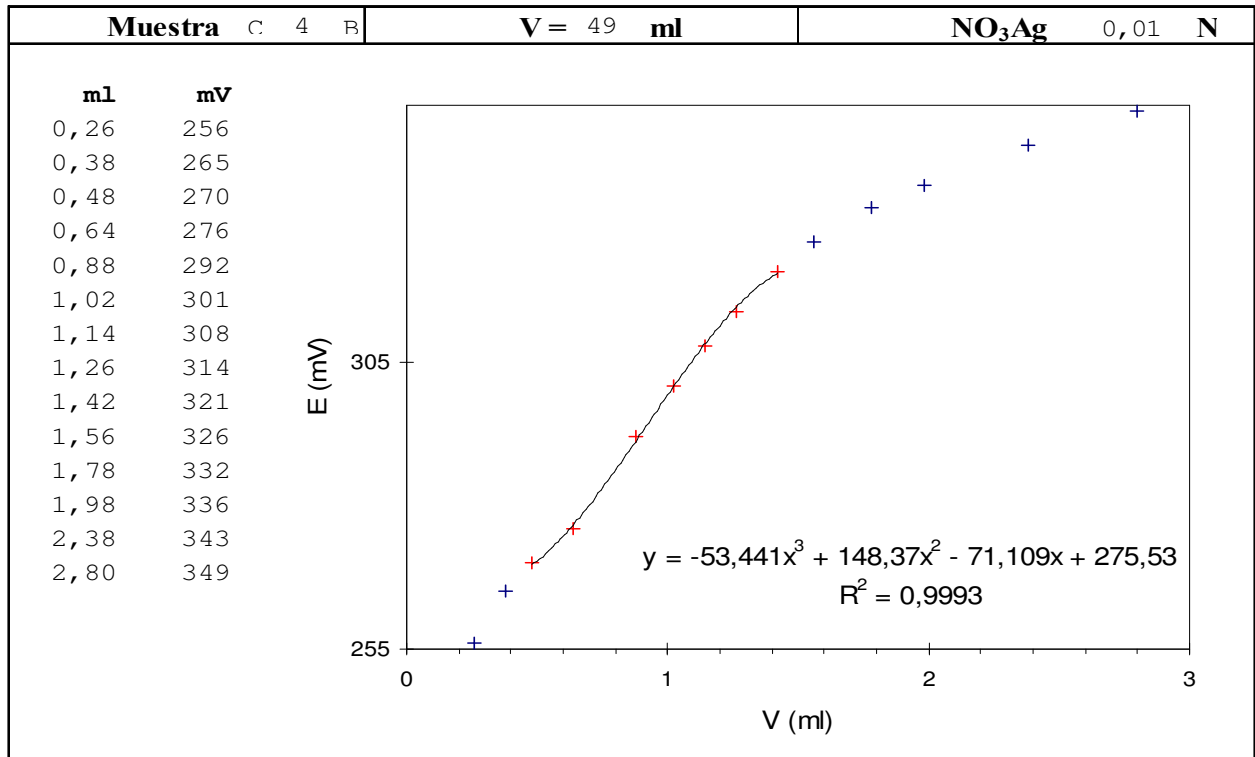
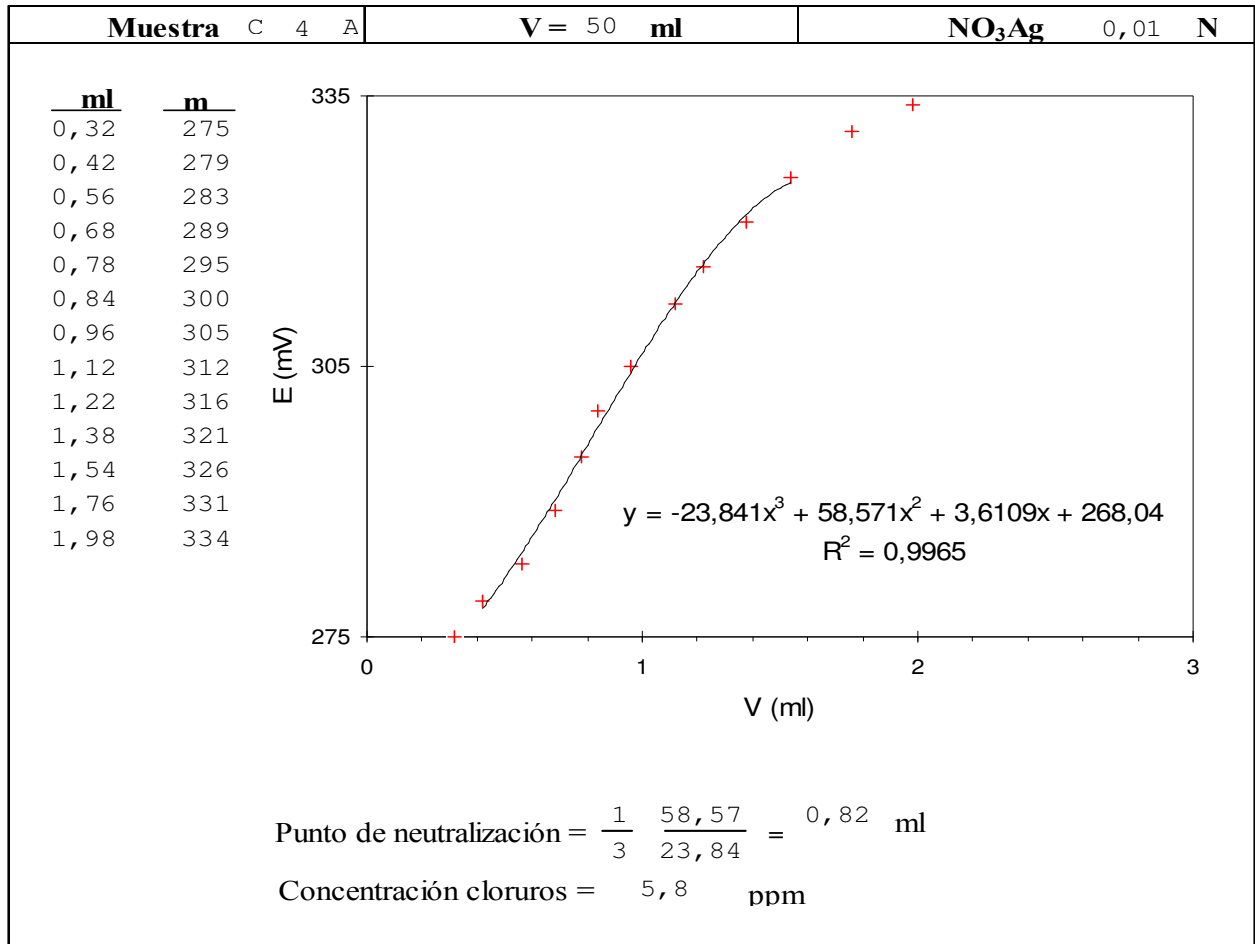


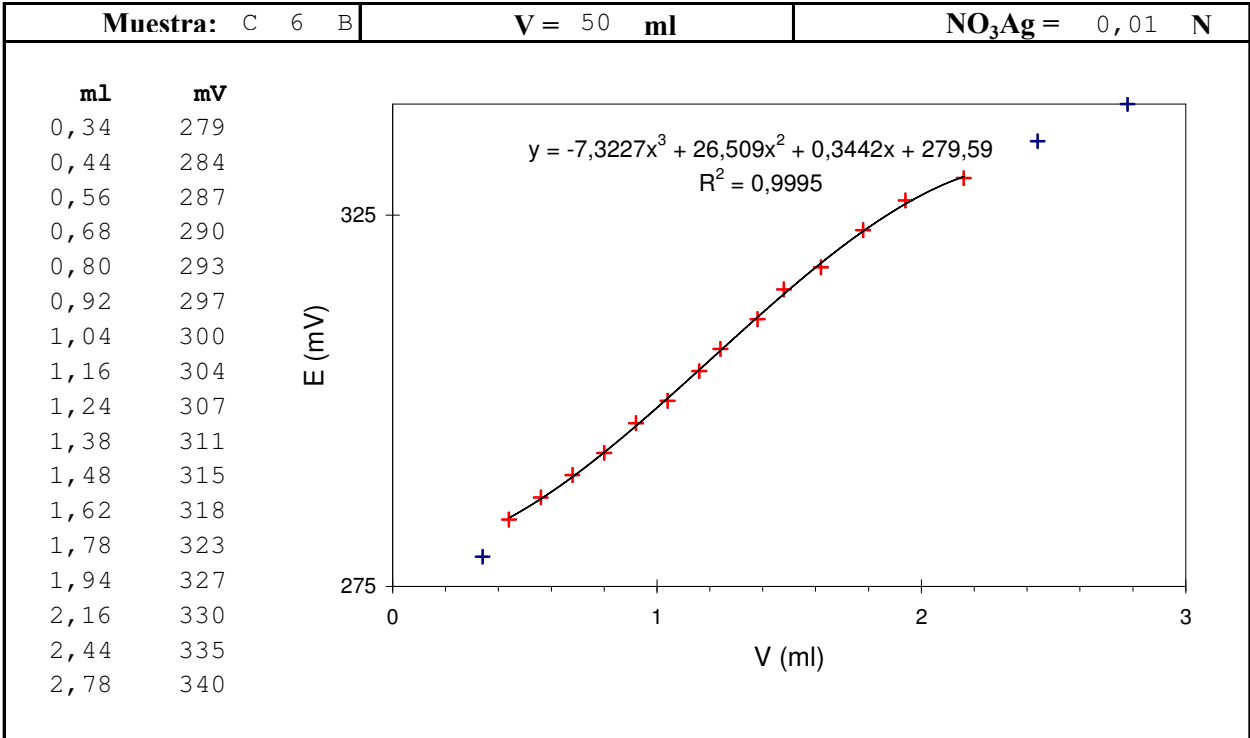
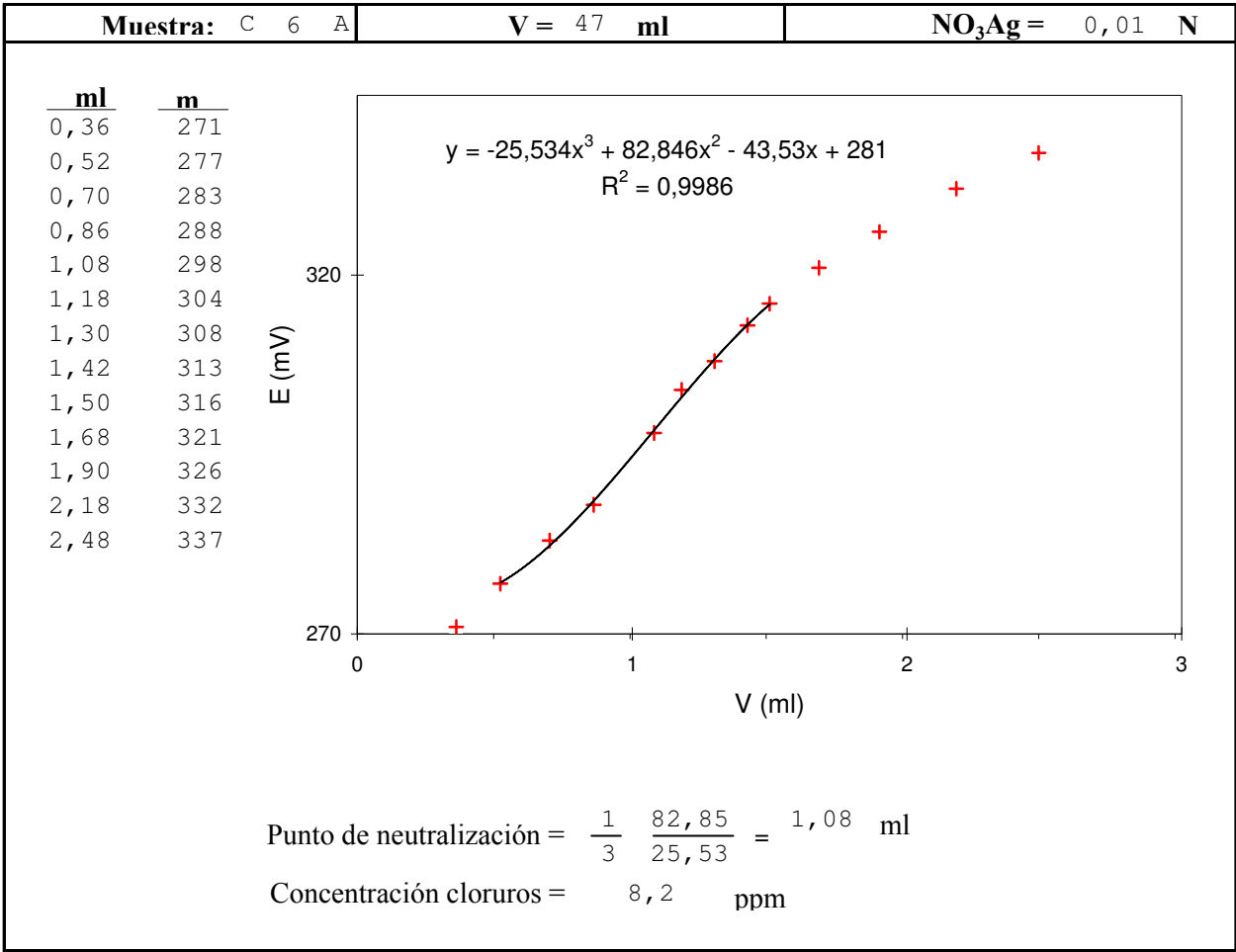


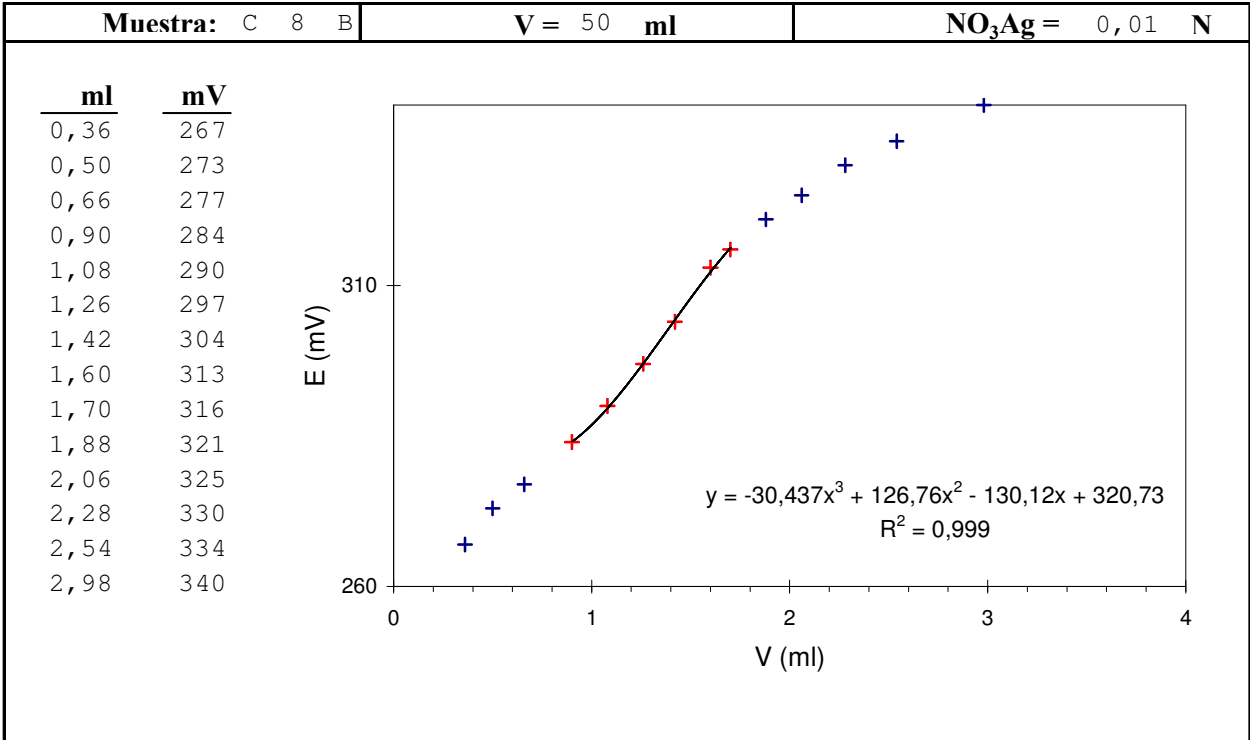
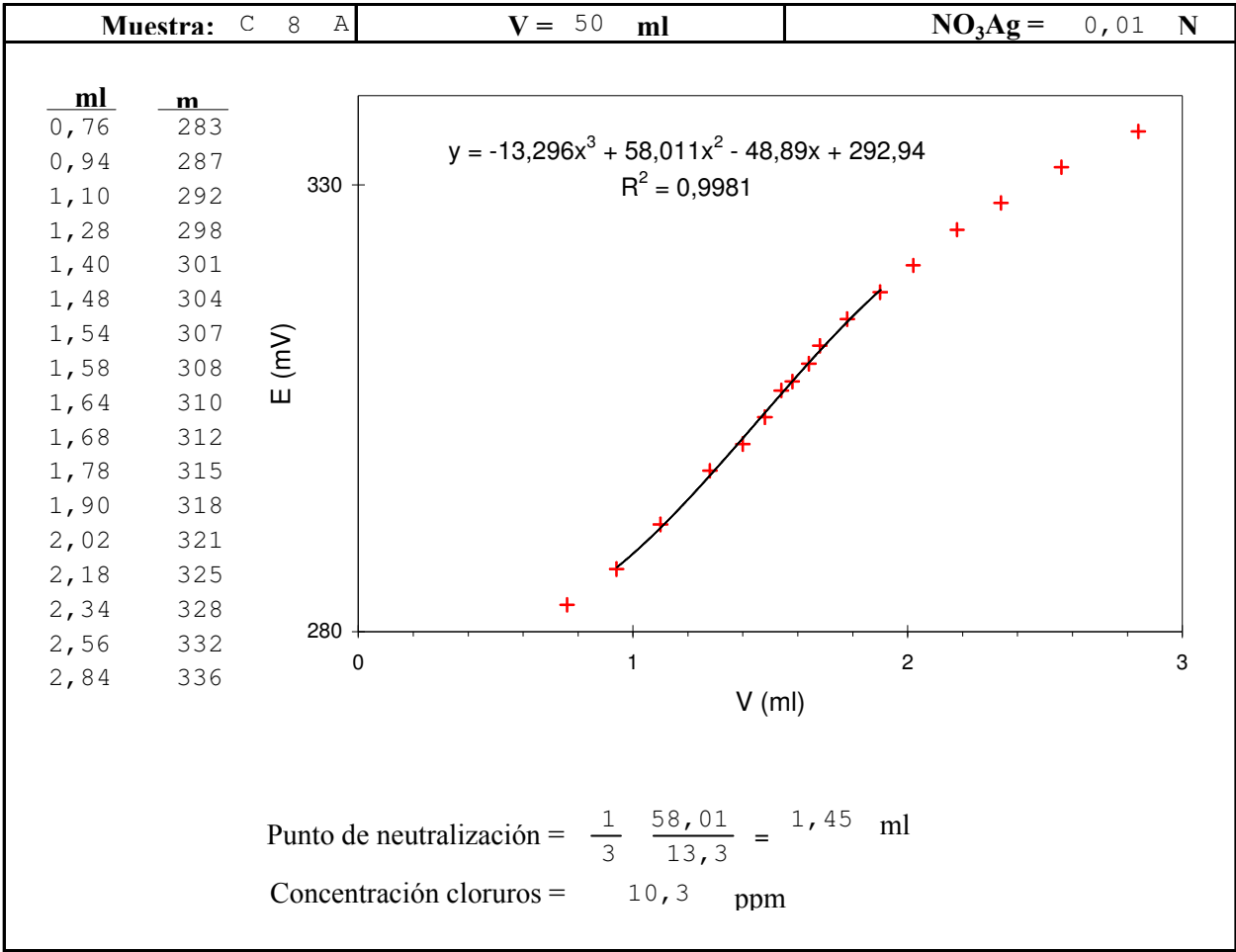
t (h)	ppm (mg/l)	mg/600 (mg)	100ml (mg)	100+ml (mg)	Cl ⁻ (ppm)	t ^{1/2} (h ^{1/2})	Cl ⁻ ppm (ppm)
24	35,2	21,1	3,52	3,52	24,6	4,9	72,5
43	39,2	23,5	3,92	7,44	31,0	6,6	91,1
67	42,6	25,6	4,26	11,70	37,3	8,2	109,6
97,5	44,0	26,4	4,40	16,10	42,5	9,9	125,0
159	46,7	28,0	4,67	20,77	48,8	12,6	143,5
207	45,0	27,0	4,50	25,27	52,3	14,4	153,7
257	41,5	24,9	4,15	29,42	54,3	16,0	159,8
327	38,1	22,9	3,81	33,23	56,1	18,1	165,0
407	31,7	19,0	3,17	36,40	55,4	20,2	163,0

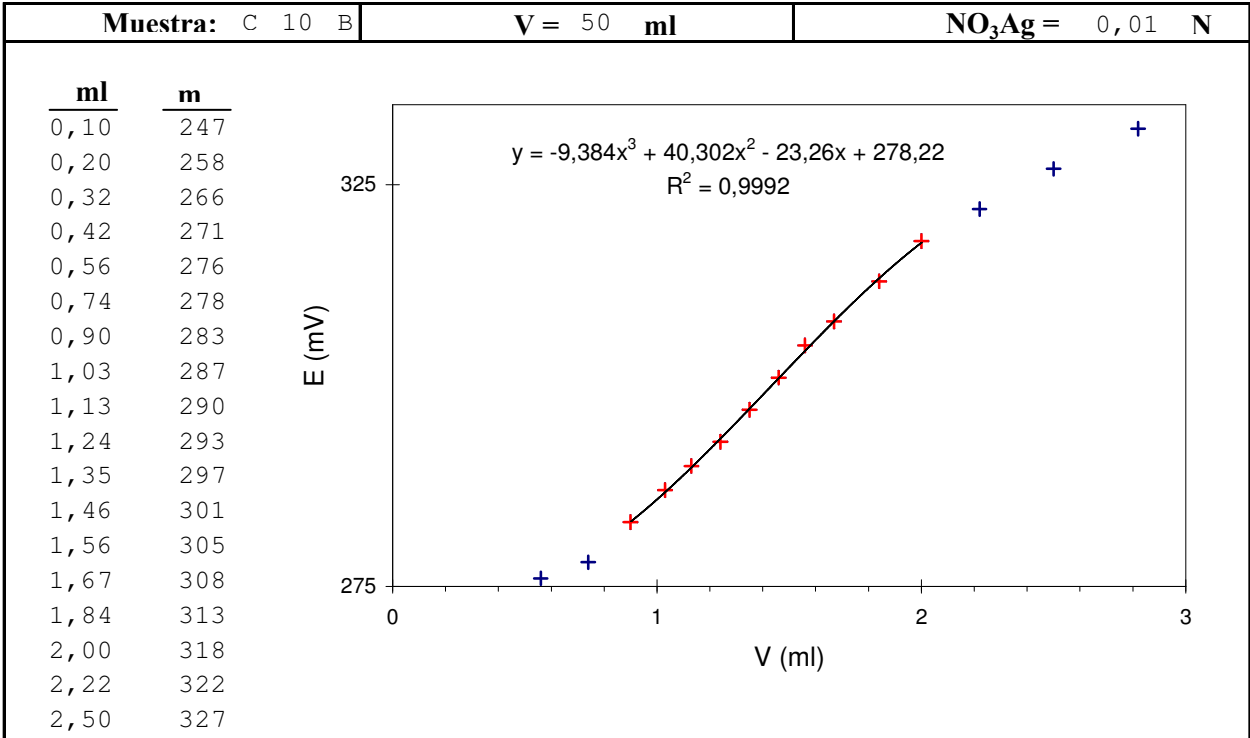
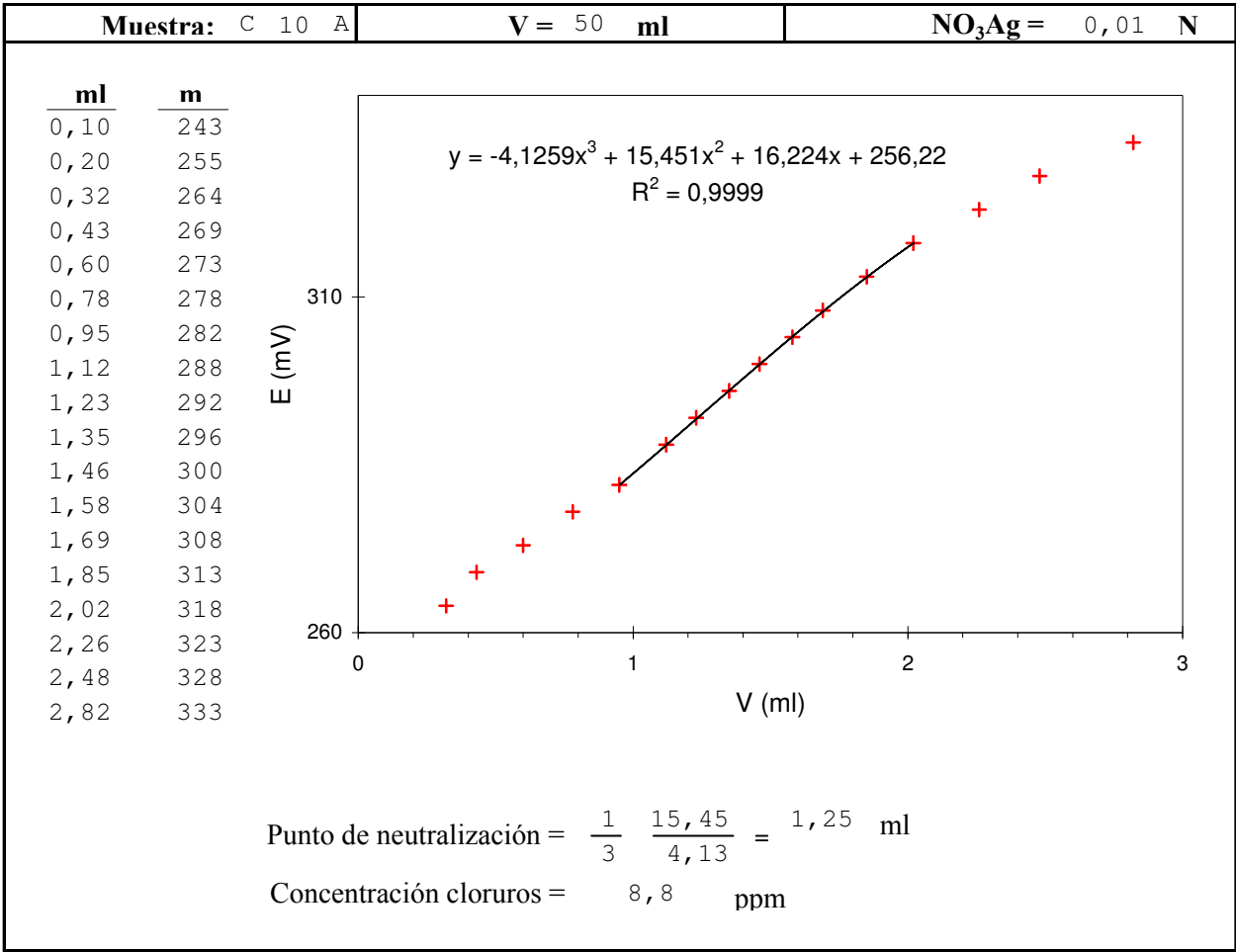


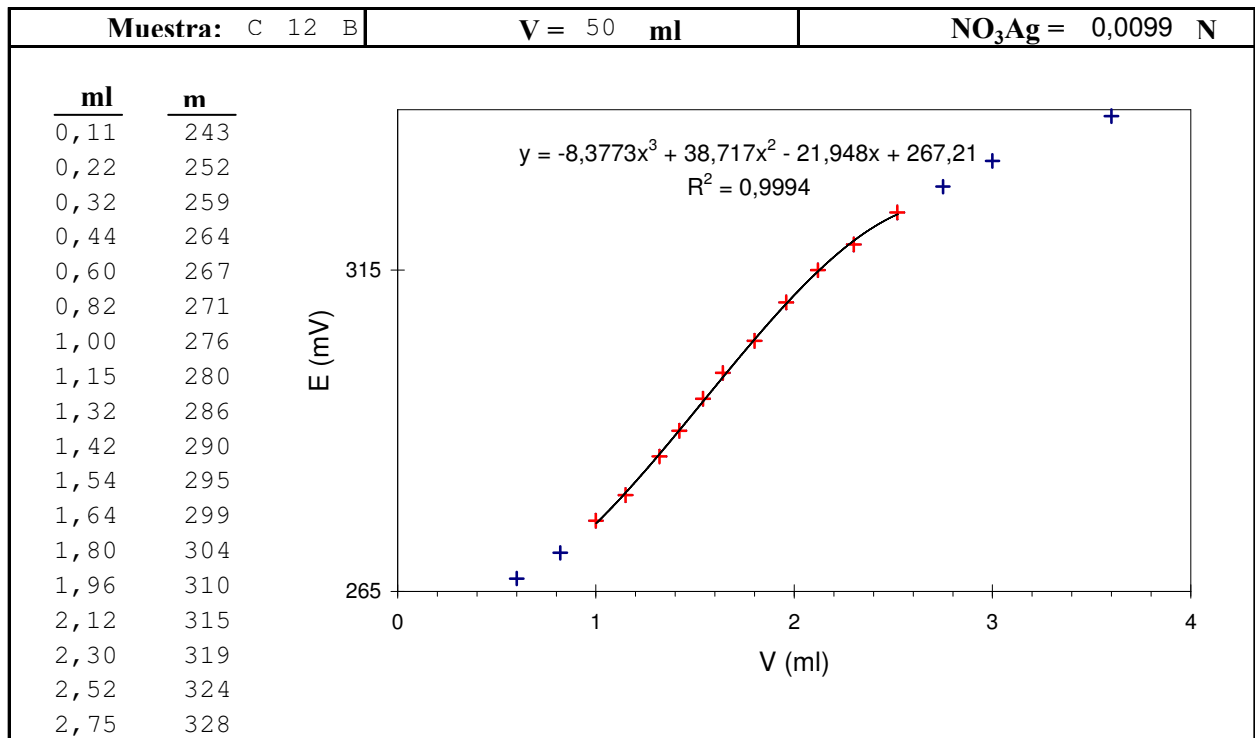
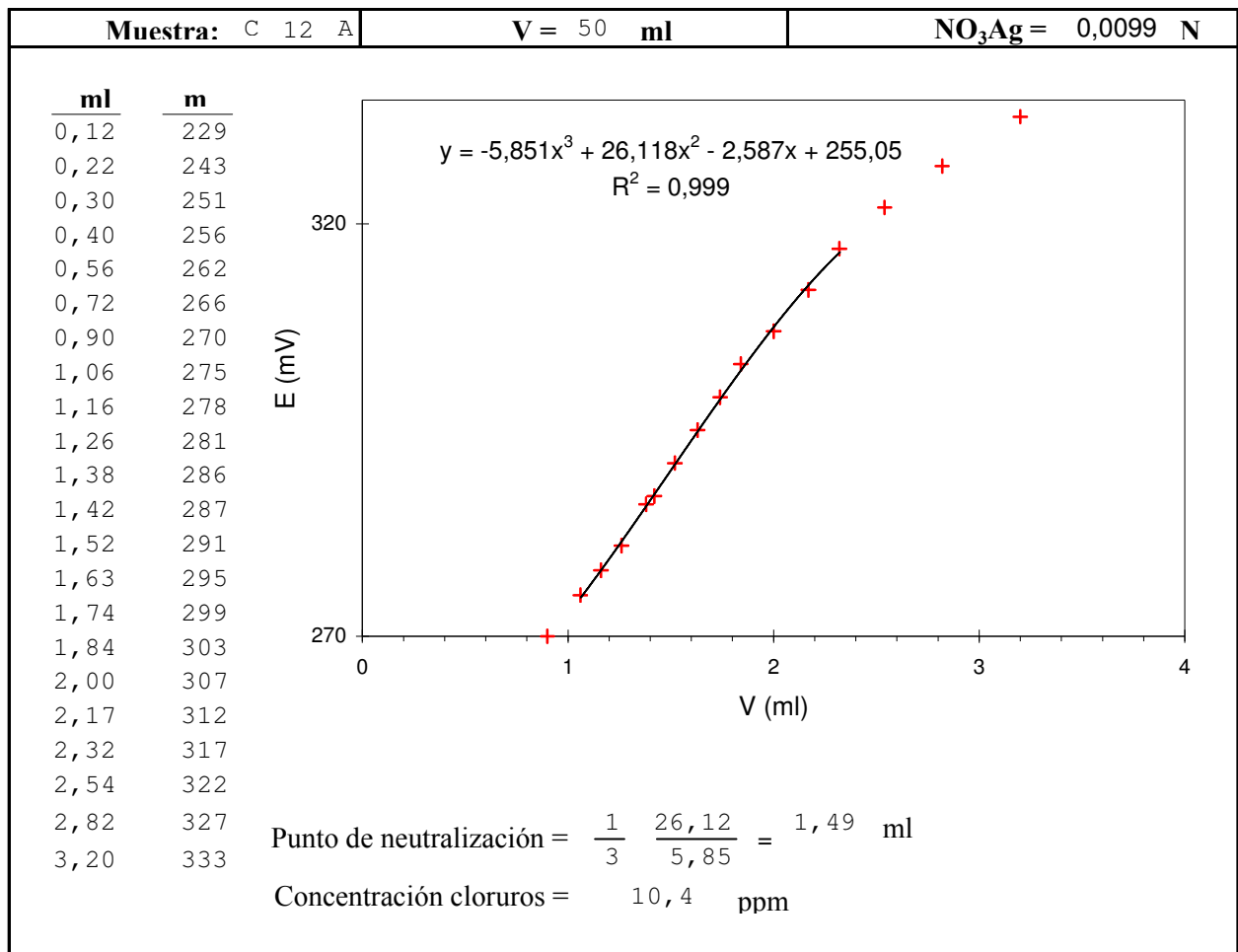
DATOS DE LA PIEZA C (932)

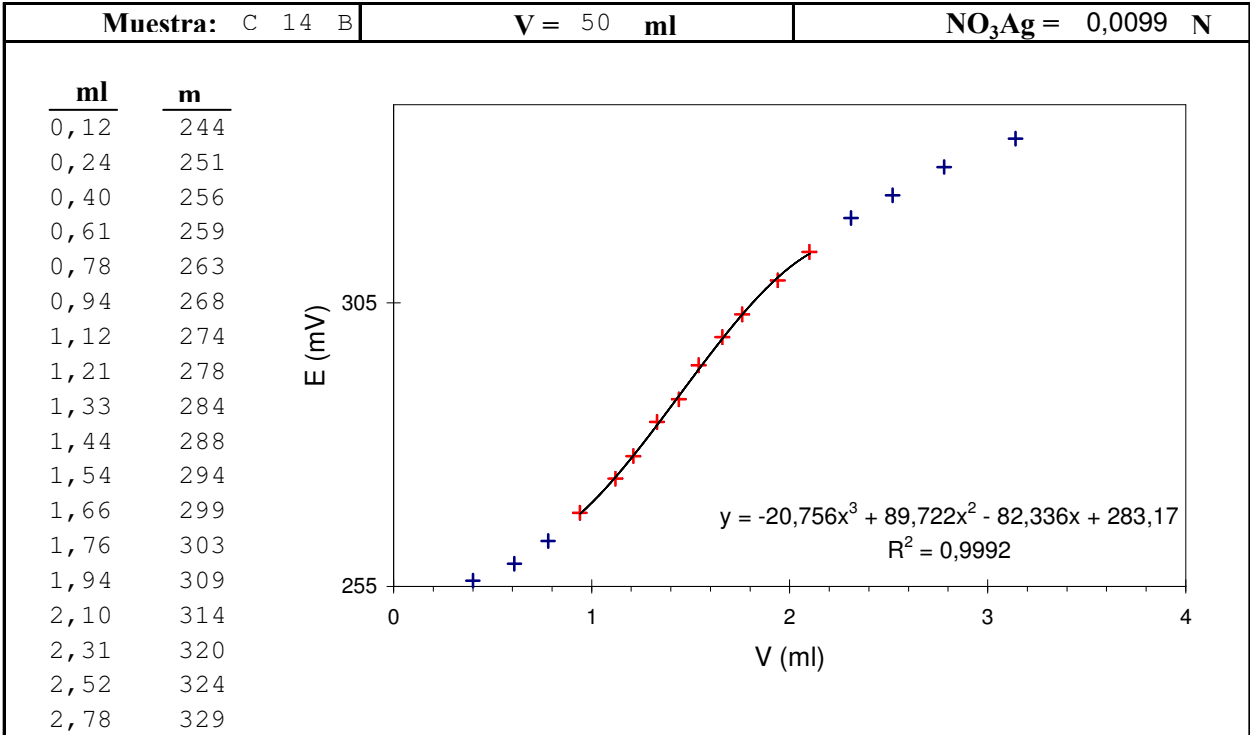
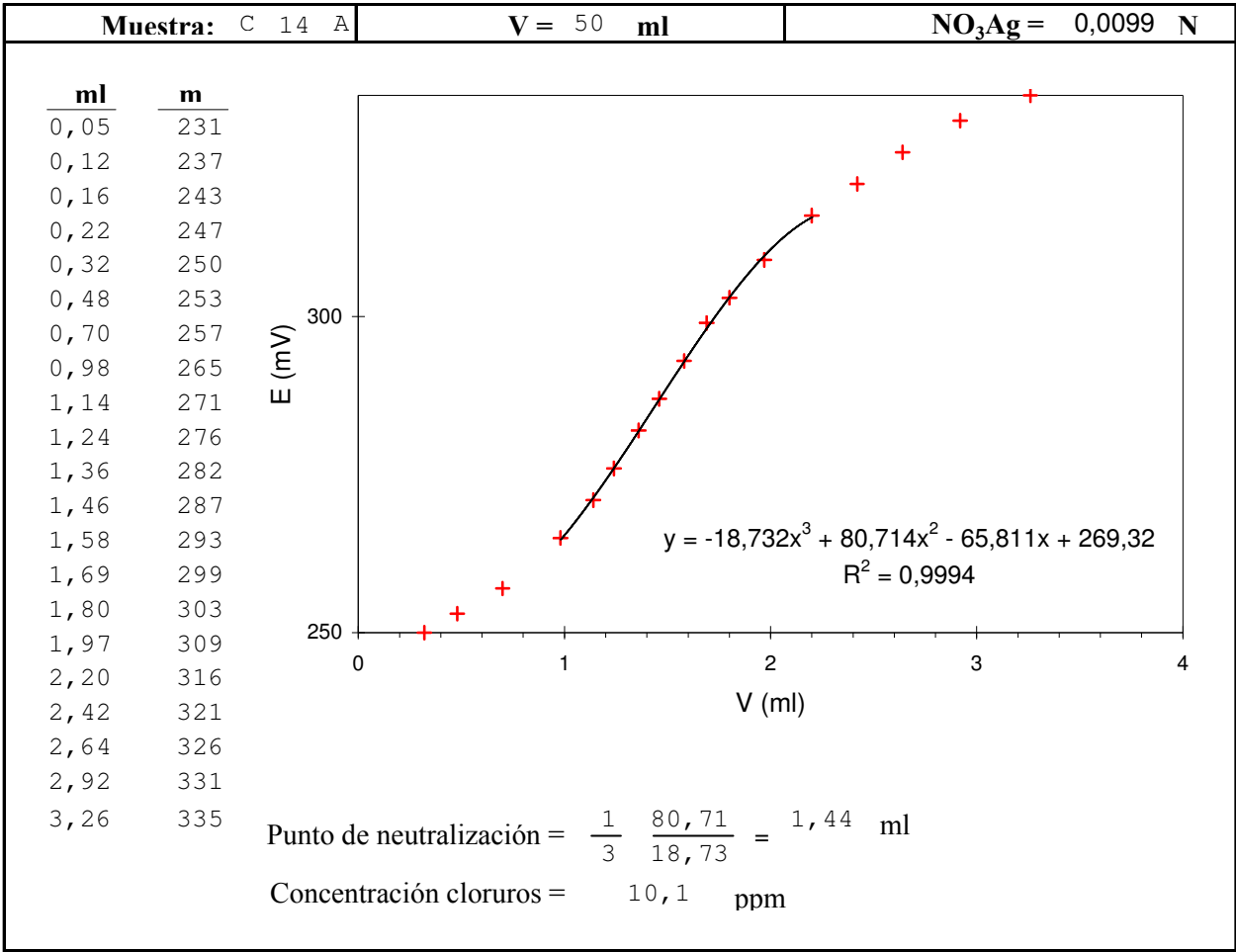


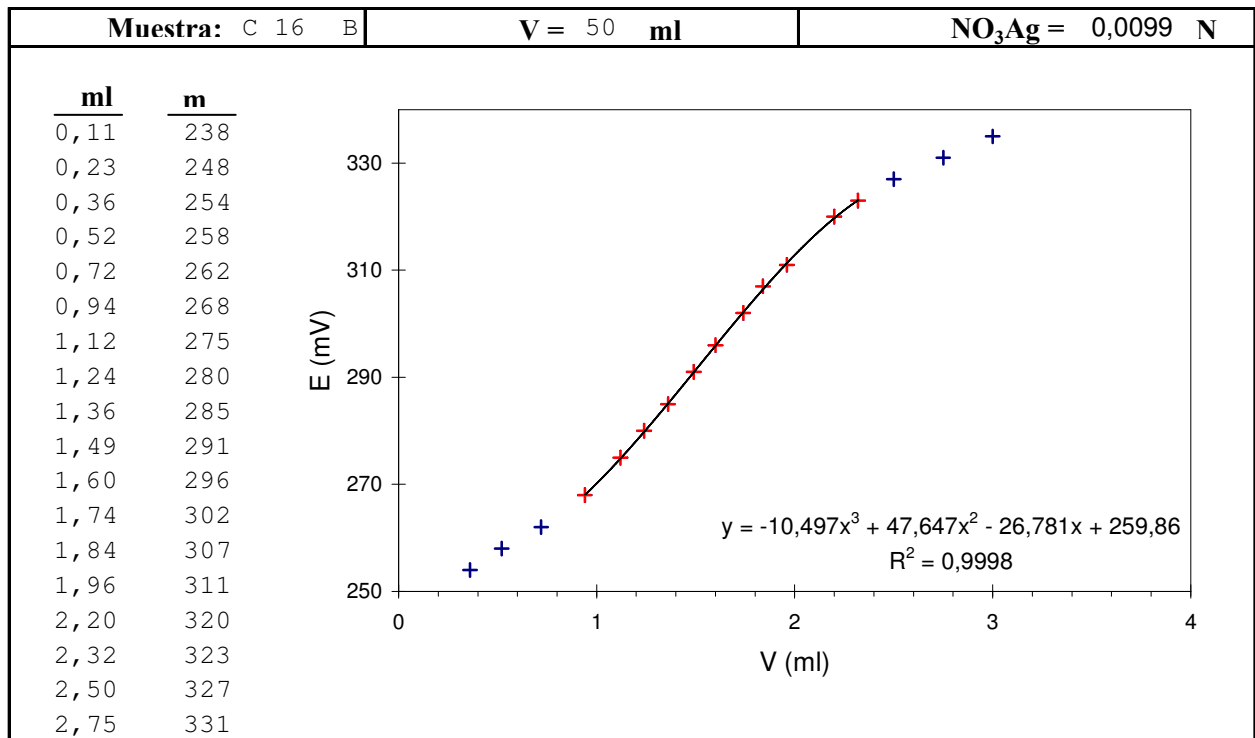
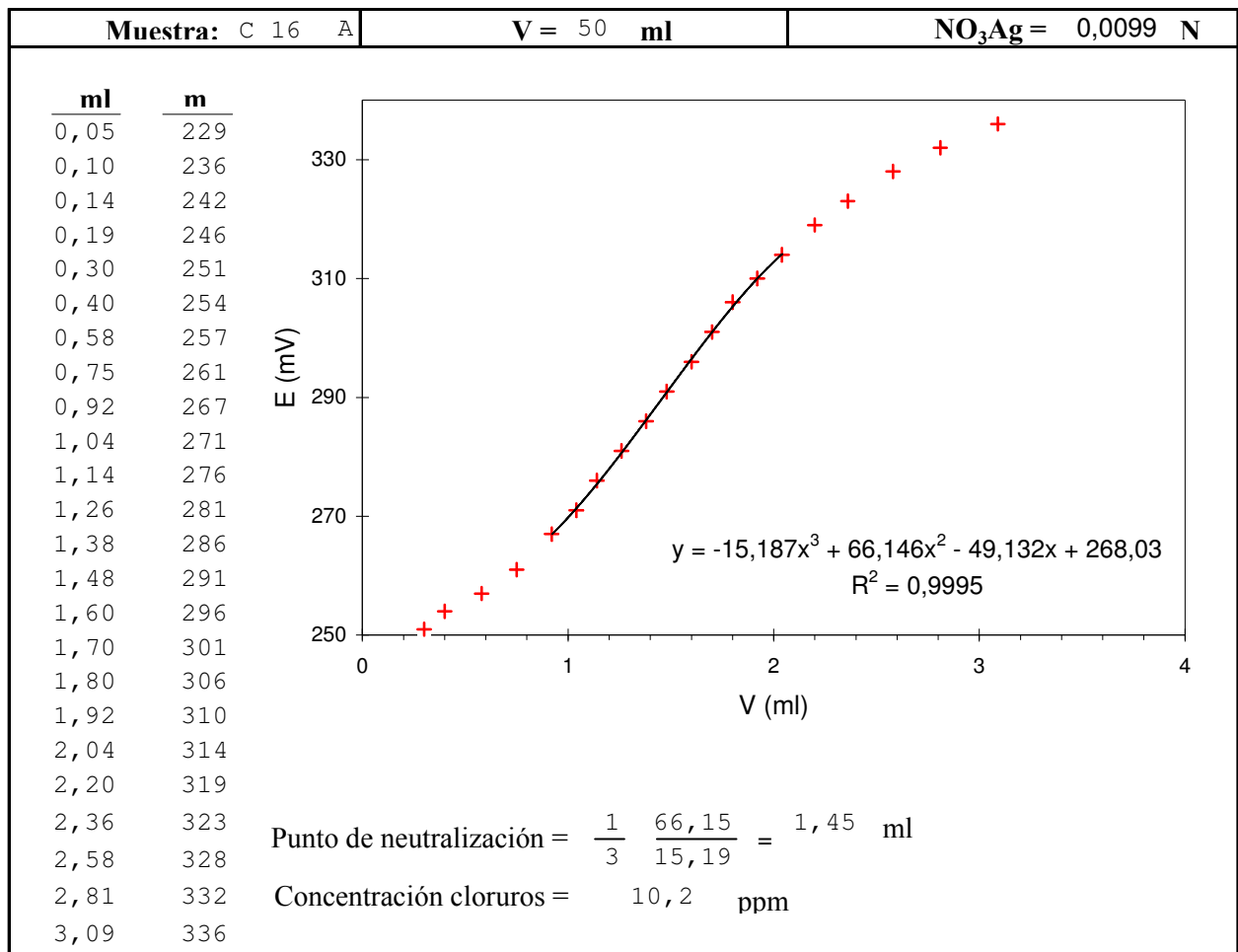


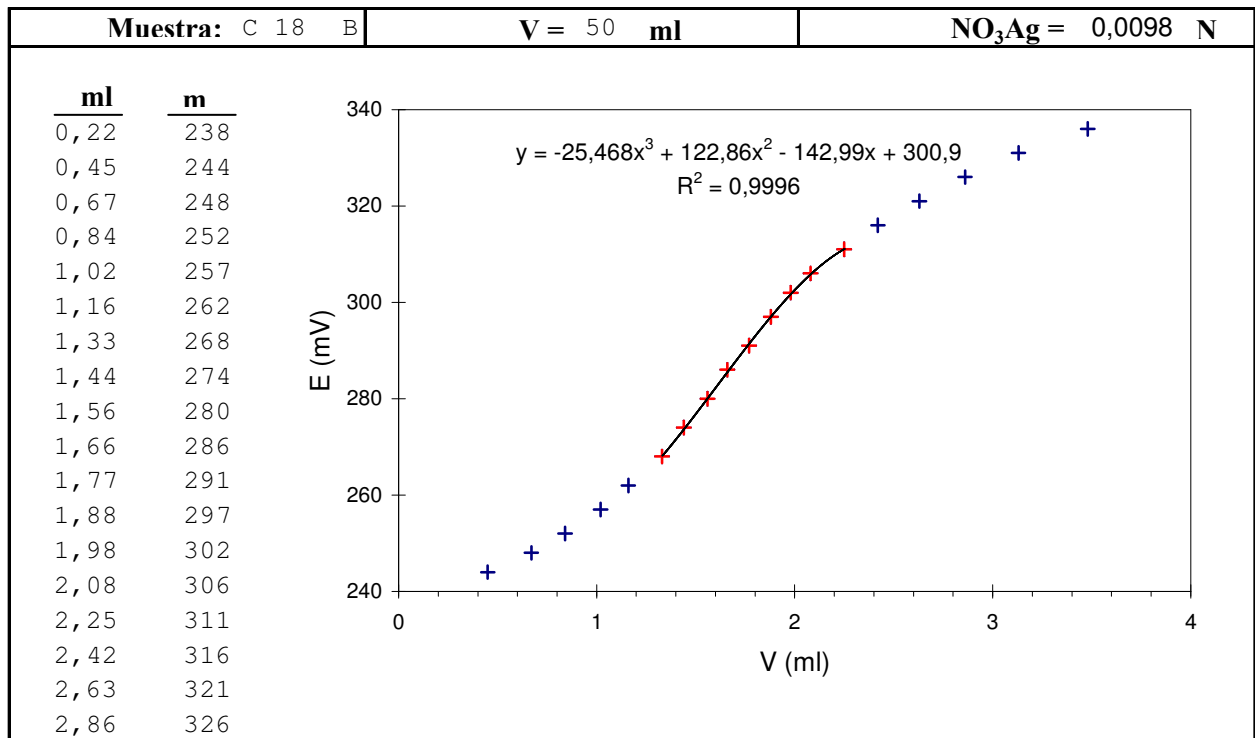
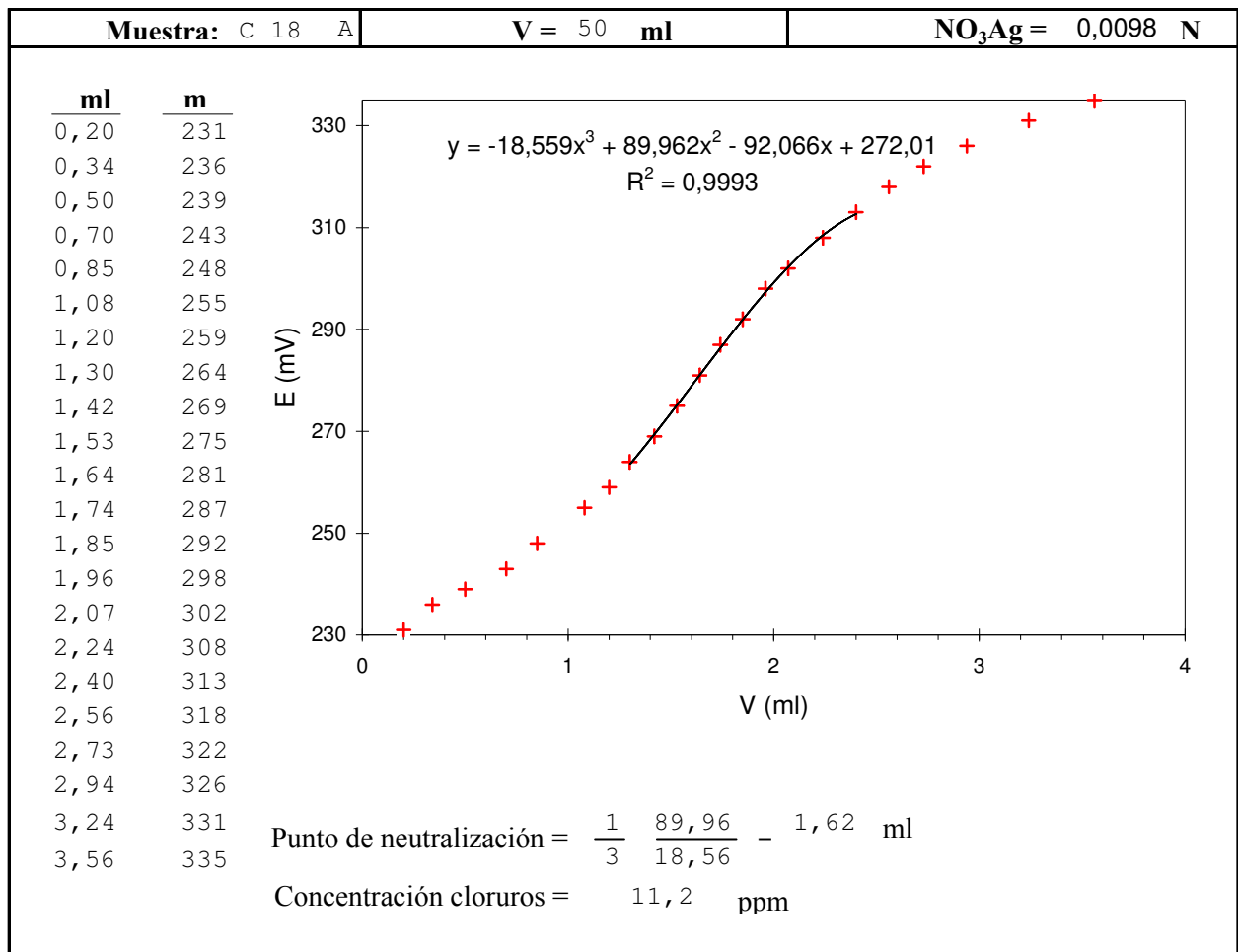


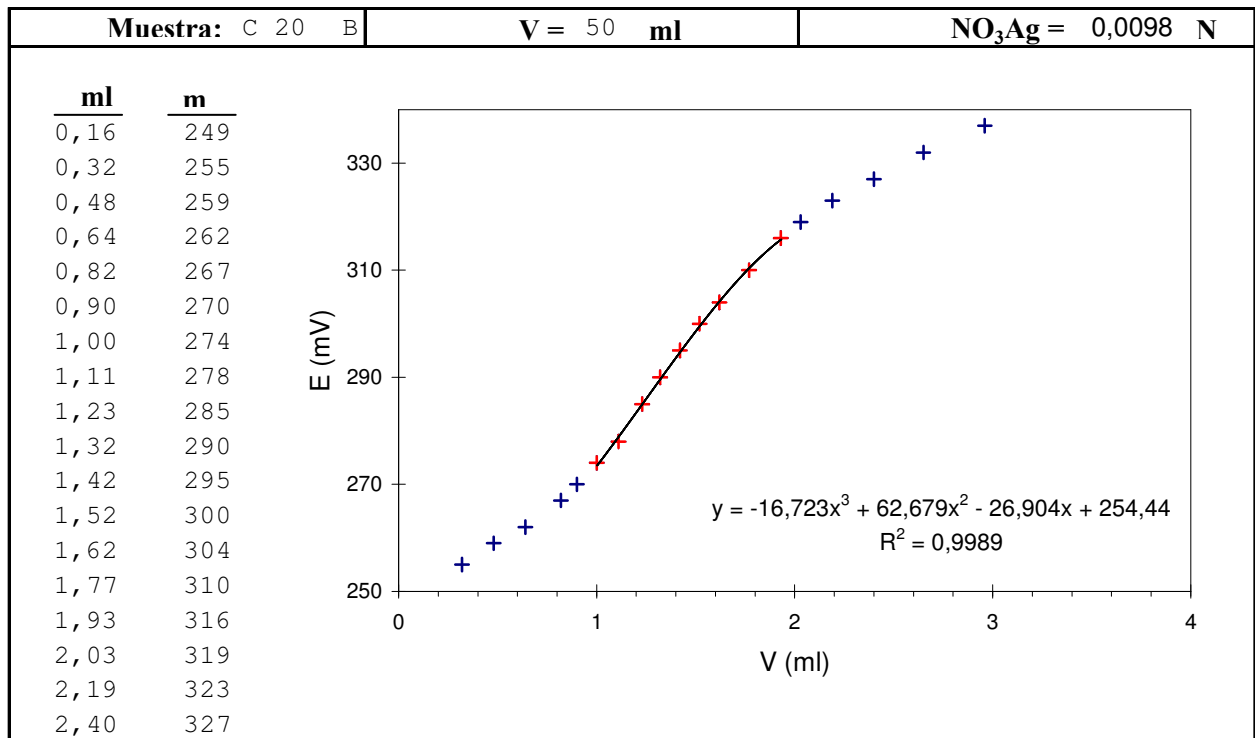
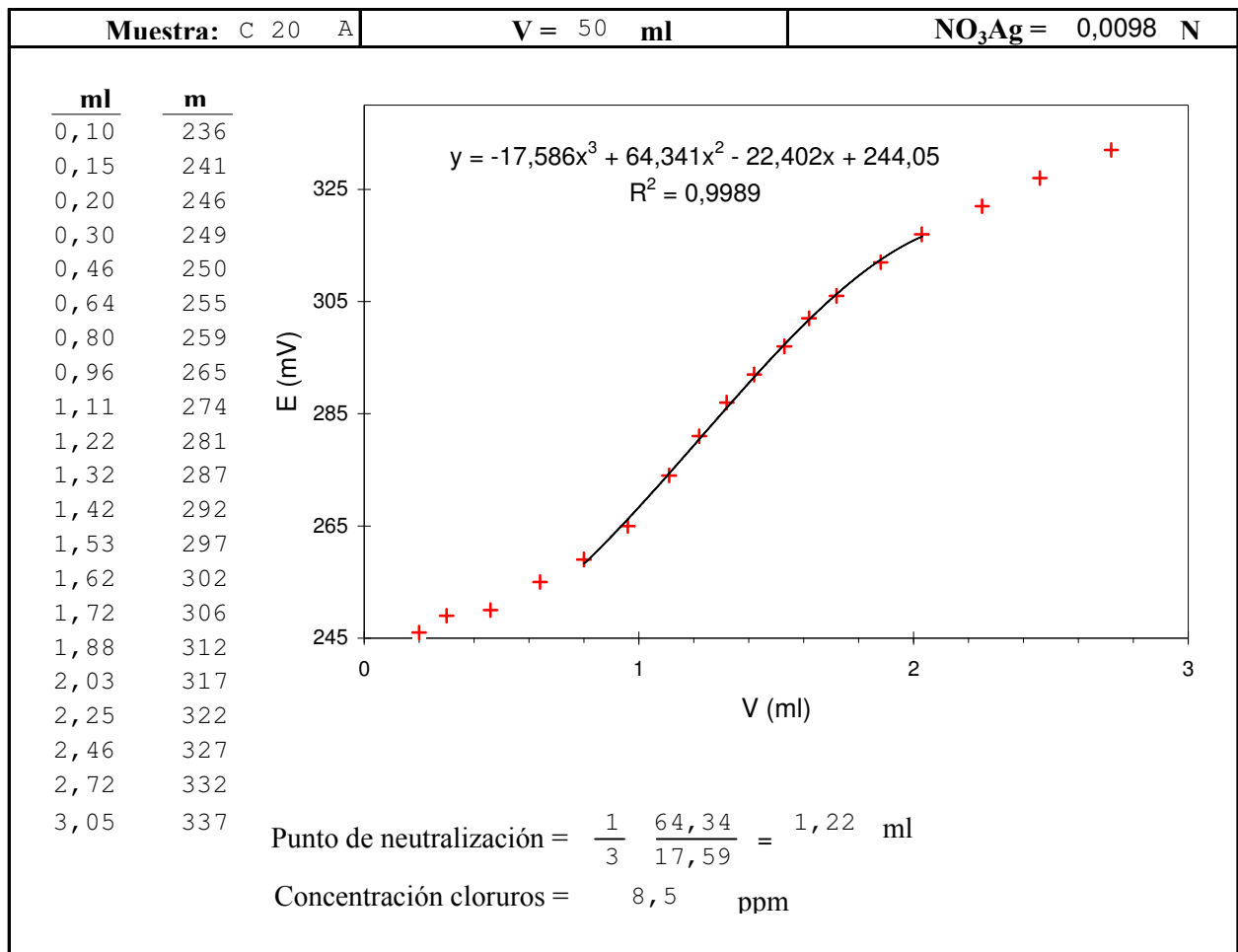


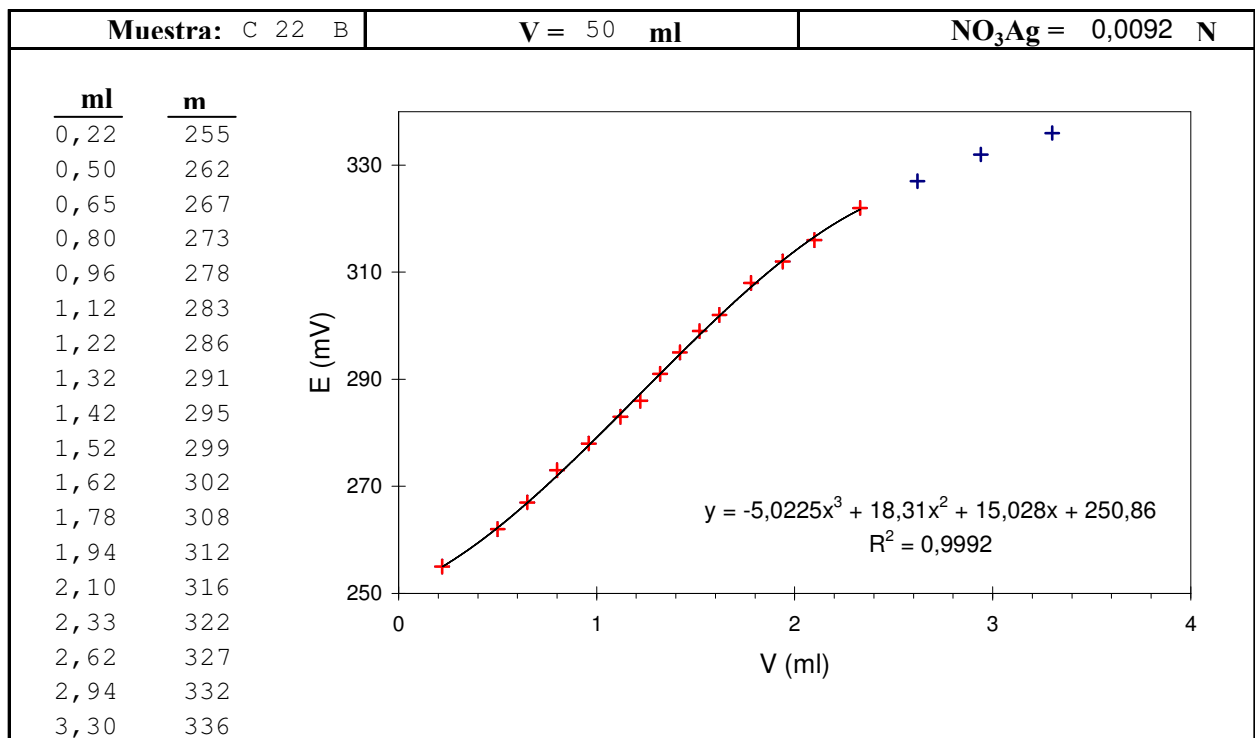
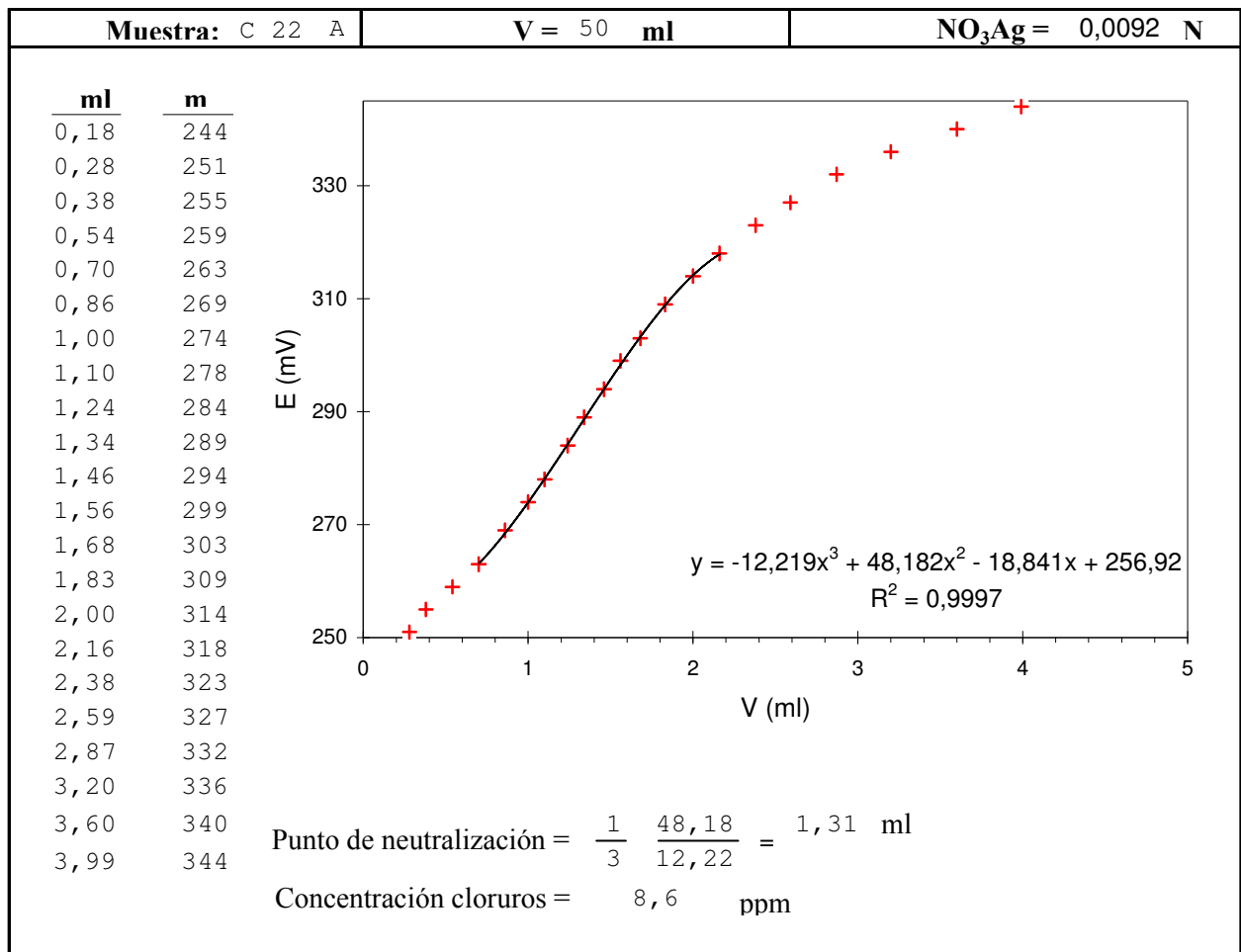


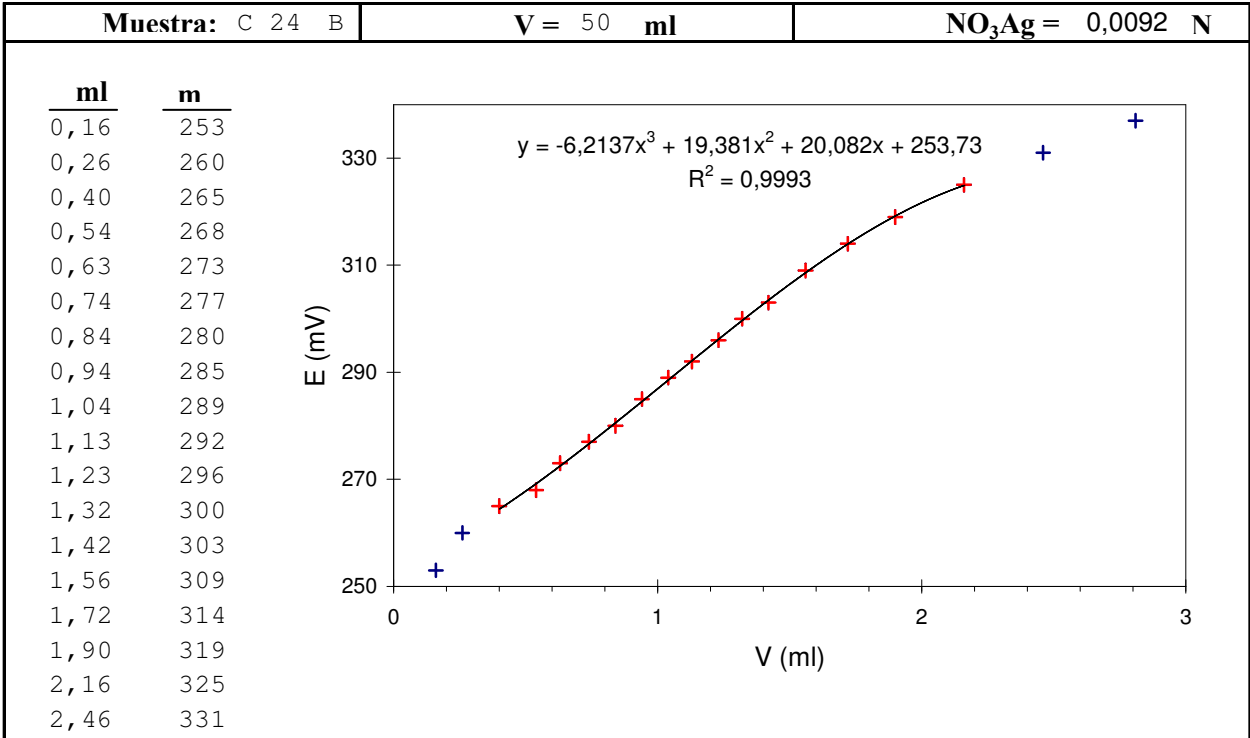
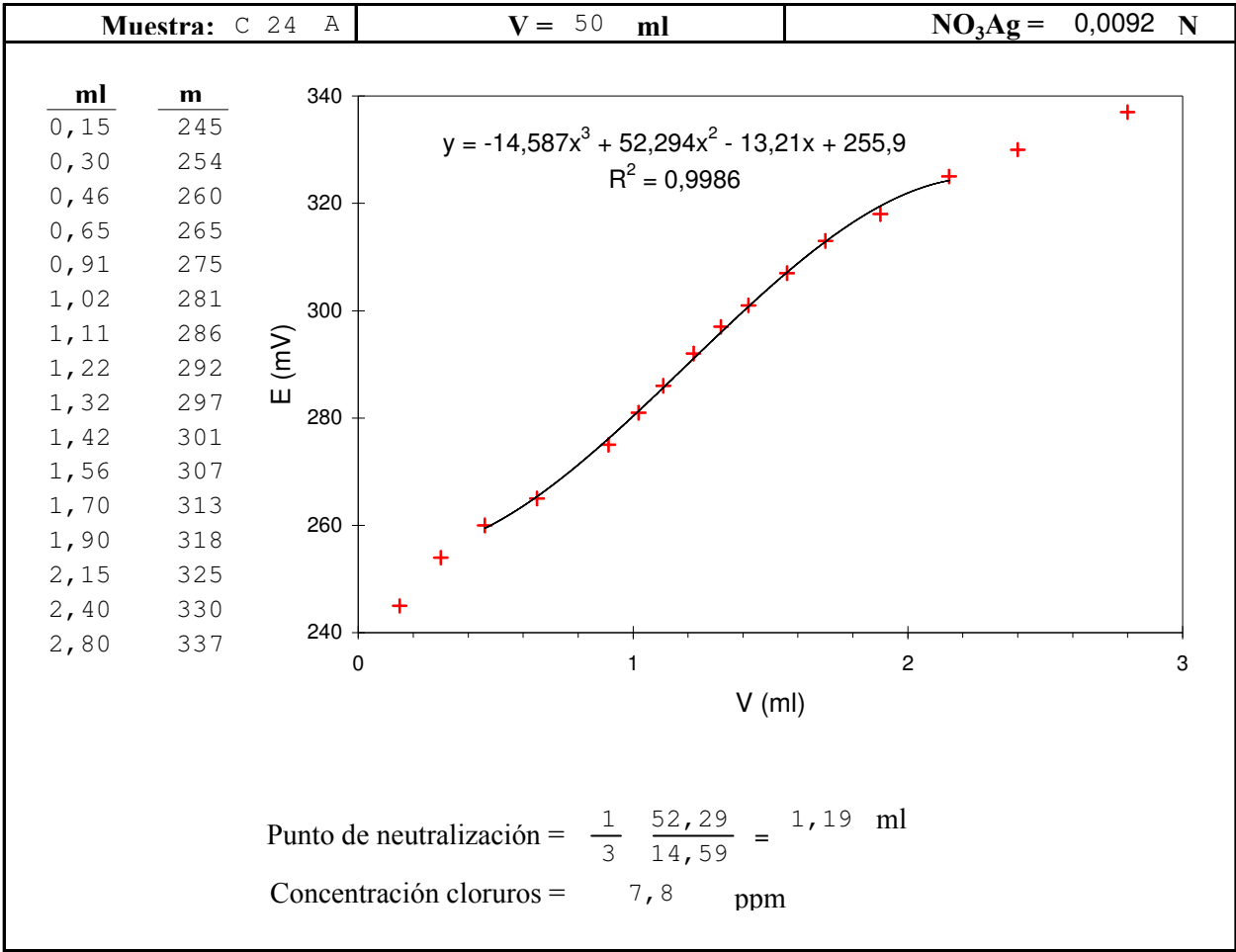




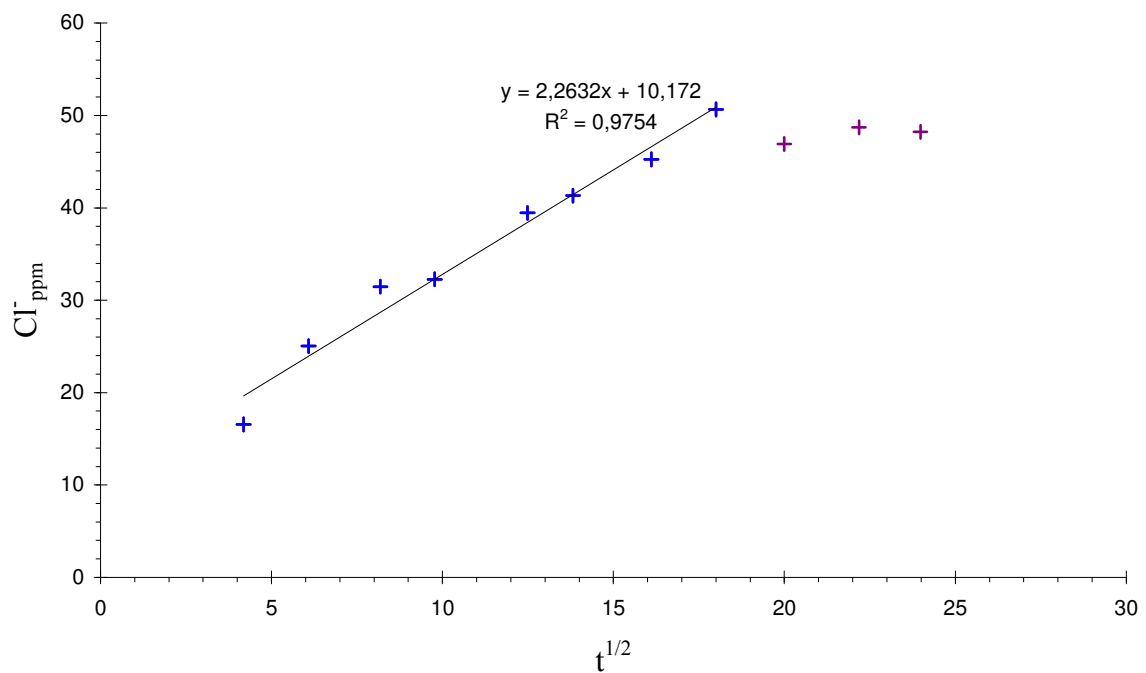




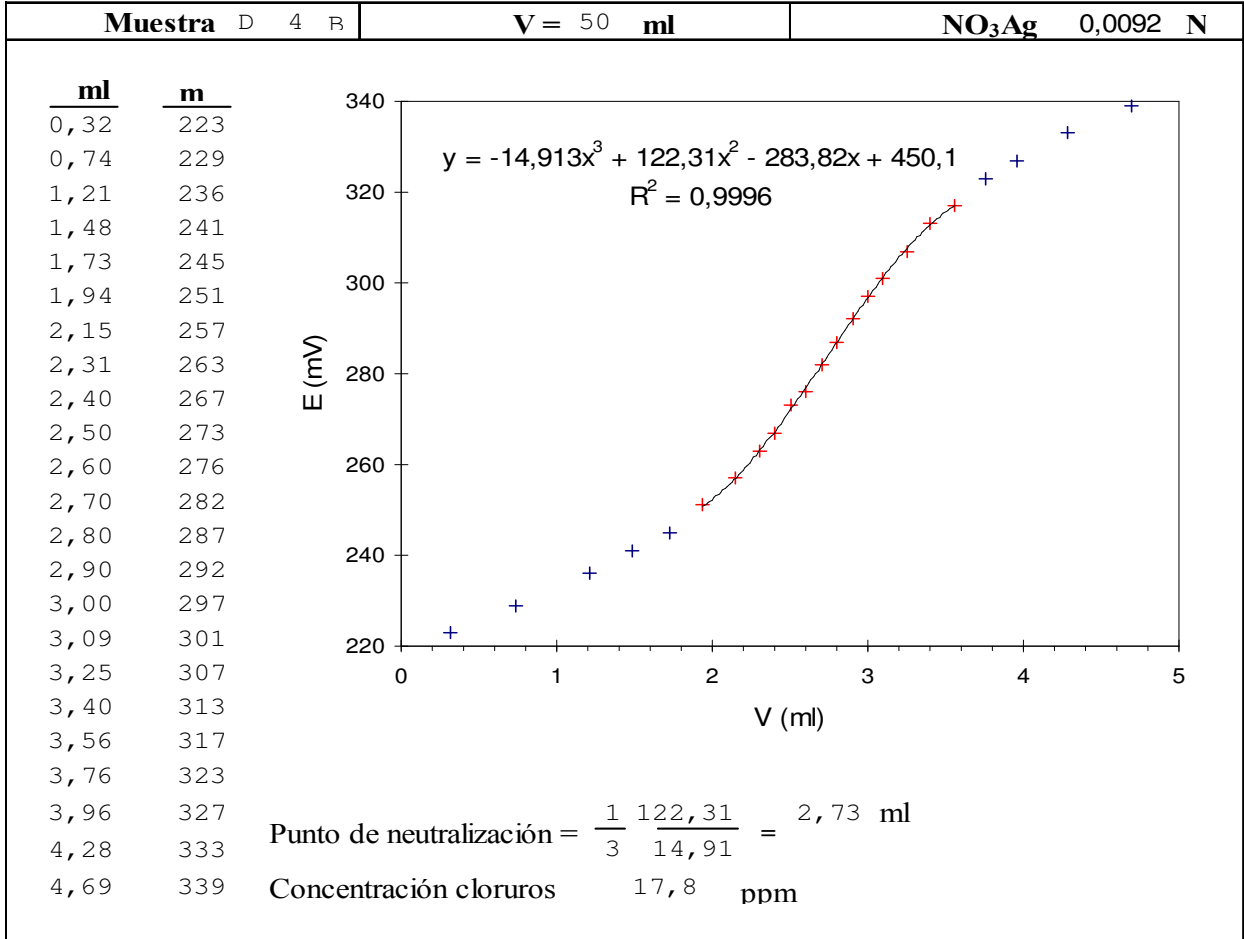
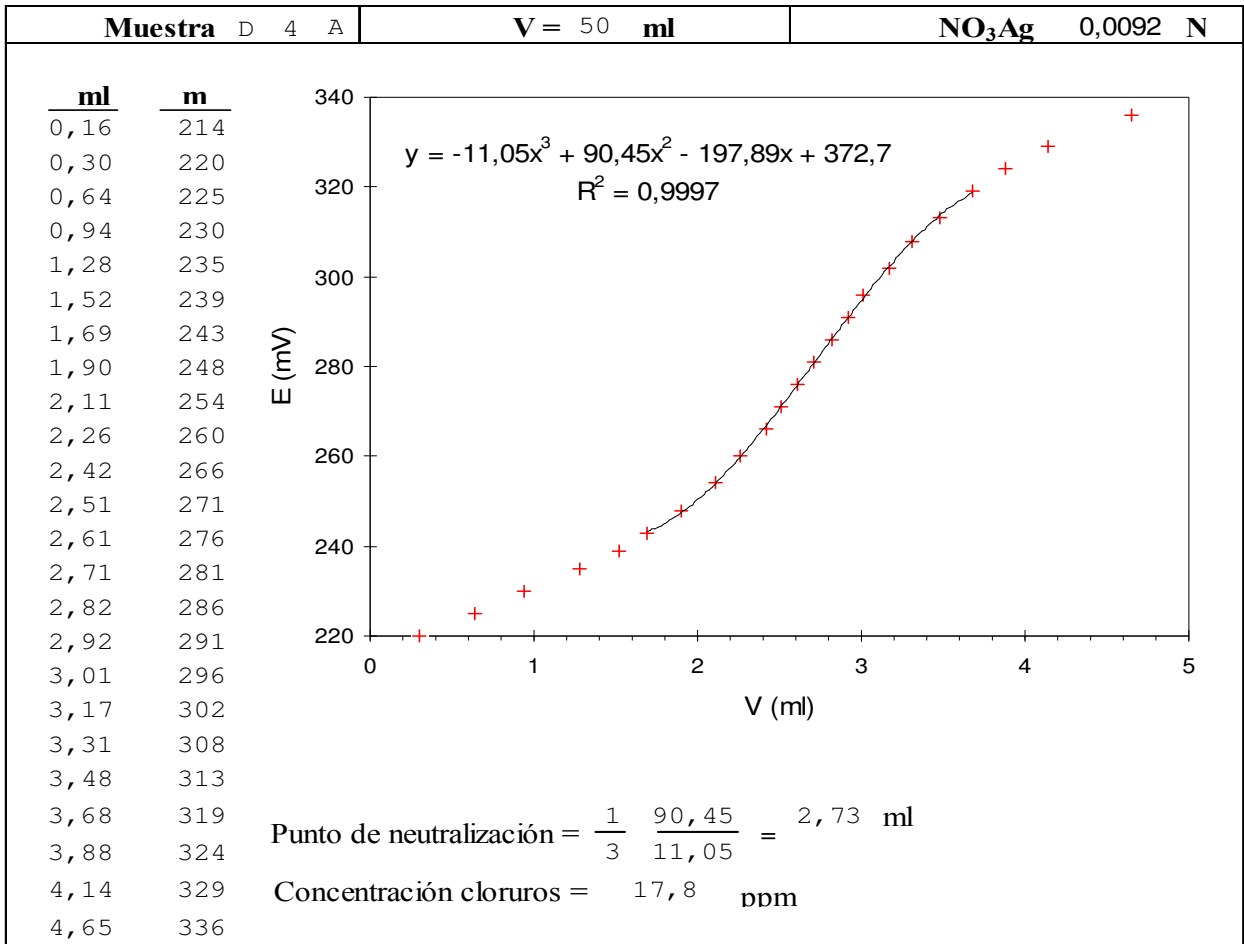


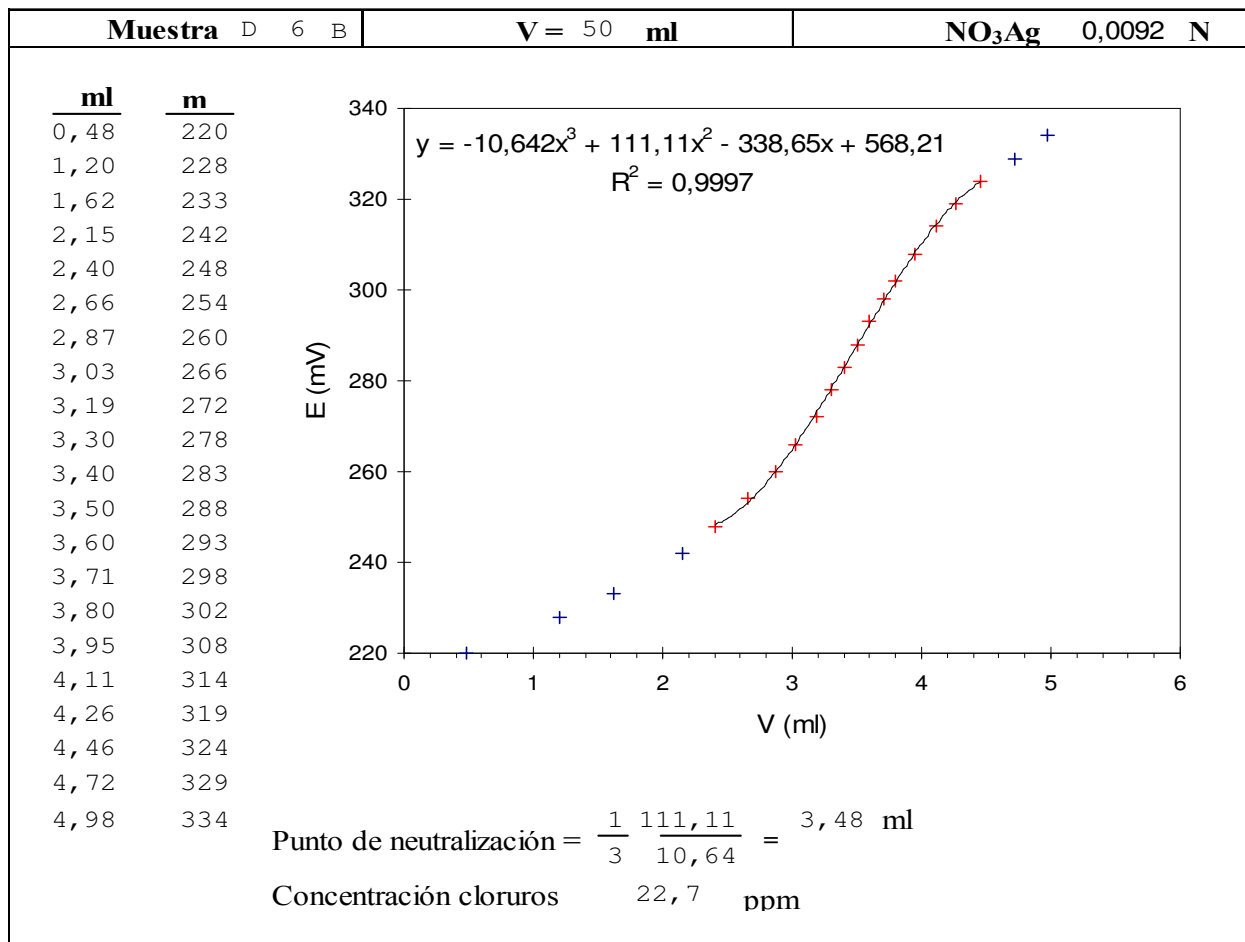
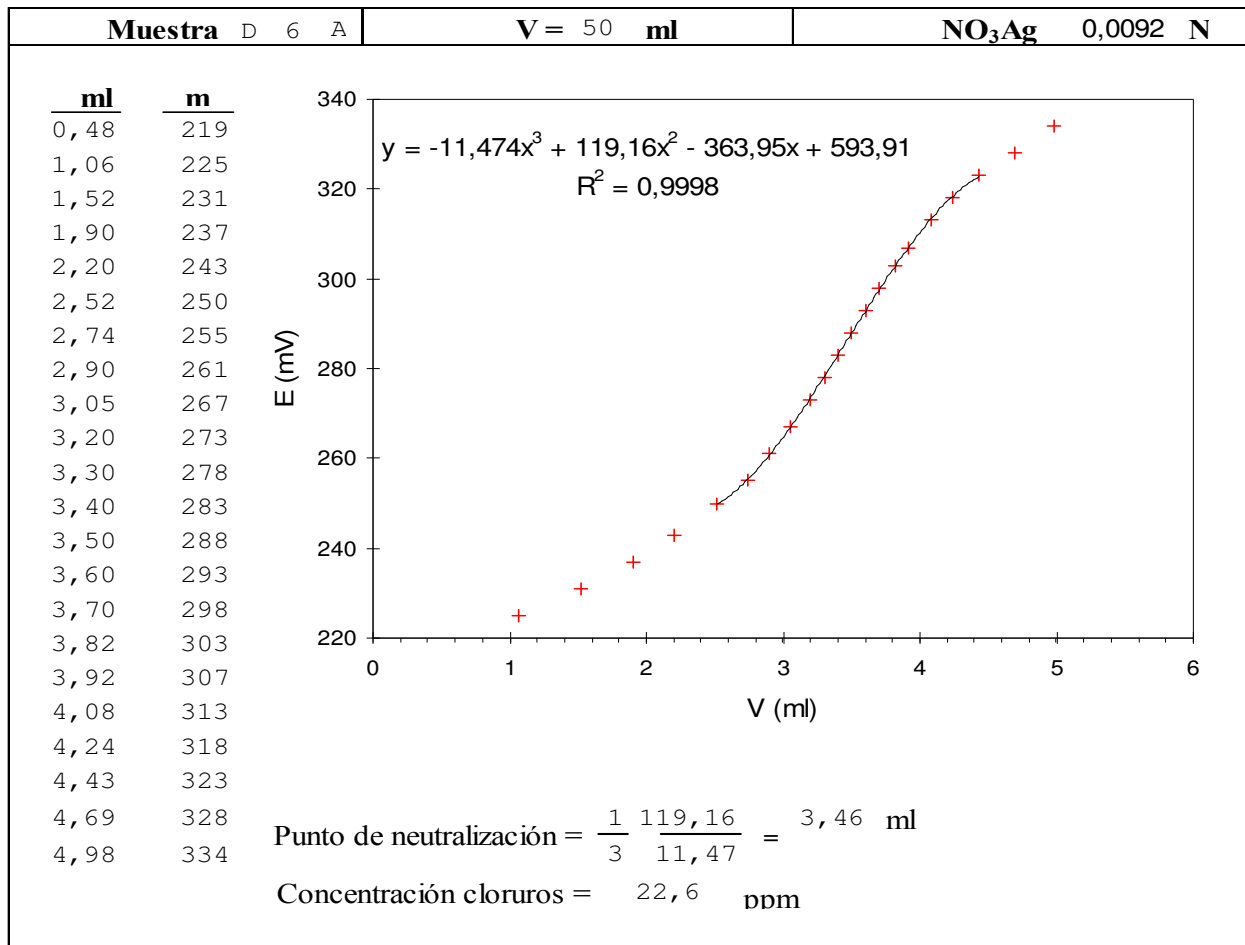


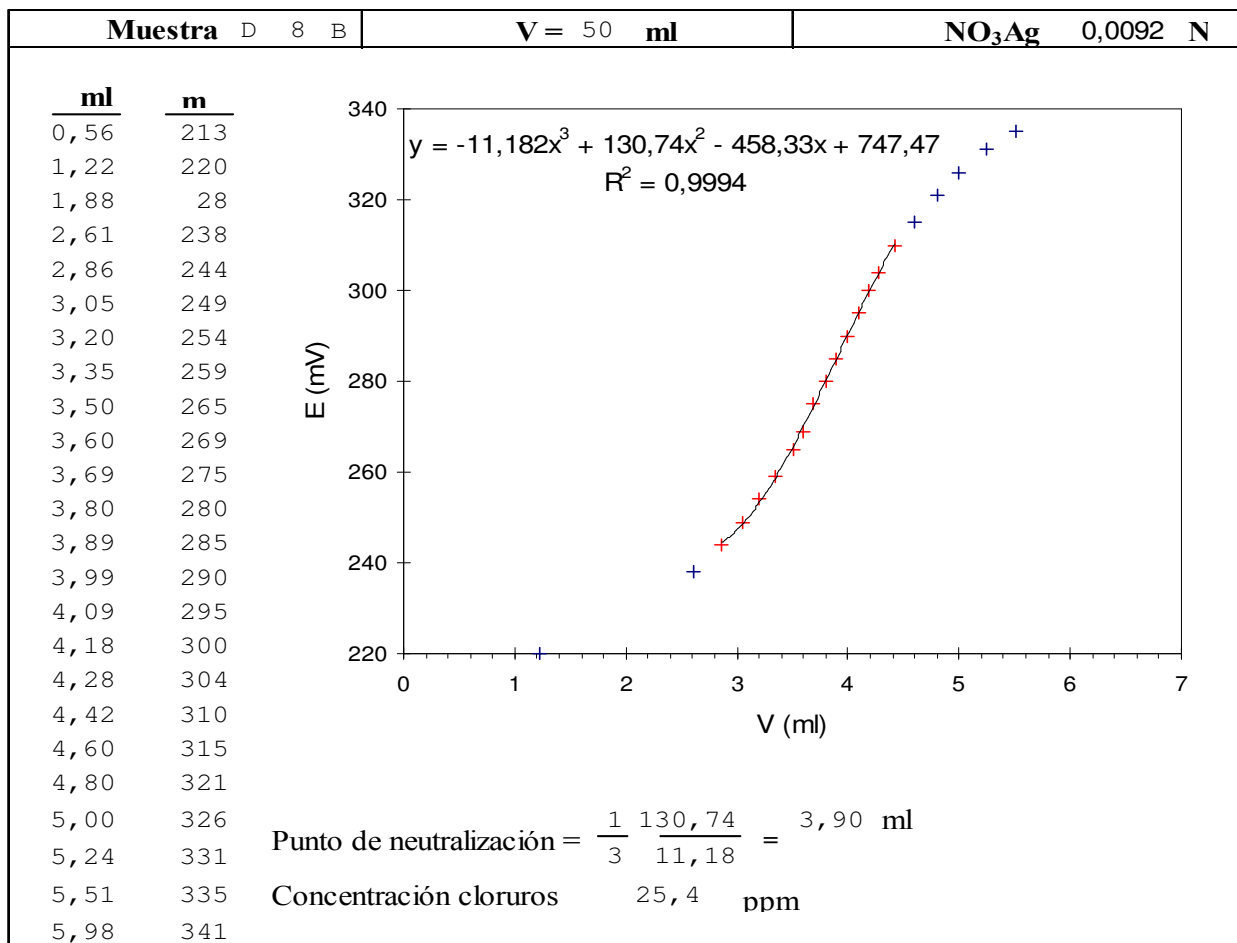
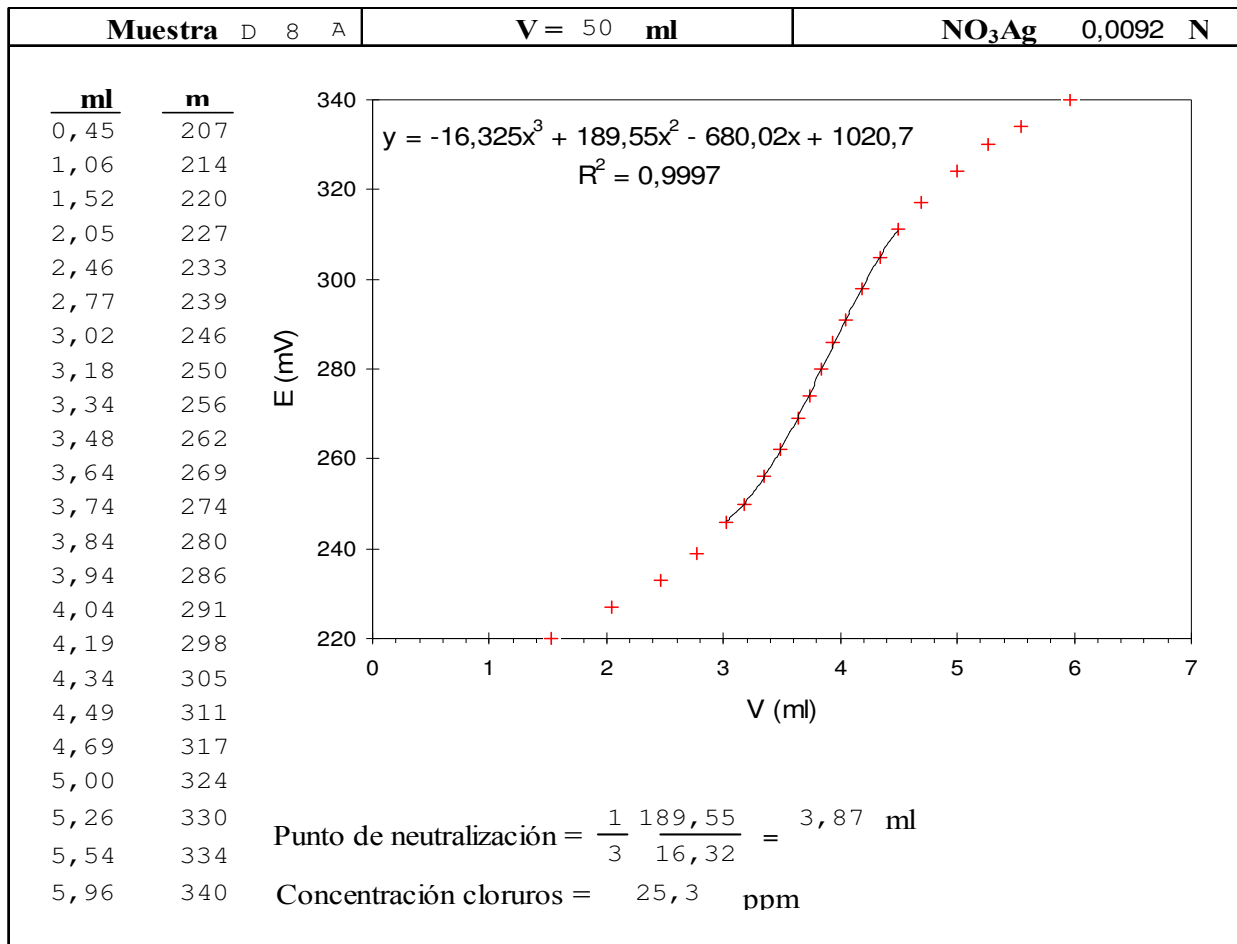
t (h)	ppm (mg/l)	mg/800 (mg)	100ml (mg)	100+ml (mg)	Cl ⁻ (ppm)	t ^{1/2} (h ^{1/2})	Cl ⁻ ppm (ppm)
17,5	6,0	4,8	0,60	0,60	5,4	4,2	16,6
37	8,4	6,7	0,84	1,44	8,2	6,1	25,0
67	9,8	7,8	0,98	2,42	10,3	8,2	31,5
95,5	9,0	7,2	0,90	3,32	10,5	9,8	32,3
156	10,6	8,5	1,06	4,38	12,9	12,5	39,4
191	10,1	8,1	1,01	5,39	13,5	13,8	41,3
259,5	10,4	8,3	1,04	6,43	14,8	16,1	45,2
324	11,2	9,0	1,12	7,55	16,5	18,0	50,6
400	8,6	6,9	0,86	8,41	15,3	20,0	46,9
492	8,3	6,6	0,83	9,24	15,9	22,2	48,7
575	7,2	5,8	0,72	9,96	15,7	24,0	48,2

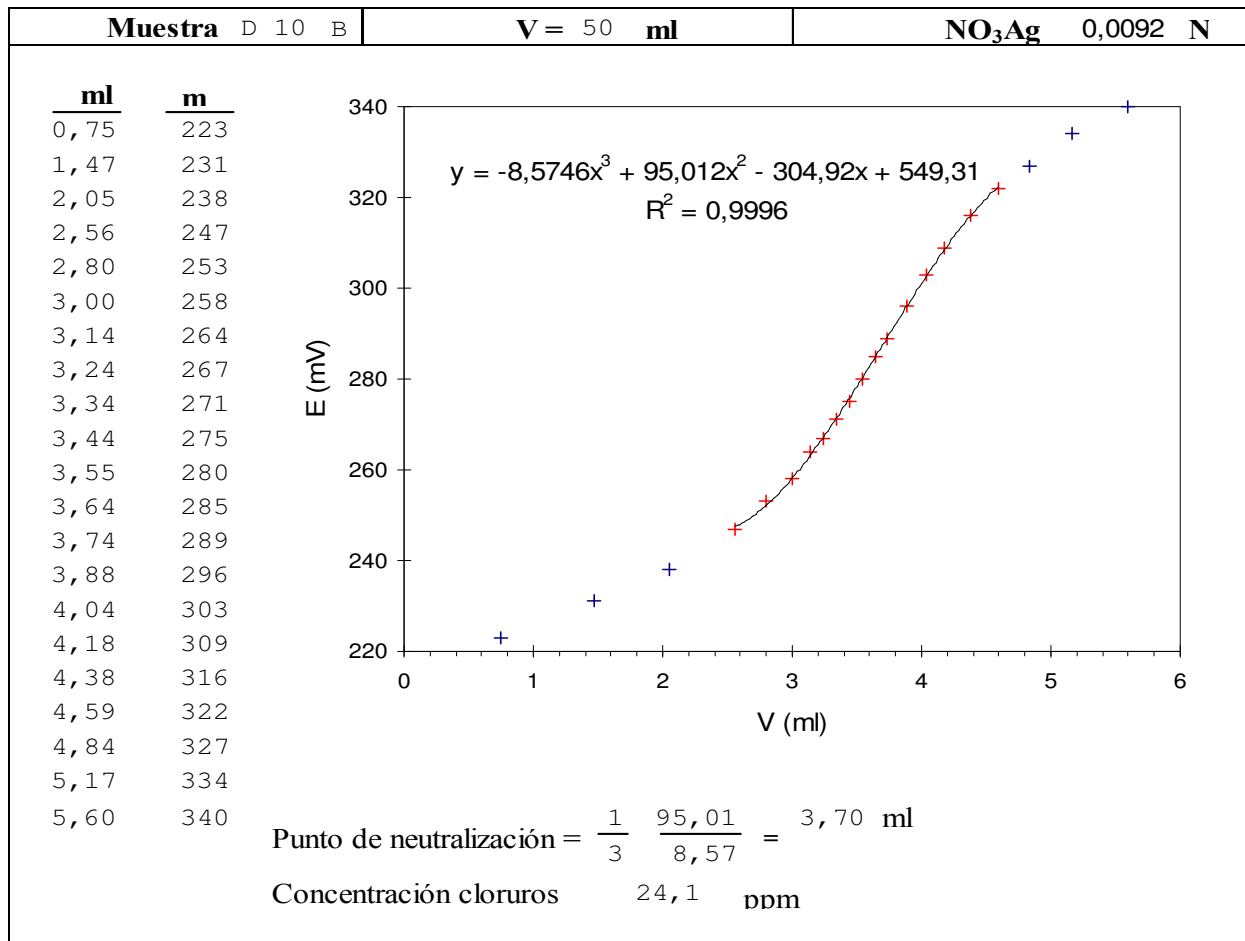
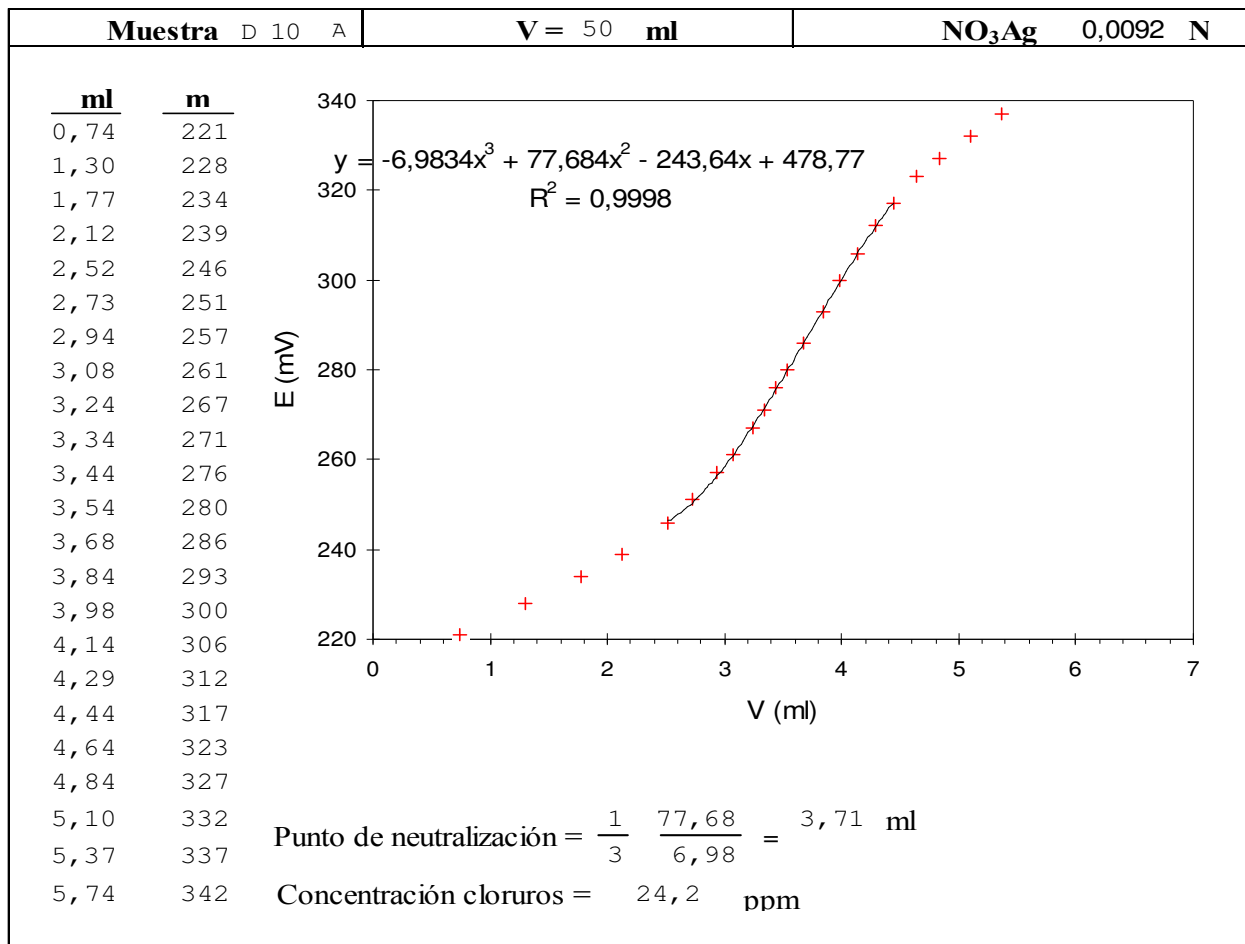


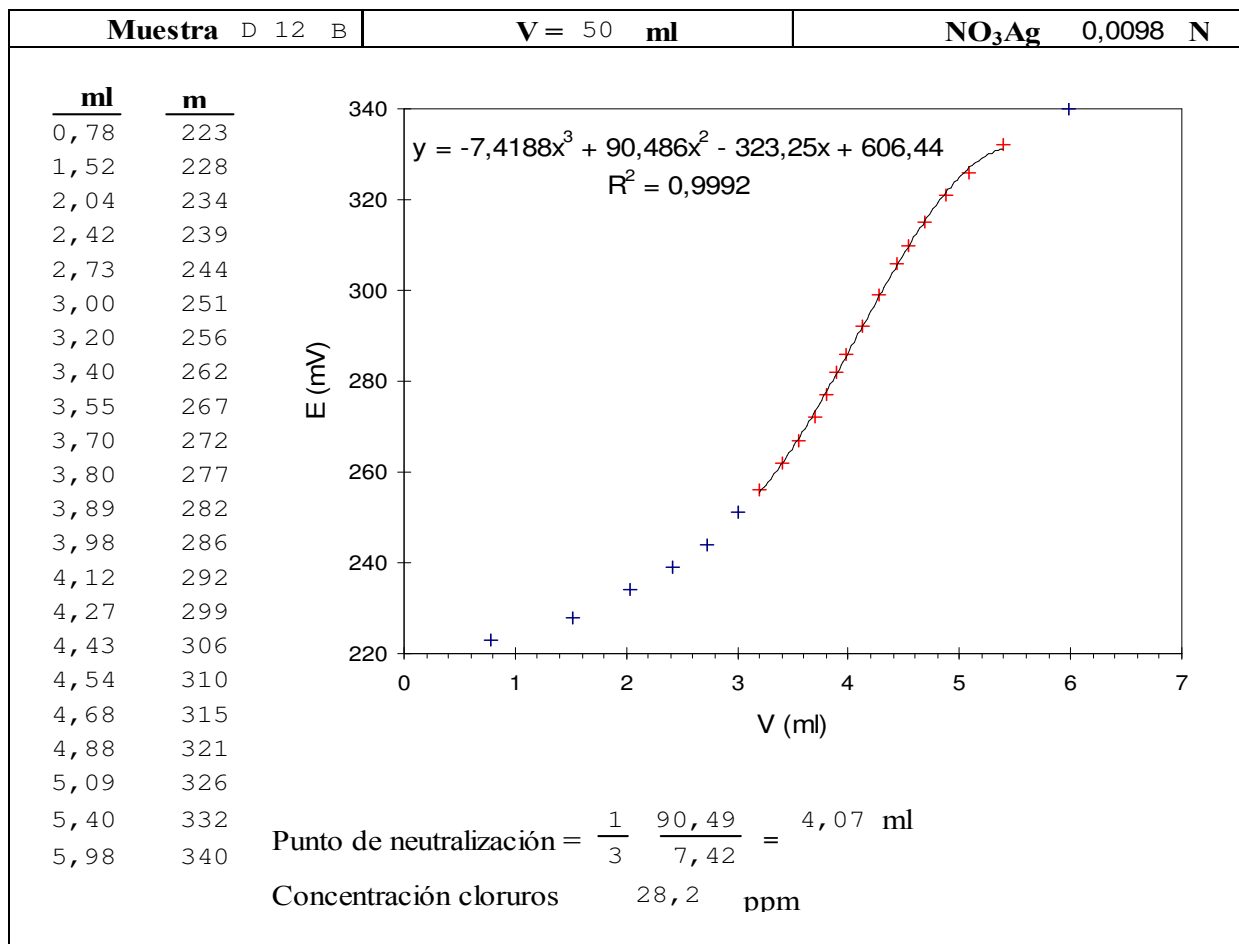
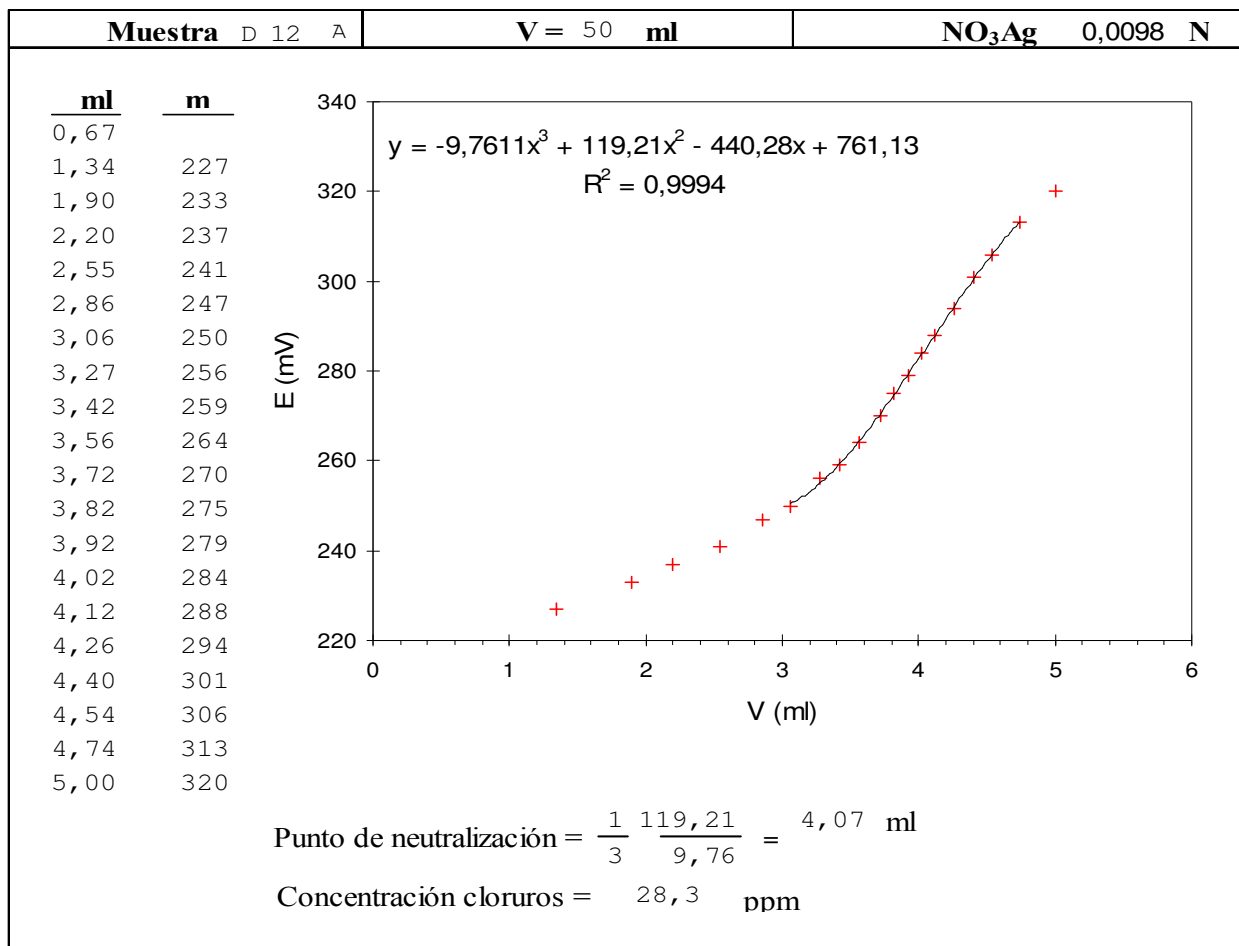
DATOS DE LA PIEZA D (850)

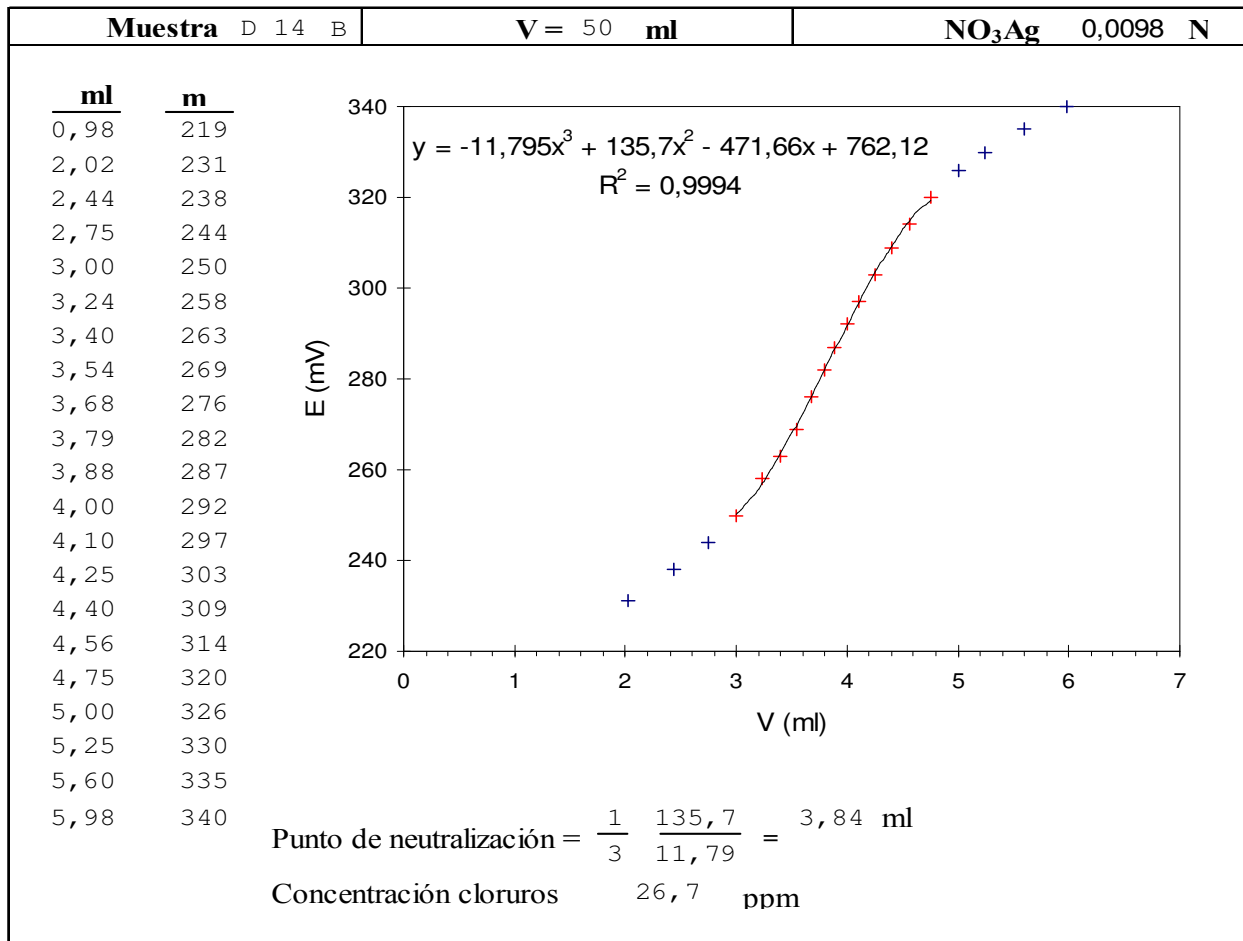
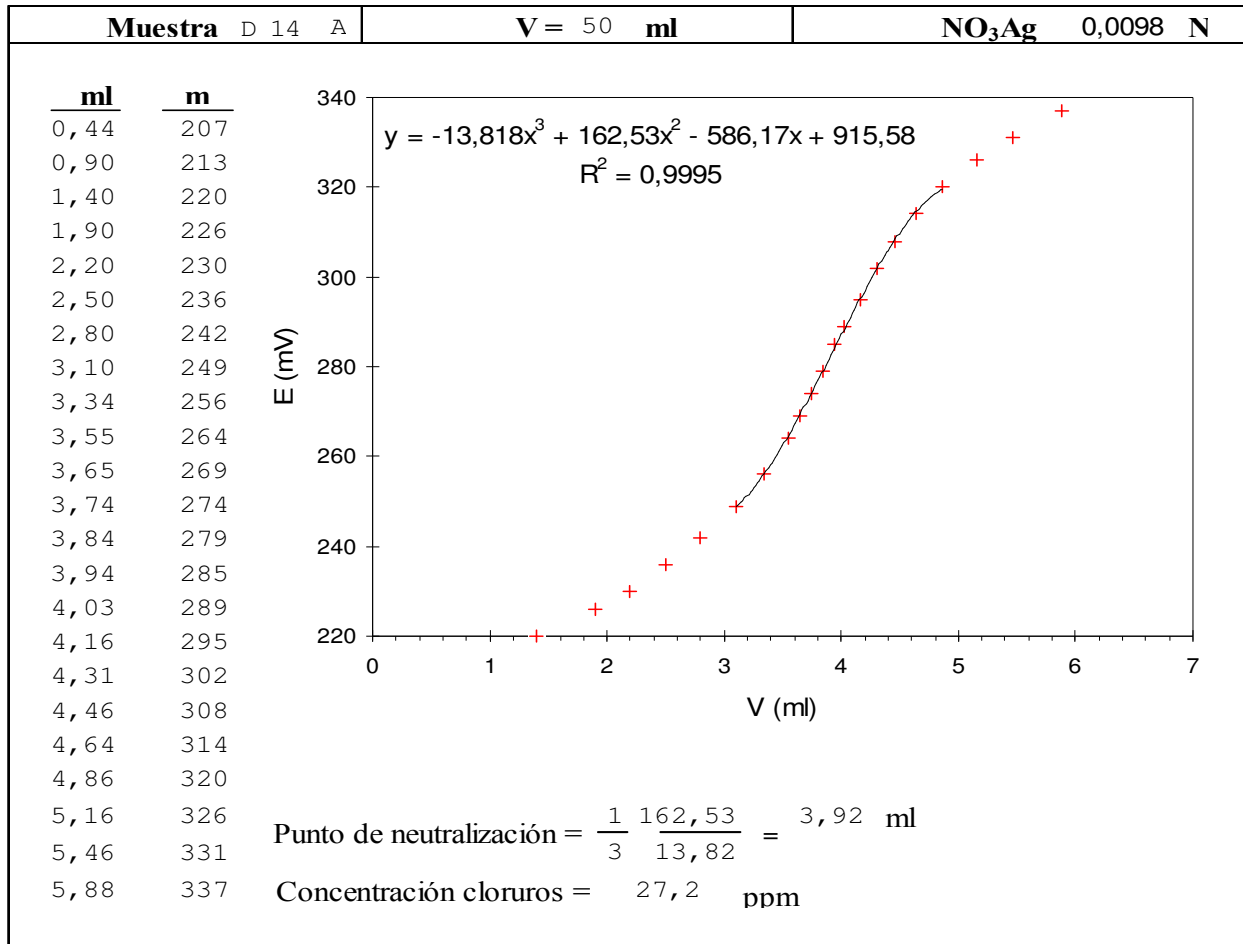


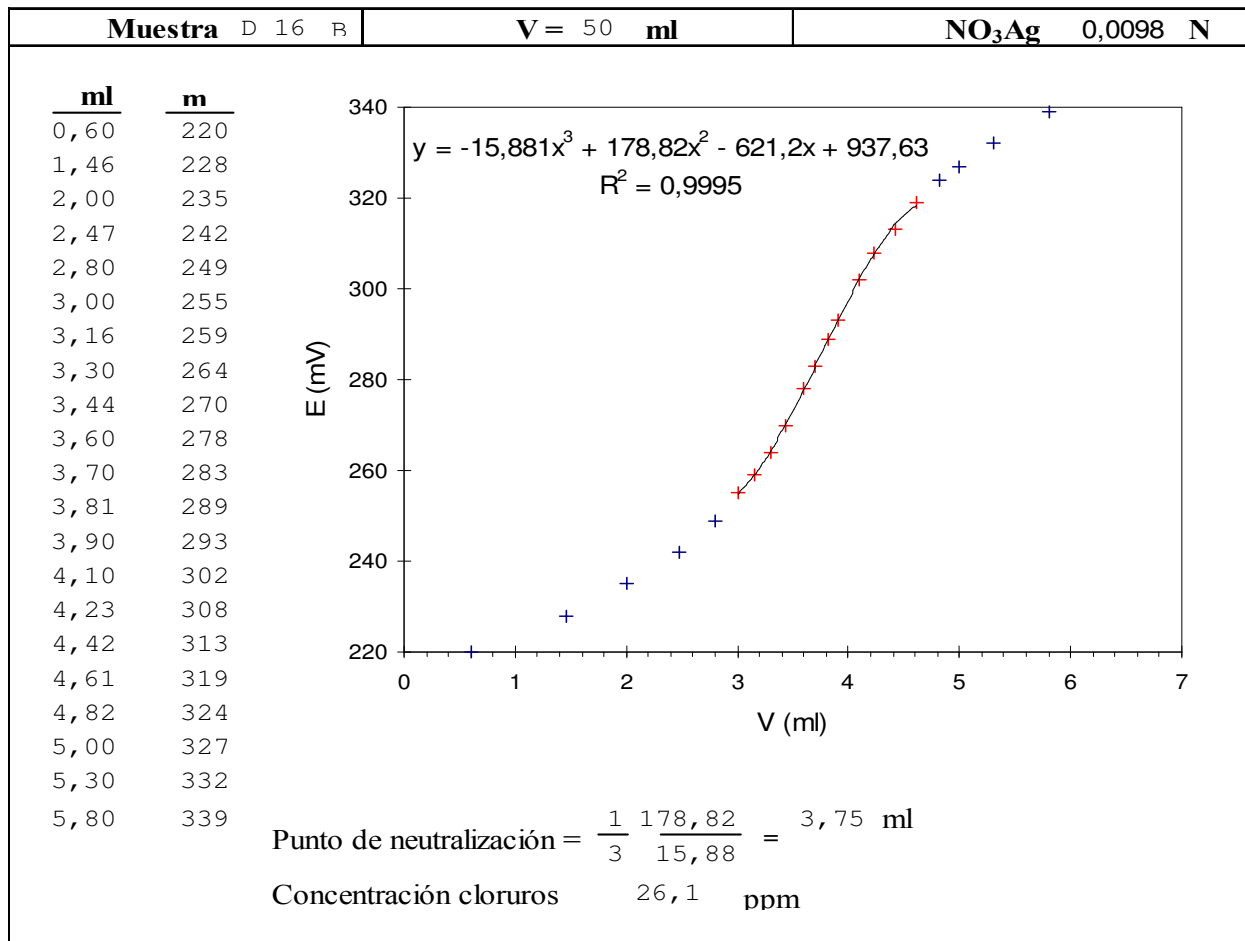
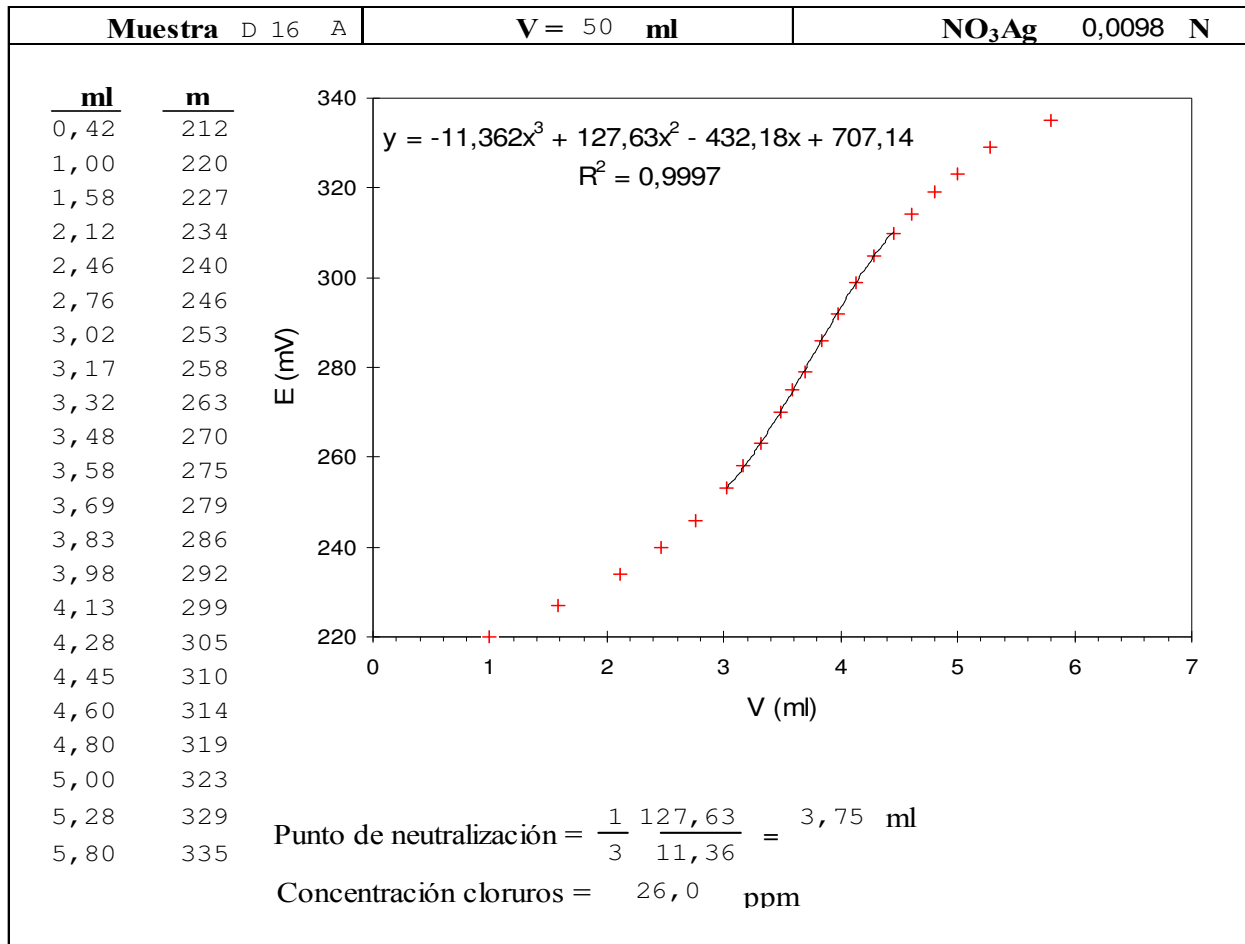


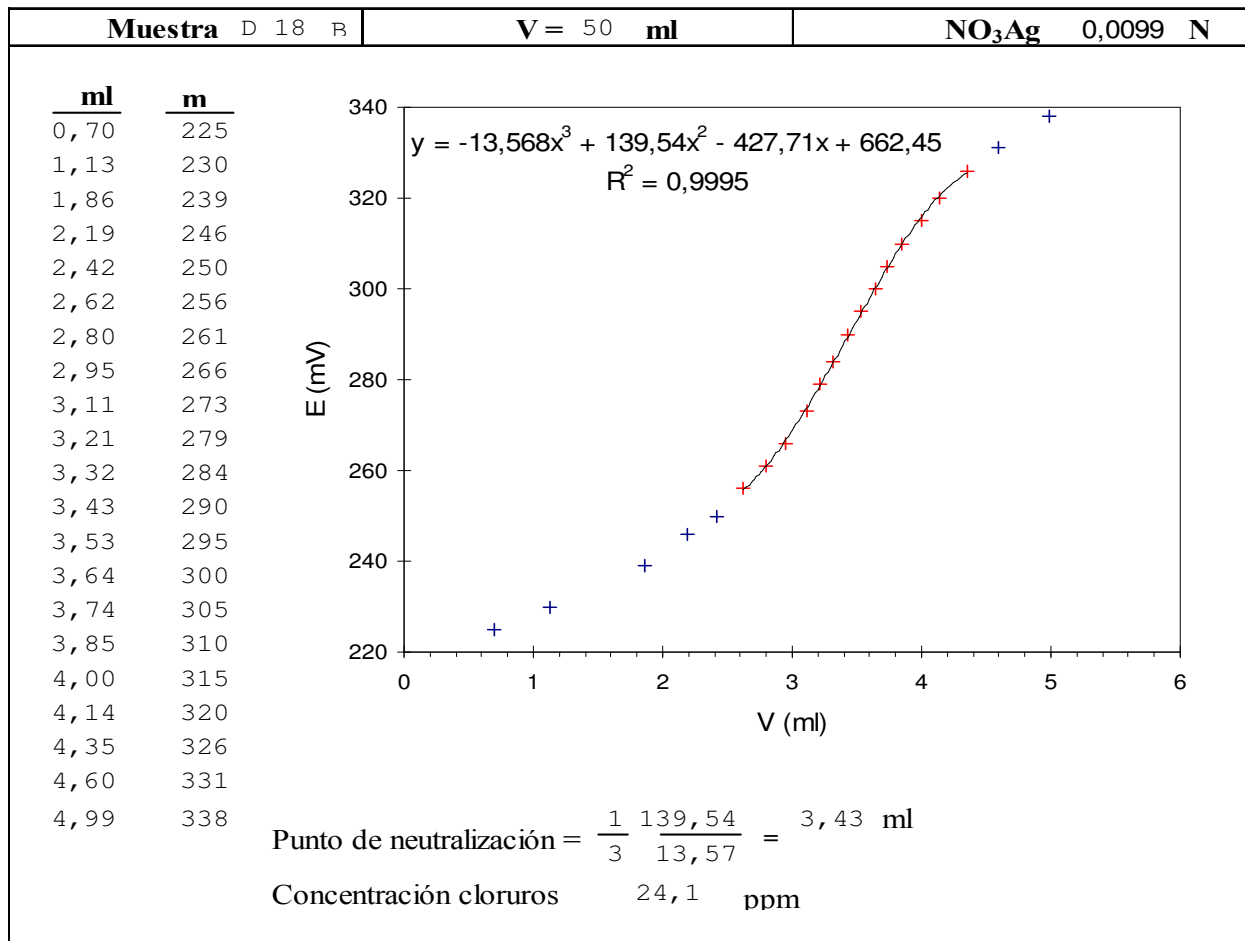
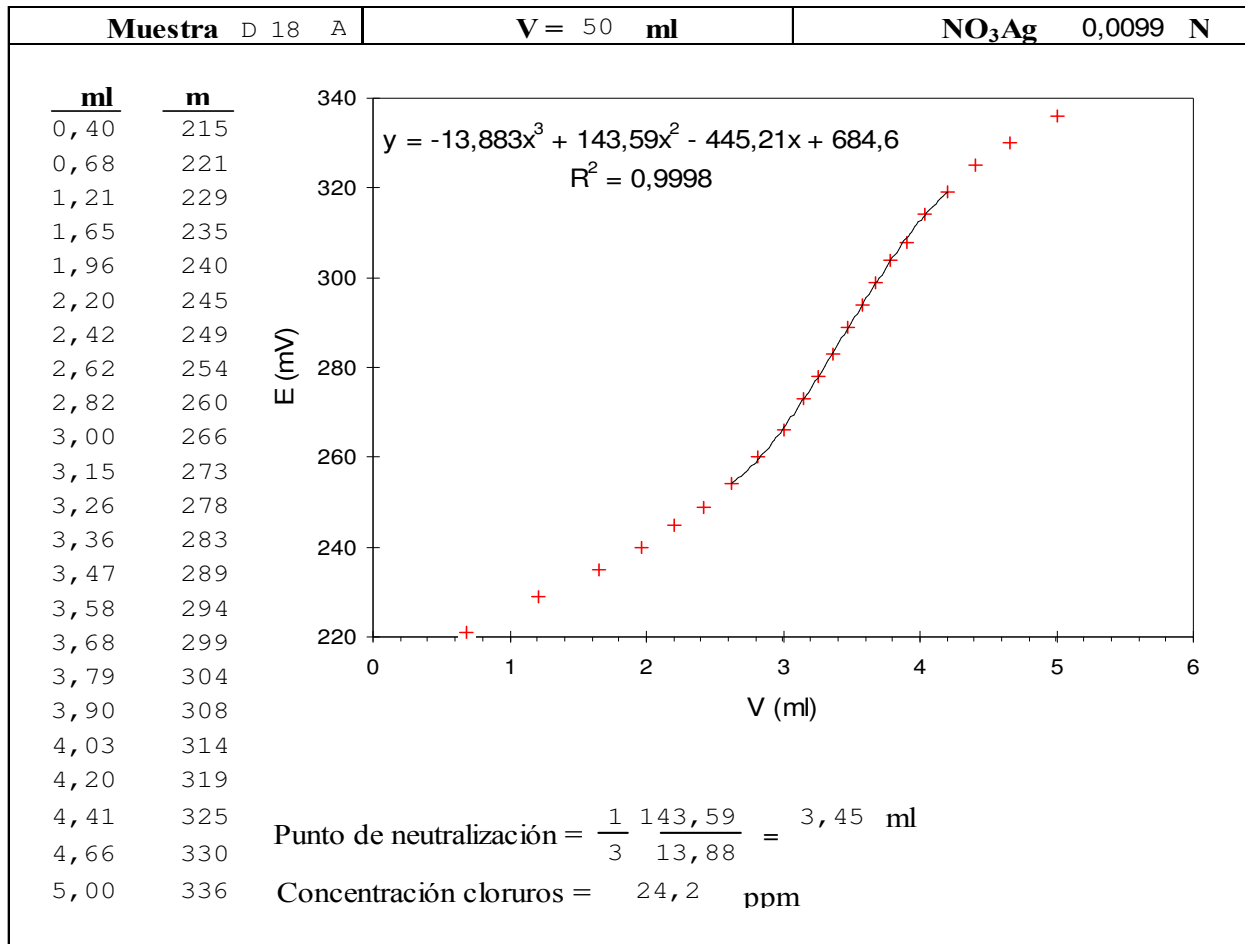


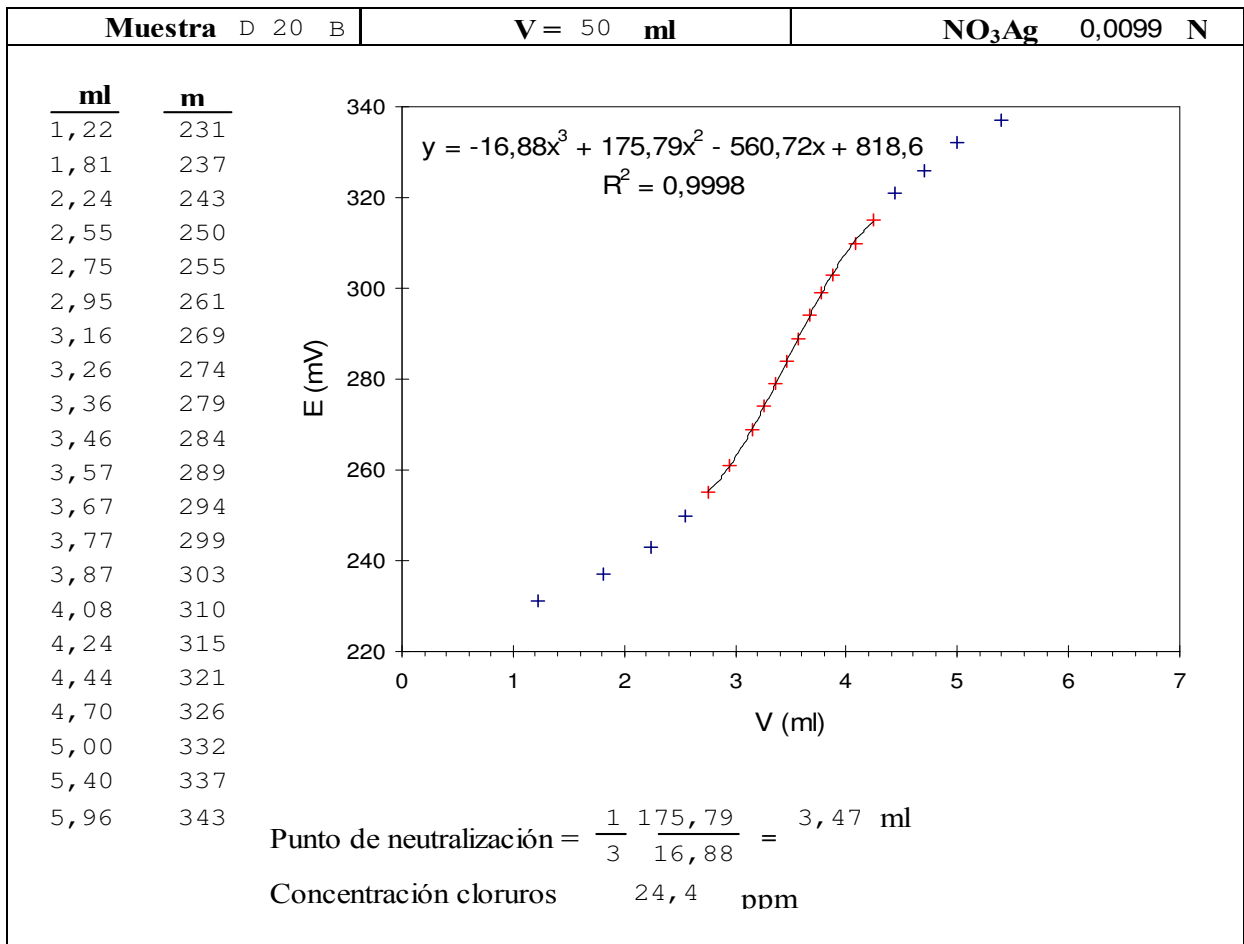
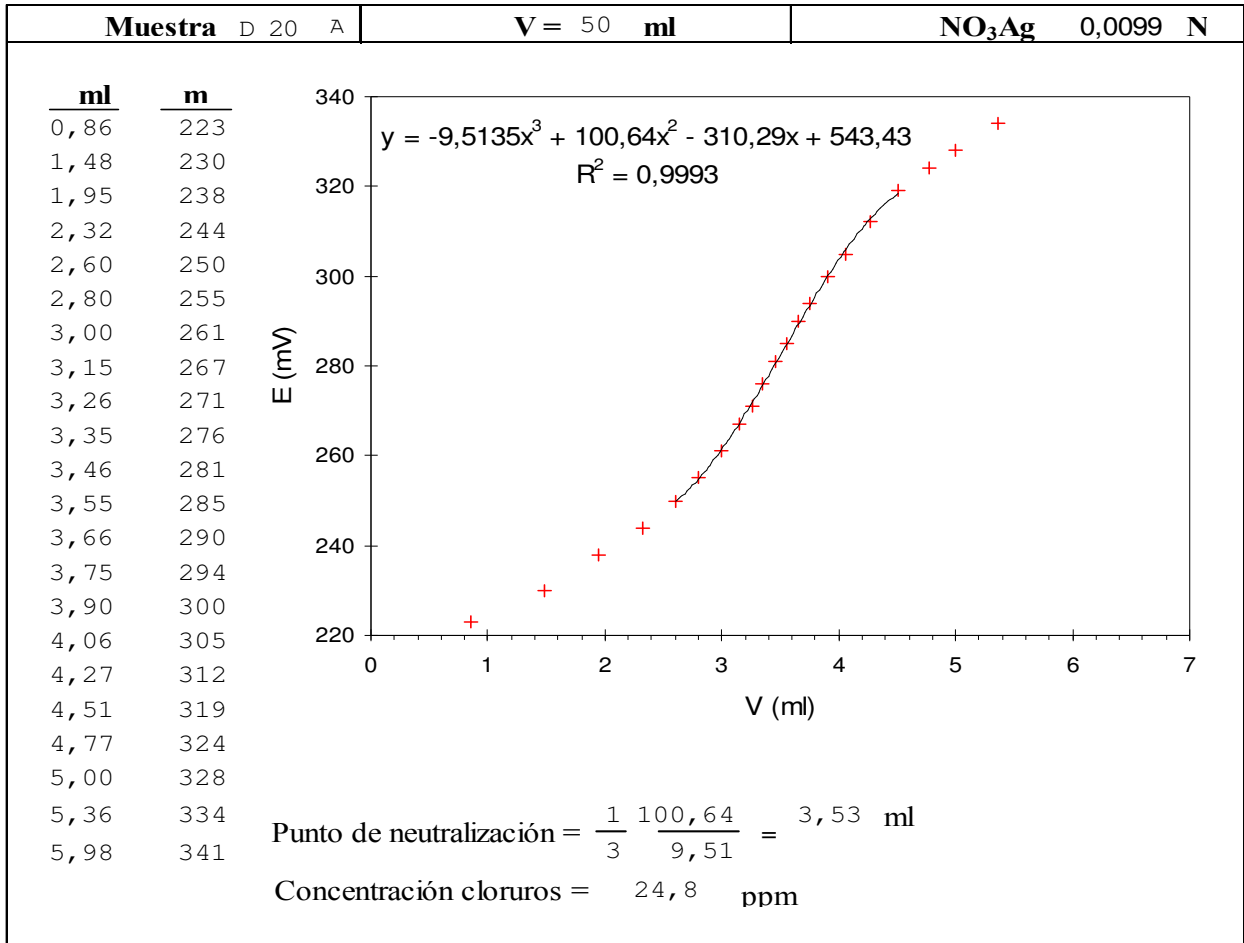


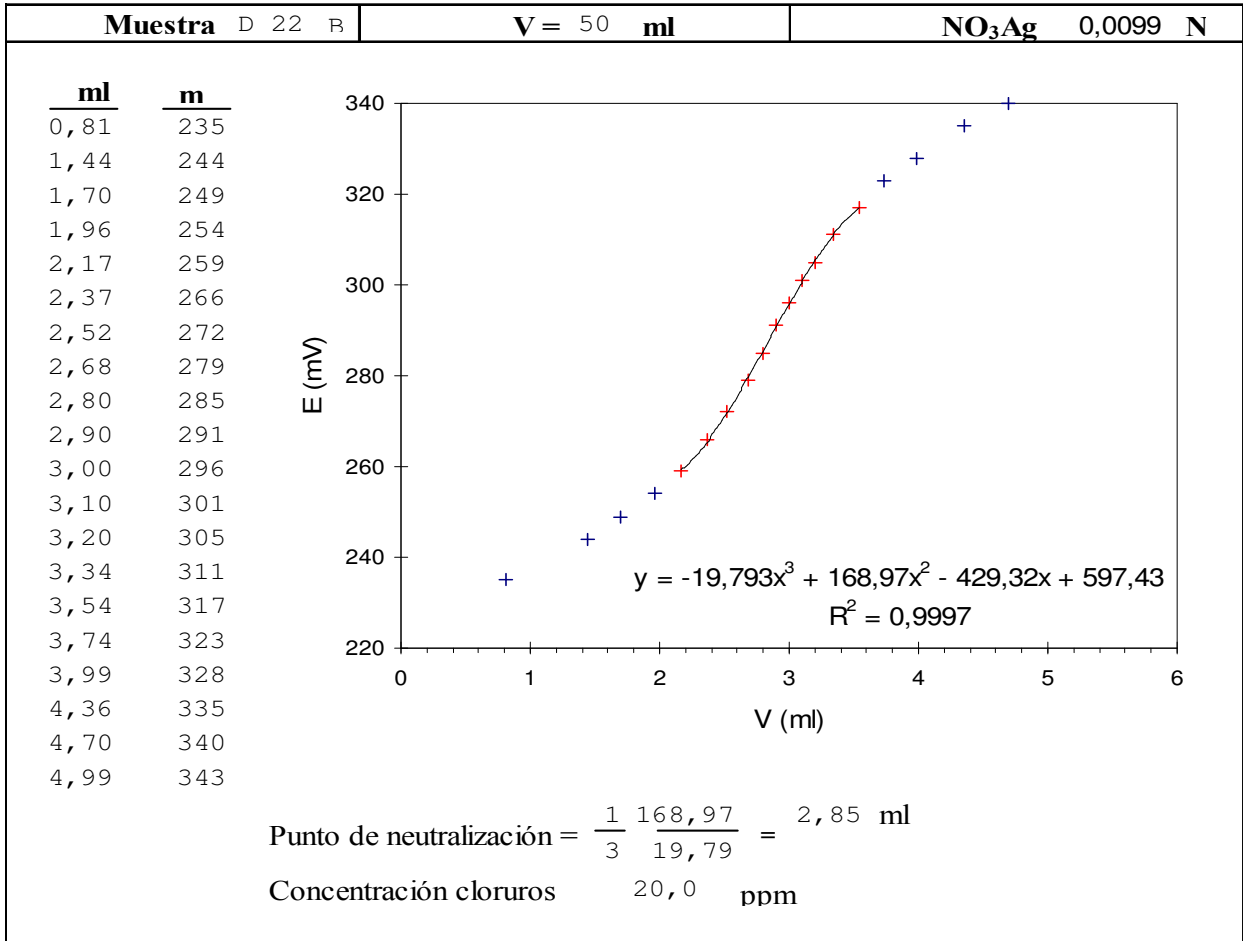
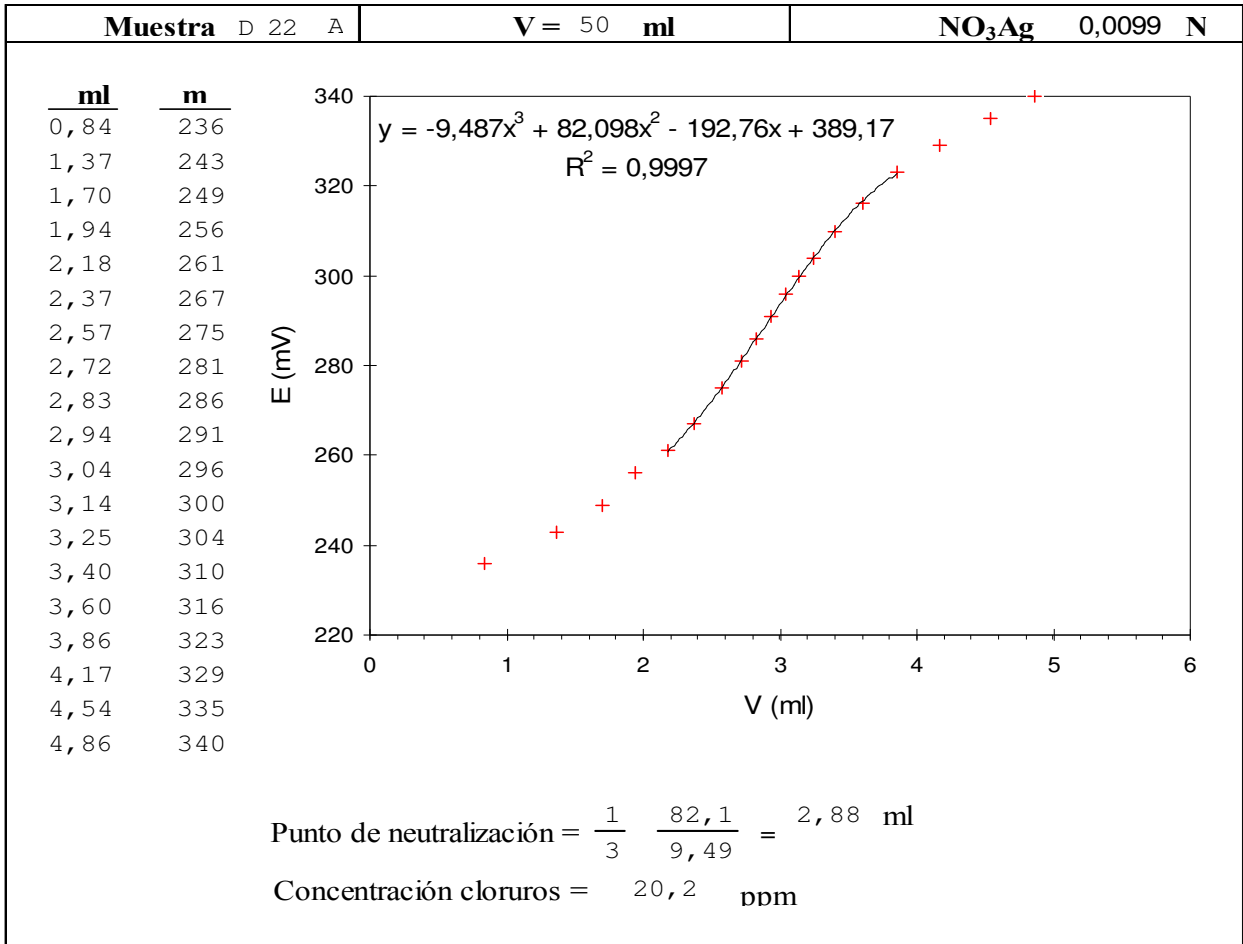


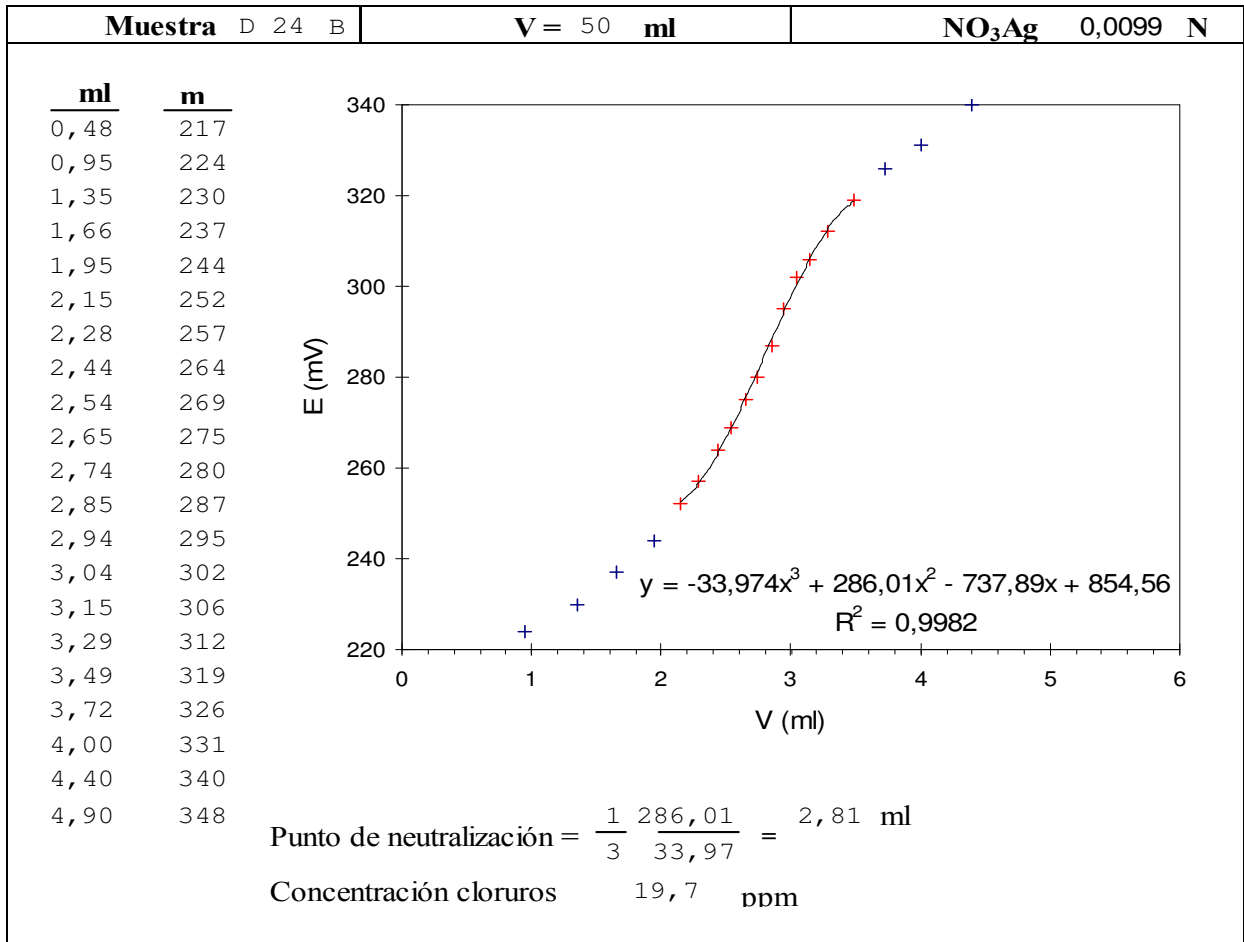
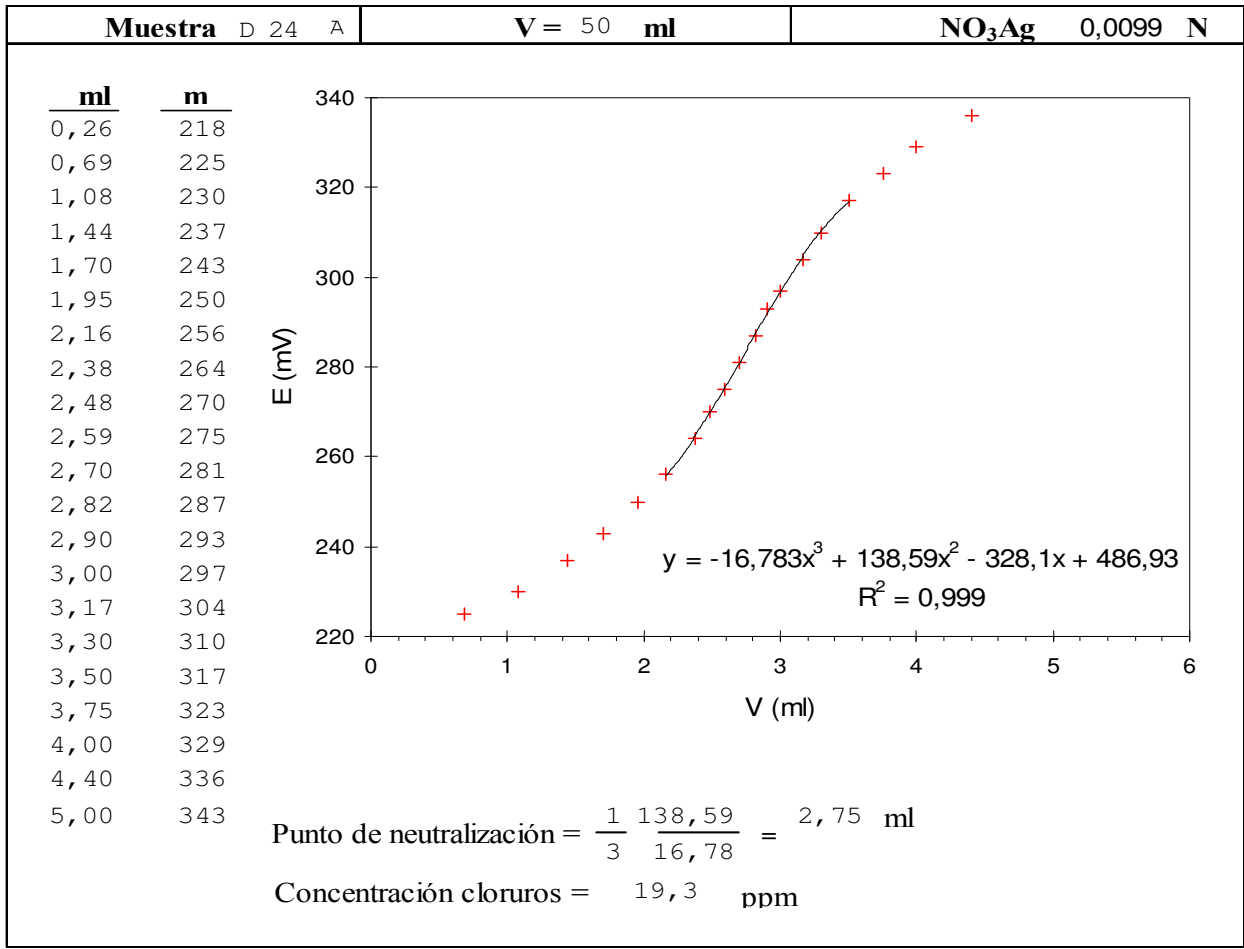


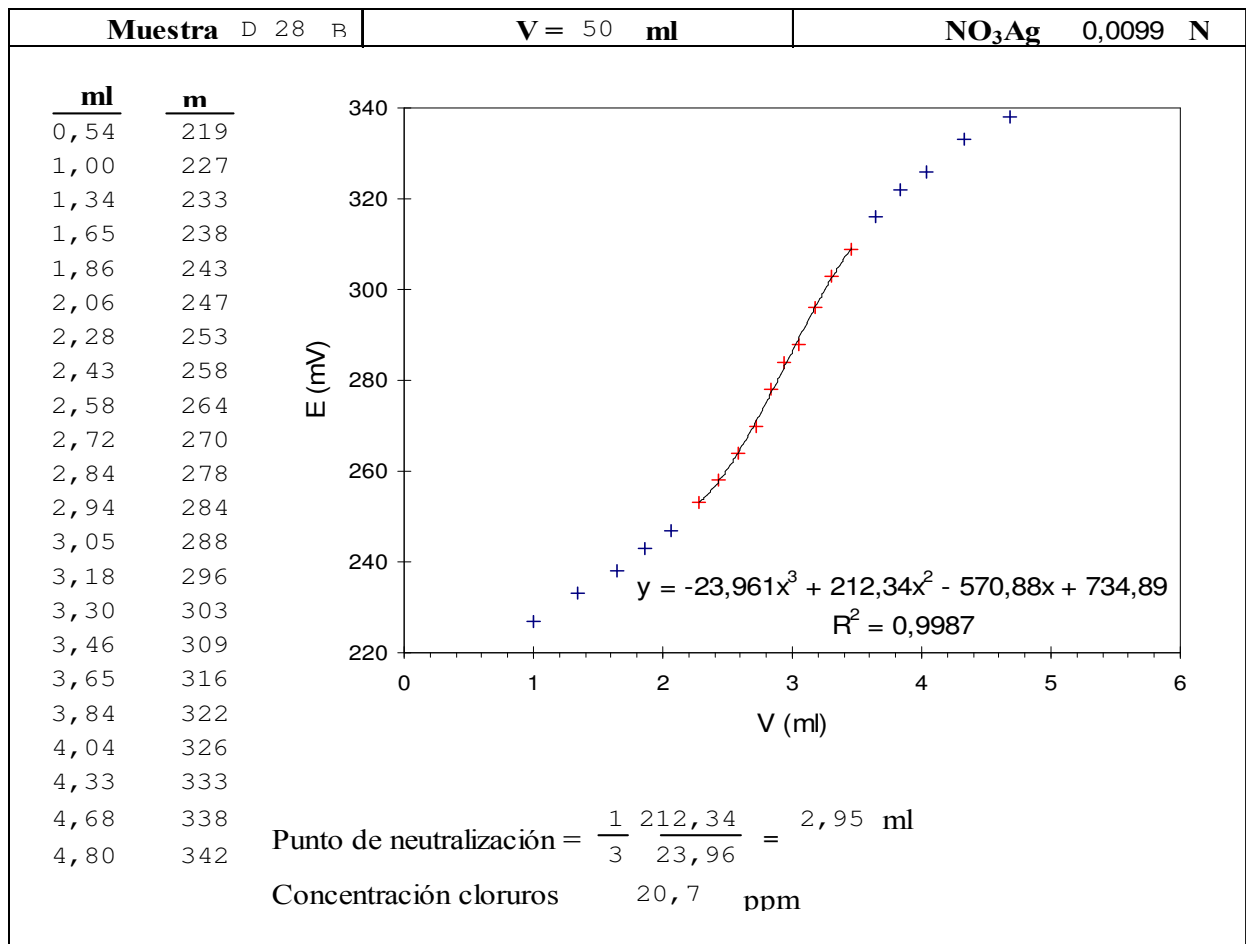
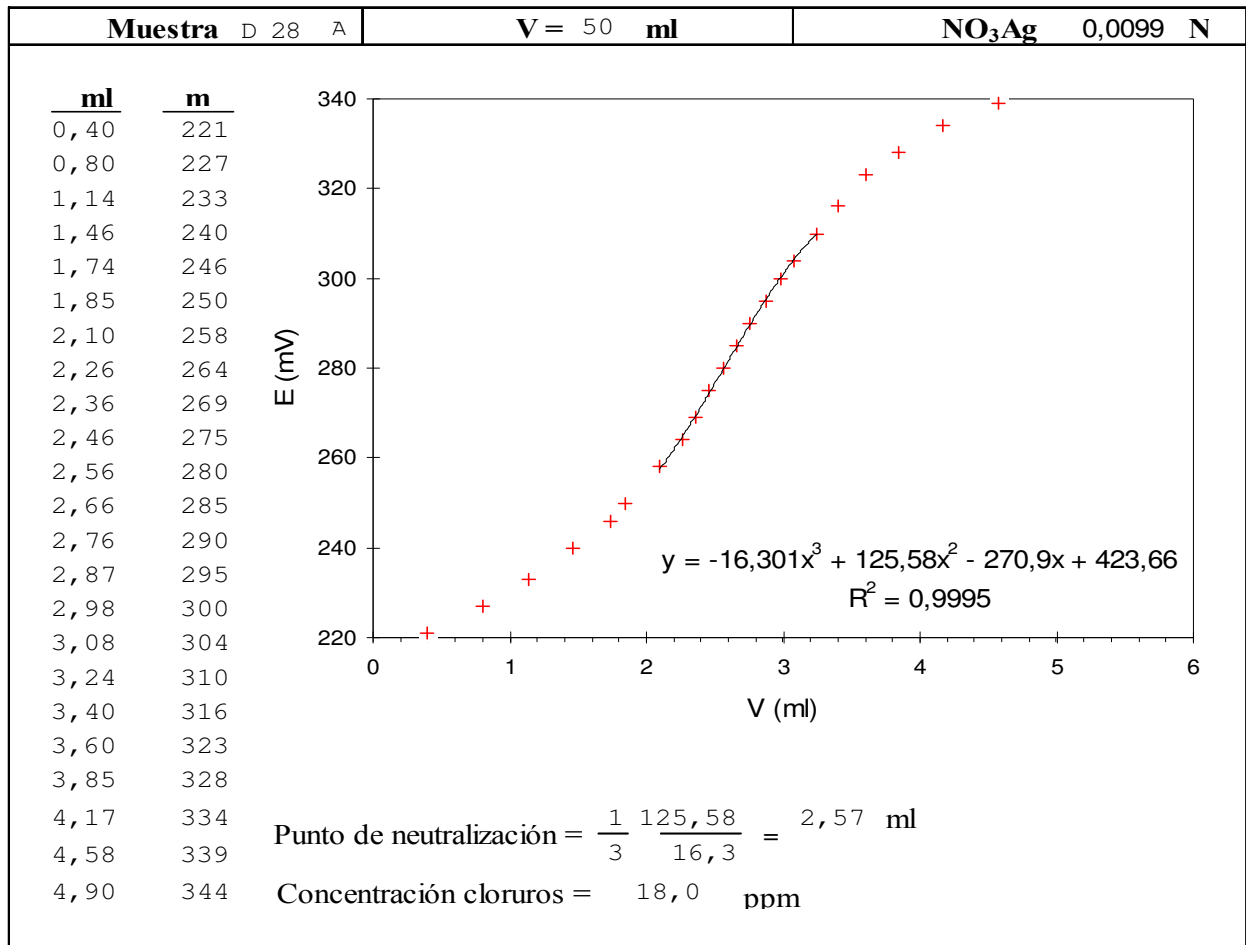


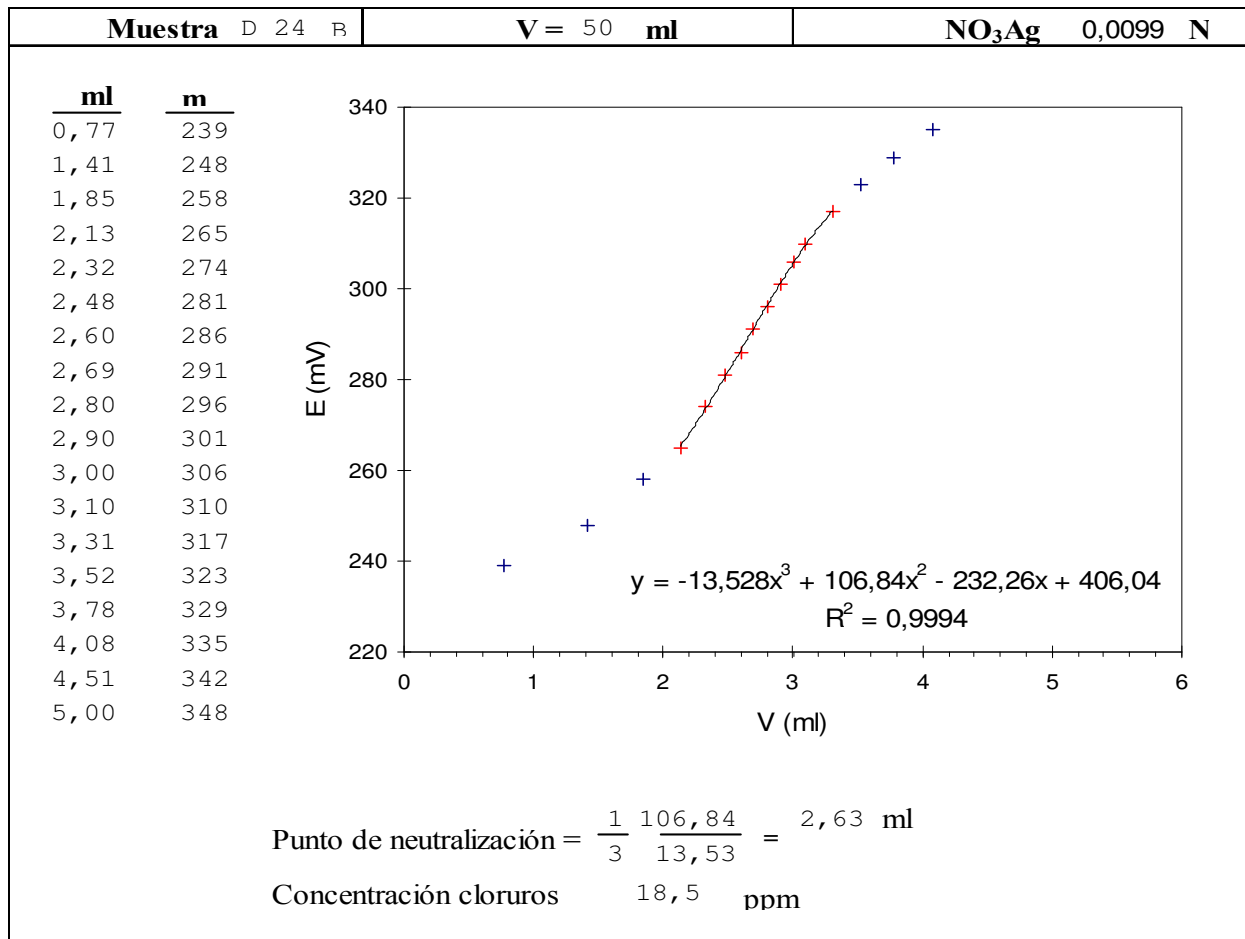
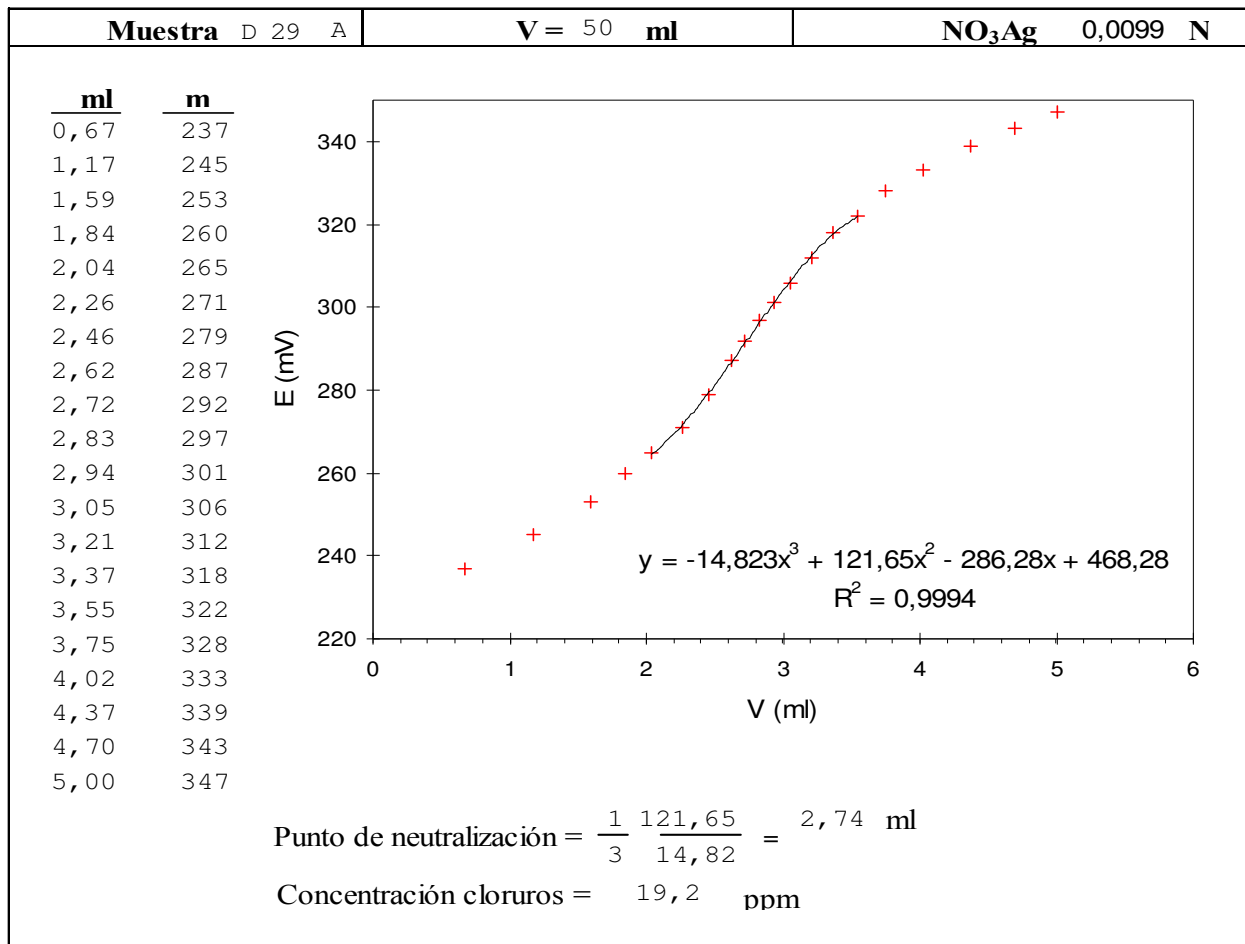




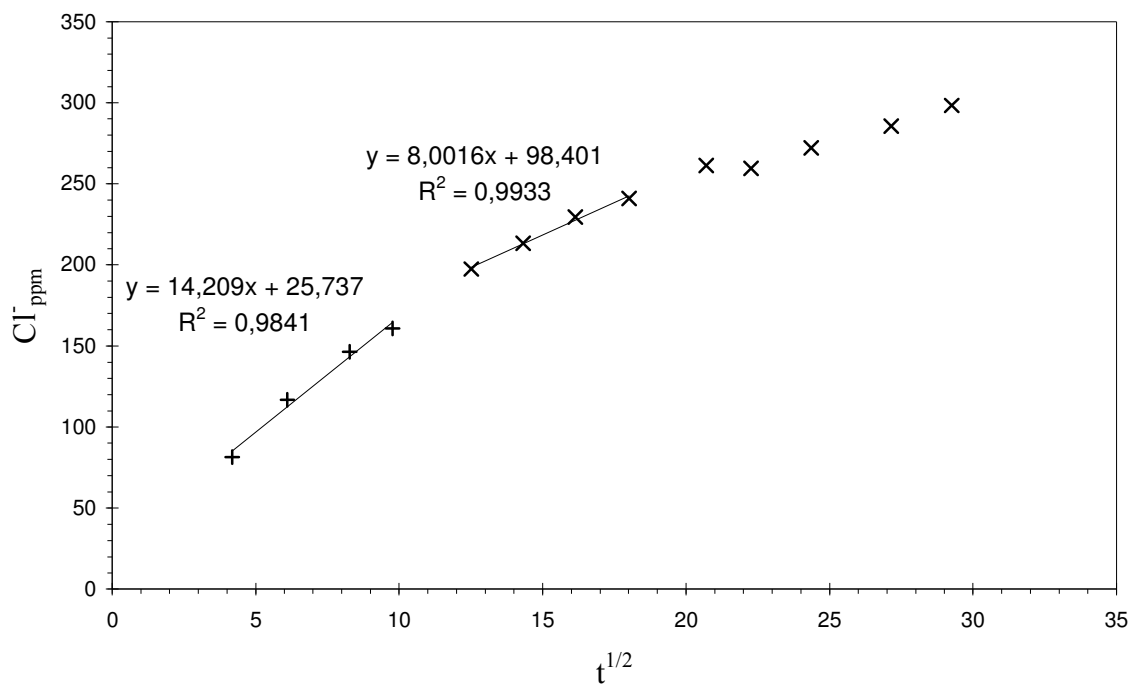




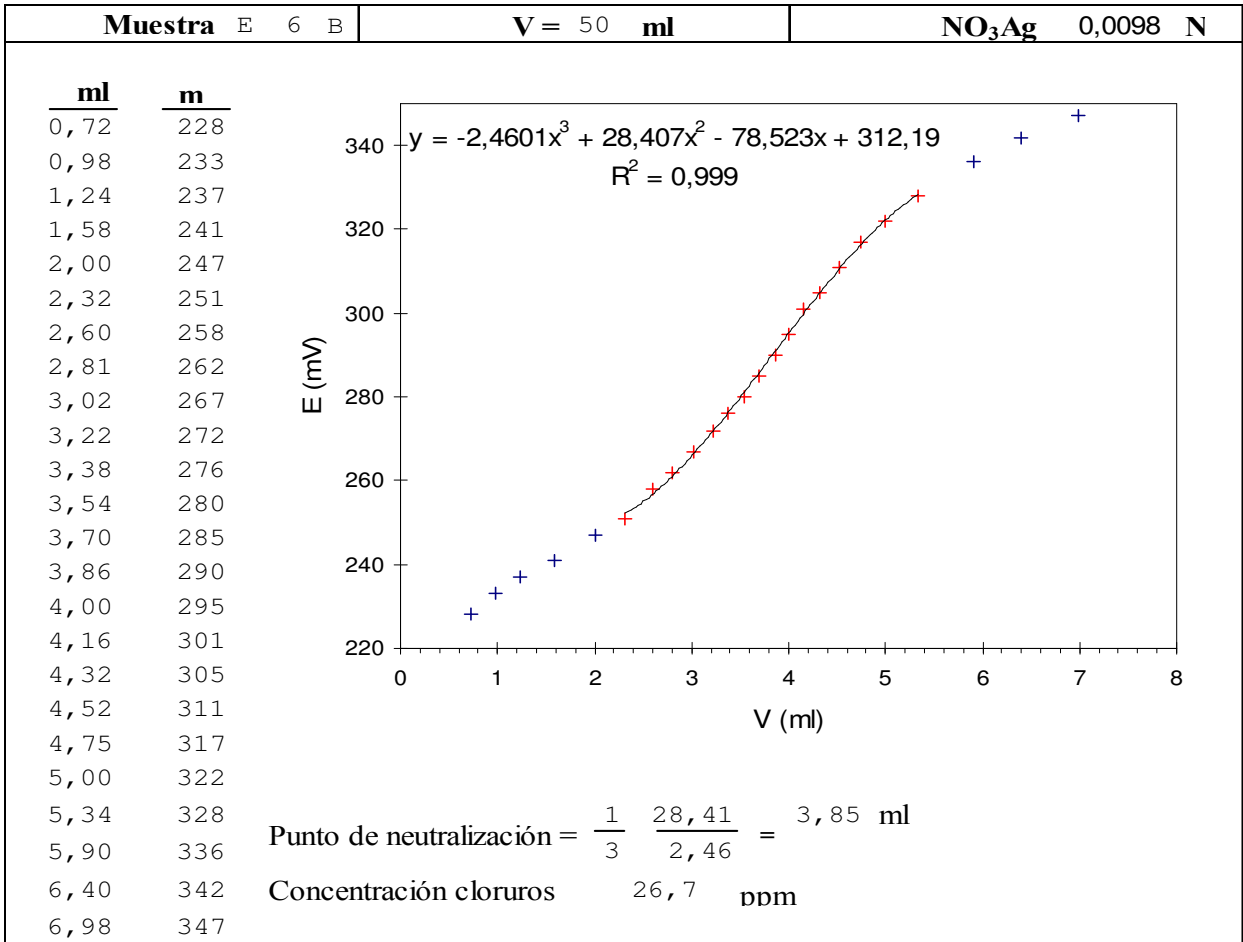
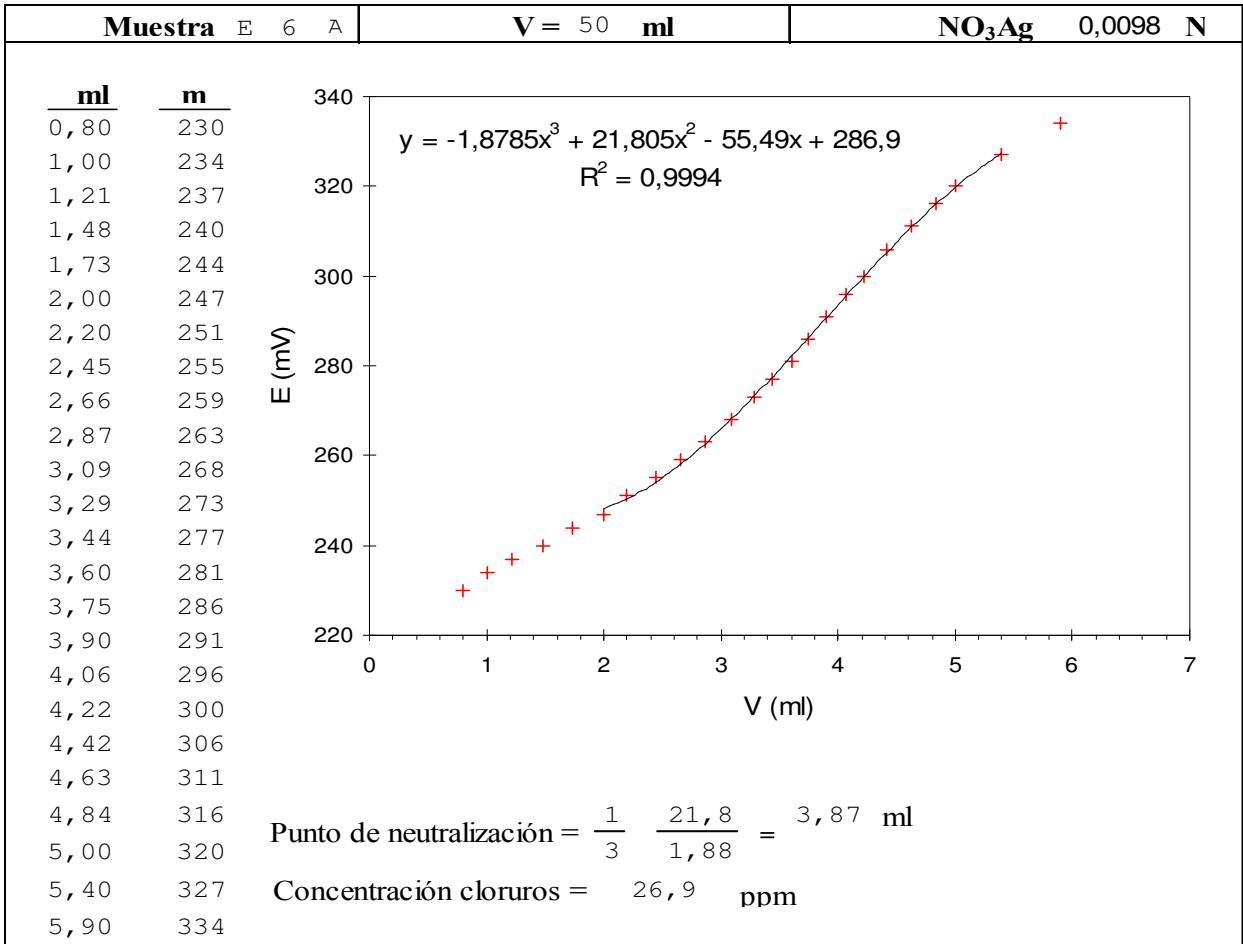


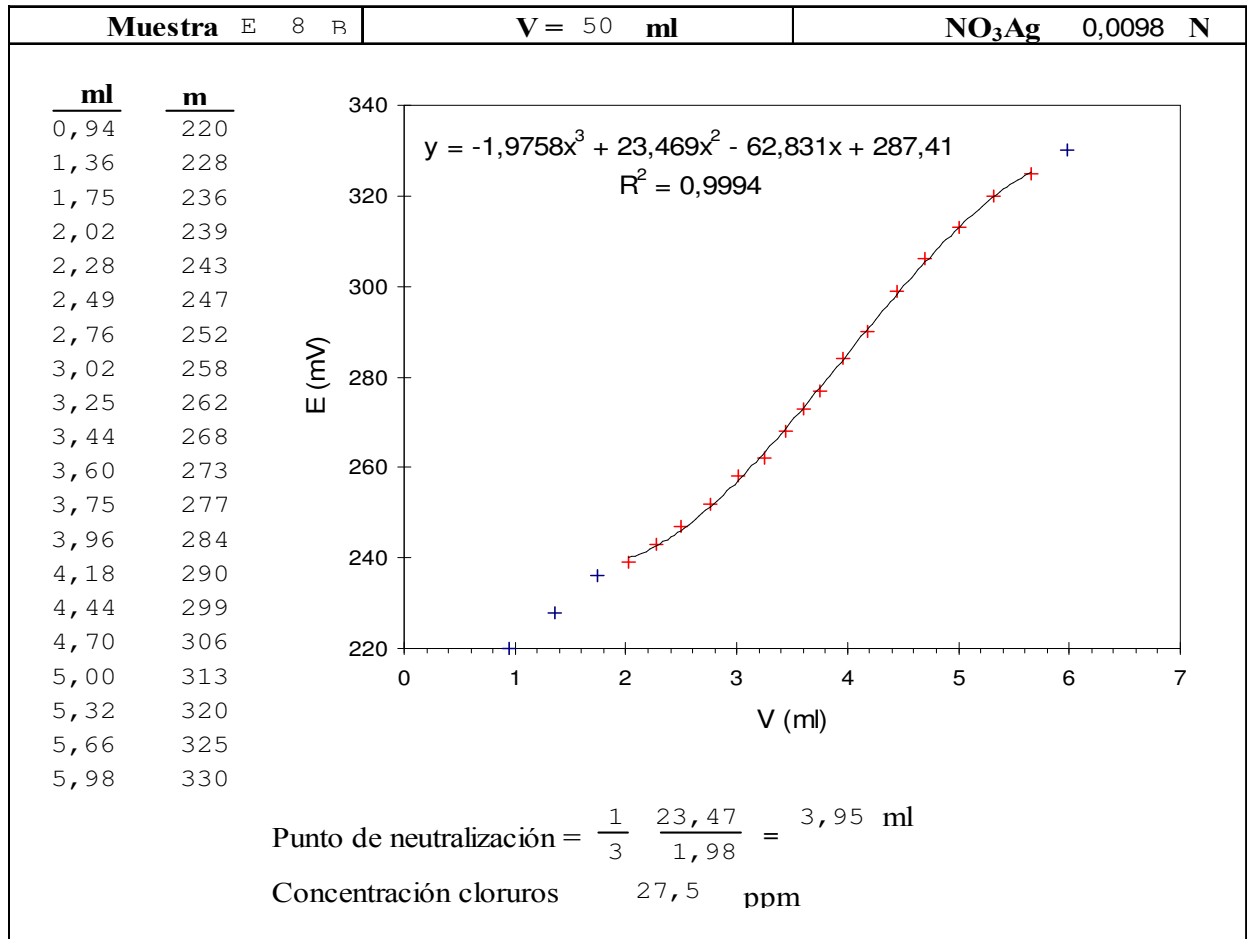
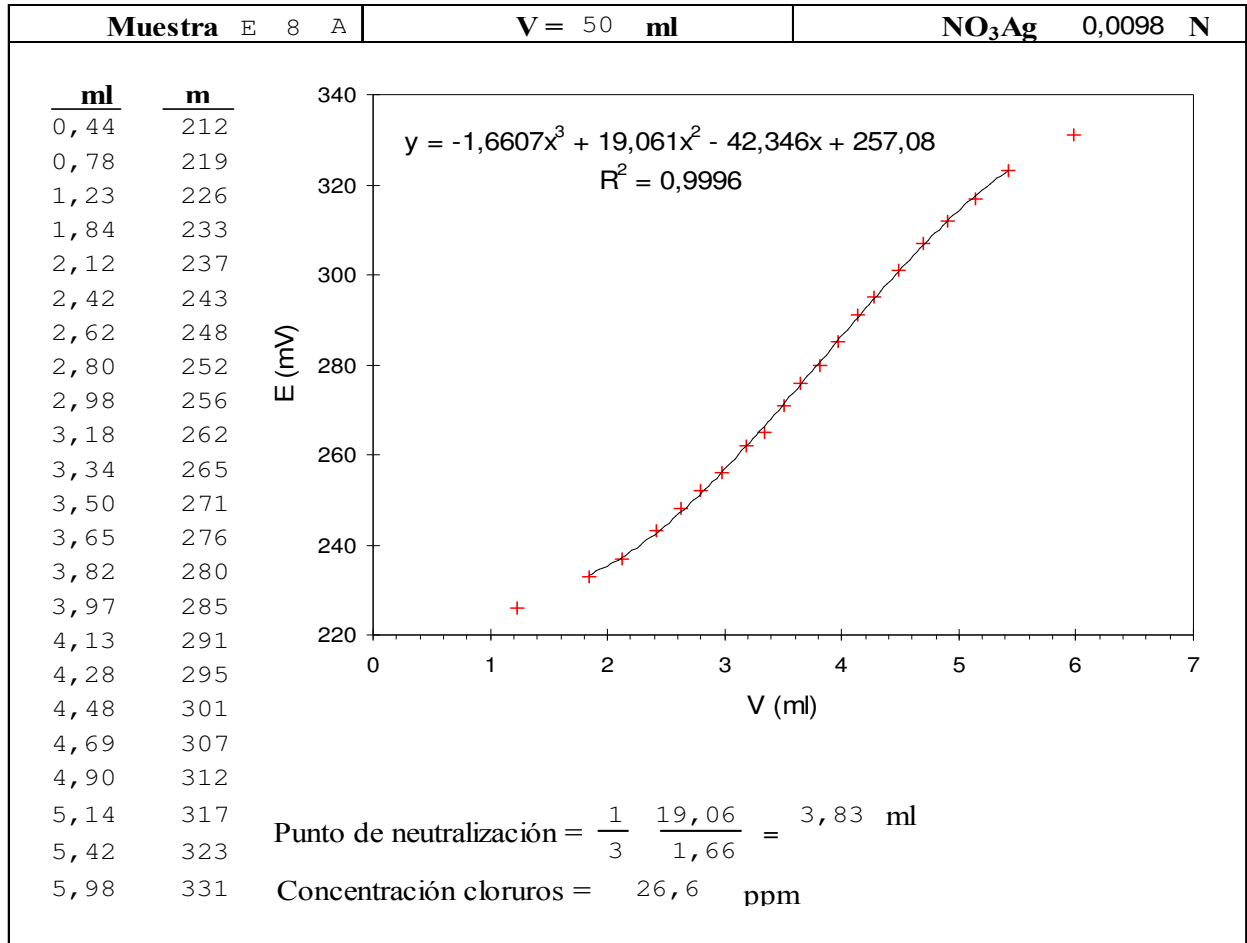


t (h)	ppm (mg/l)	mg/500 (mg)	100ml (mg)	100+ml (mg)	Cl ⁻ (ppm)	t ^{1/2} (h ^{1/2})	Cl ⁻ ppm (ppm)
17,5	17,8	8,9	1,78	1,78	10,7	4,2	81,4
37,25	22,6	11,3	2,26	4,04	15,3	6,1	116,9
68,5	25,3	12,7	2,53	6,57	19,2	8,3	146,5
95,5	24,2	12,1	2,42	8,99	21,1	9,8	160,7
156,5	28,2	14,1	2,82	11,81	25,9	12,5	197,5
205	27,0	13,5	2,70	14,51	28,0	14,3	213,5
260,5	26,0	13,0	2,60	17,11	30,1	16,1	229,5
324,5	24,2	12,1	2,42	19,53	31,6	18,0	241,1
428,5	24,6	12,3	2,46	21,99	34,3	20,7	261,4
495,5	20,1	10,1	2,01	24,00	34,1	22,3	259,5
593,5	19,5	9,8	1,95	25,95	35,7	24,4	272,1
737	19,2	9,6	1,92	27,87	37,5	27,1	285,6
856,5	18,8	9,4	1,88	29,75	39,2	29,3	298,4



DATOS DE LA PIEZA E (1121)



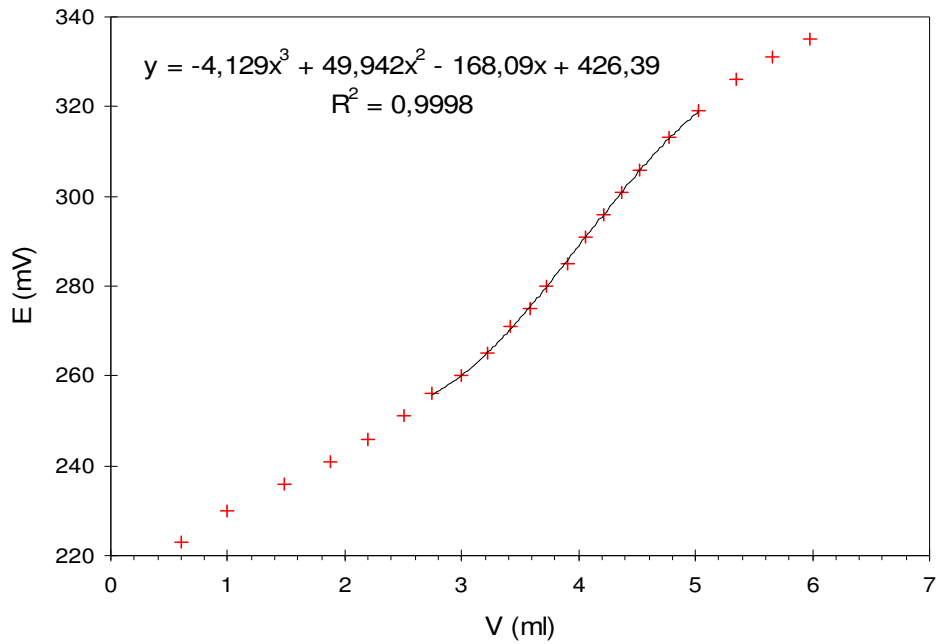


Muestra E 10 A

V = 50 ml

NO₃Ag 0,0099 N

ml	m
0,60	223
1,00	230
1,48	236
1,88	241
2,20	246
2,50	251
2,75	256
3,00	260
3,22	265
3,42	271
3,58	275
3,72	280
3,90	285
4,06	291
4,22	296
4,37	301
4,52	306
4,78	313
5,03	319
5,35	326
5,66	331
5,98	335



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{49,94}{4,13} = 4,03 \text{ ml}$

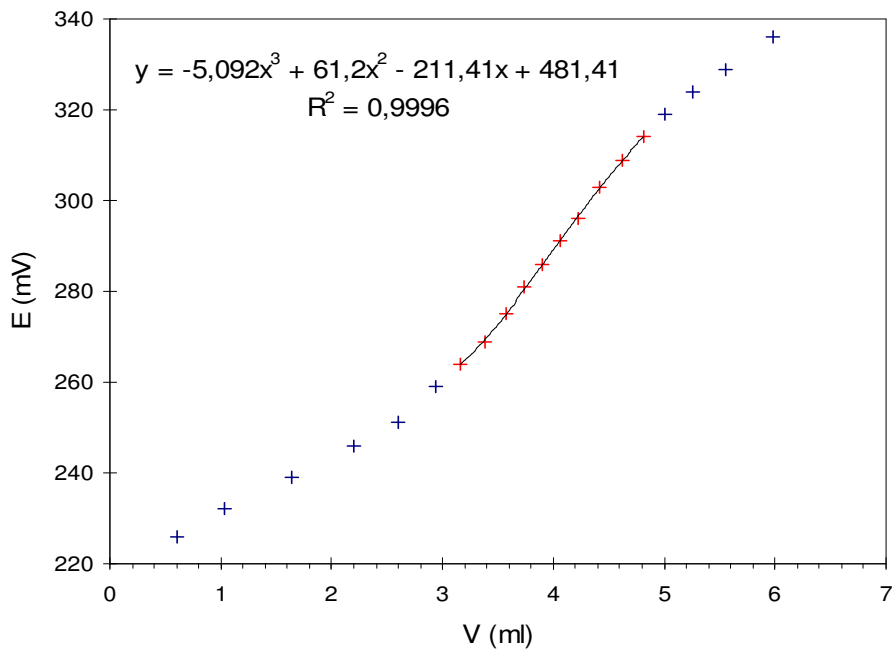
Concentración cloruros = 28,3 ppm

Muestra E 10 B

V = 50 ml

NO₃Ag 0,0099 N

ml	m
0,60	226
1,04	232
1,64	239
2,20	246
2,60	251
2,94	259
3,16	264
3,38	269
3,58	275
3,74	281
3,90	286
4,06	291
4,22	296
4,42	303
4,62	309
4,82	314
5,00	319
5,26	324
5,56	329
5,98	336



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{61,2}{5,09} = 4,01 \text{ ml}$

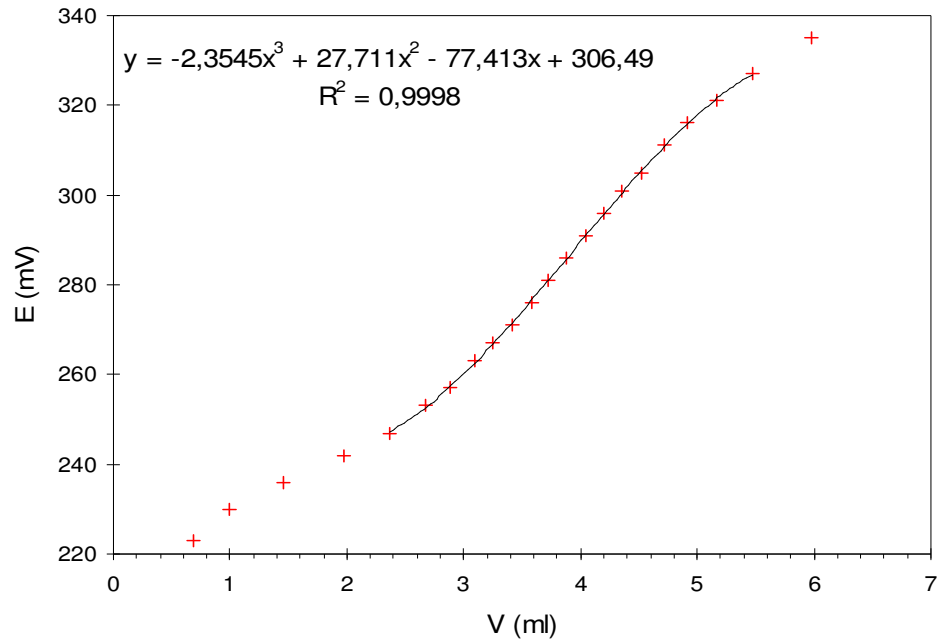
Concentración cloruros = 28,1 ppm

Muestra E 12 A

V = 50 ml

NO₃Ag 0,0099 N

ml	m
0,38	214
0,68	223
1,00	230
1,46	236
1,98	242
2,36	247
2,67	253
2,89	257
3,10	263
3,25	267
3,41	271
3,58	276
3,73	281
3,88	286
4,05	291
4,20	296
4,36	301
4,52	305
4,72	311
4,92	316
5,16	321
5,47	327
5,98	335



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{27,71}{2,35} = 3,93$ ml

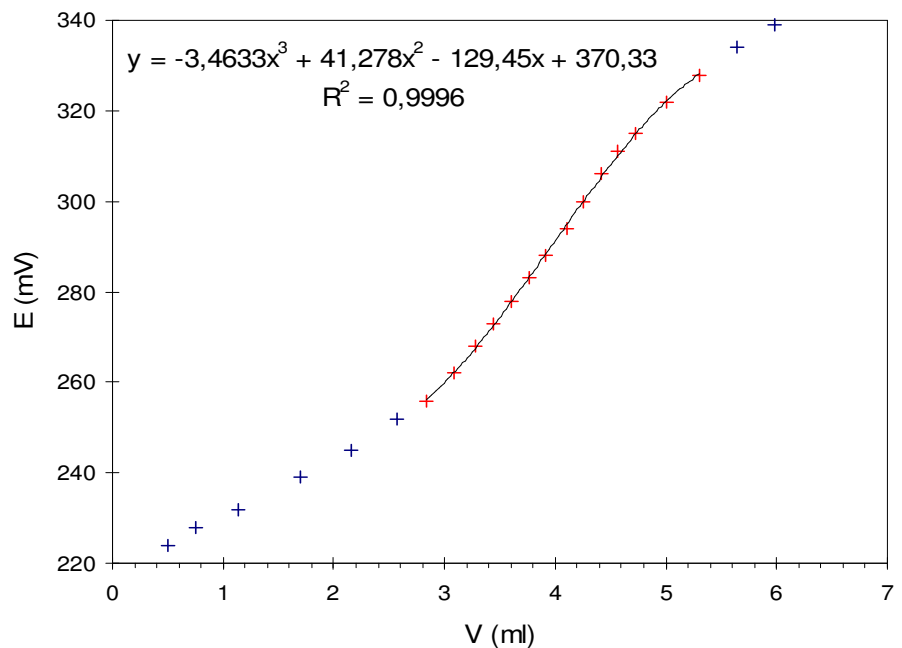
Concentración cloruros = $\frac{27,6}{100} = 27,6$ ppm

Muestra E 12 B

V = 50 ml

NO₃Ag 0,0099 N

ml	m
0,30	218
0,50	224
0,76	228
1,14	232
1,70	239
2,16	245
2,57	252
2,84	256
3,08	262
3,28	268
3,44	273
3,60	278
3,77	283
3,92	288
4,10	294
4,26	300
4,42	306
4,57	311
4,73	315
5,00	322
5,30	328
5,64	334
5,98	339



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{41,28}{3,46} = 3,98$ ml

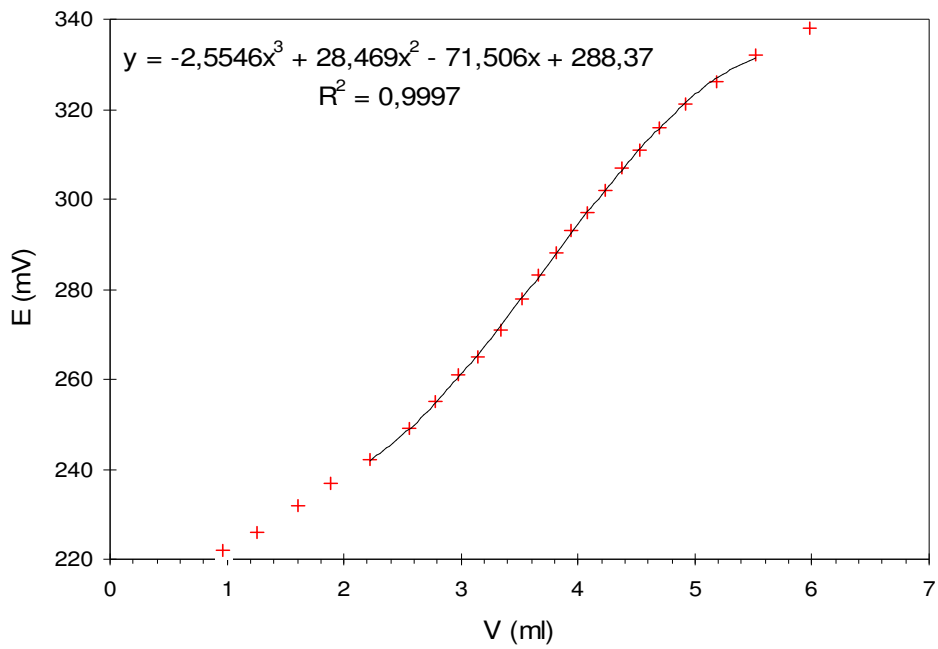
Concentración cloruros = $\frac{27,9}{100} = 27,9$ ppm

Muestra E 14 A

V = 50 ml

NO₃Ag 0,0099 N

ml	m
0,51	211
0,96	222
1,26	226
1,60	232
1,88	237
2,22	242
2,56	249
2,78	255
2,98	261
3,15	265
3,34	271
3,52	278
3,66	283
3,81	288
3,94	293
4,08	297
4,23	302
4,38	307
4,52	311
4,70	316
4,92	321
5,18	326
5,52	332
5,98	338



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{28,47}{2,55} = 3,72 \text{ ml}$

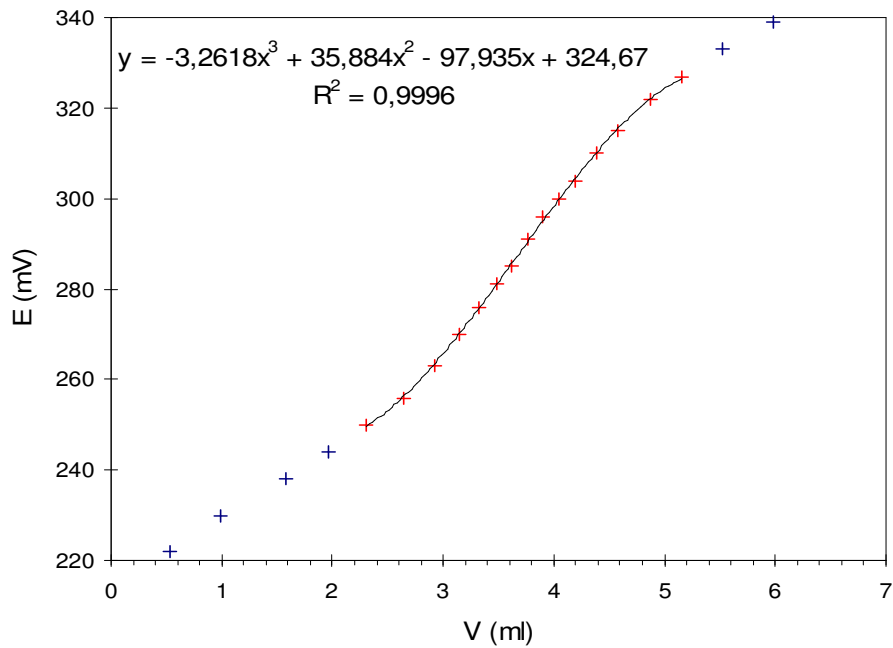
Concentración cloruros = 26,1 ppm

Muestra E 14 B

V = 50 ml

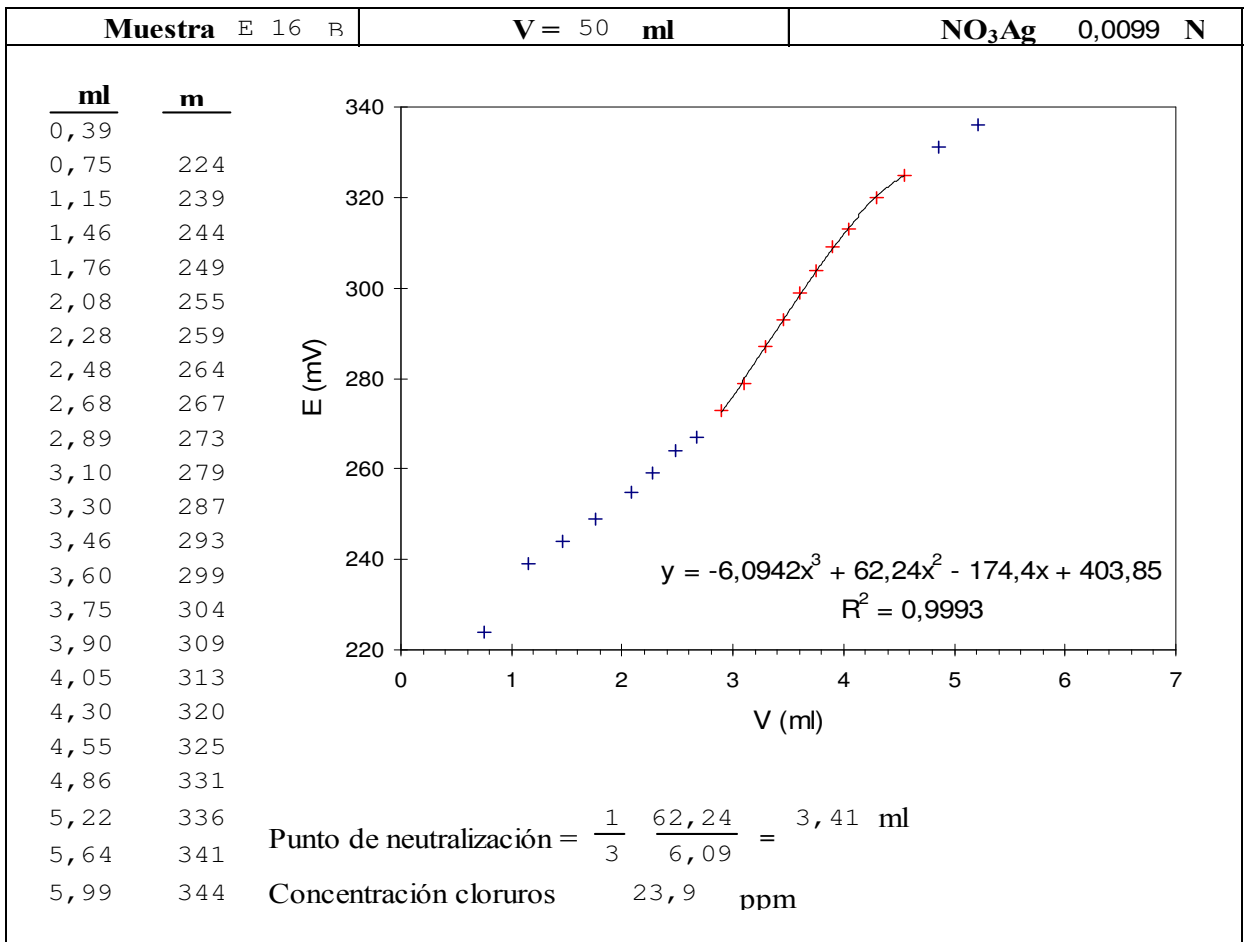
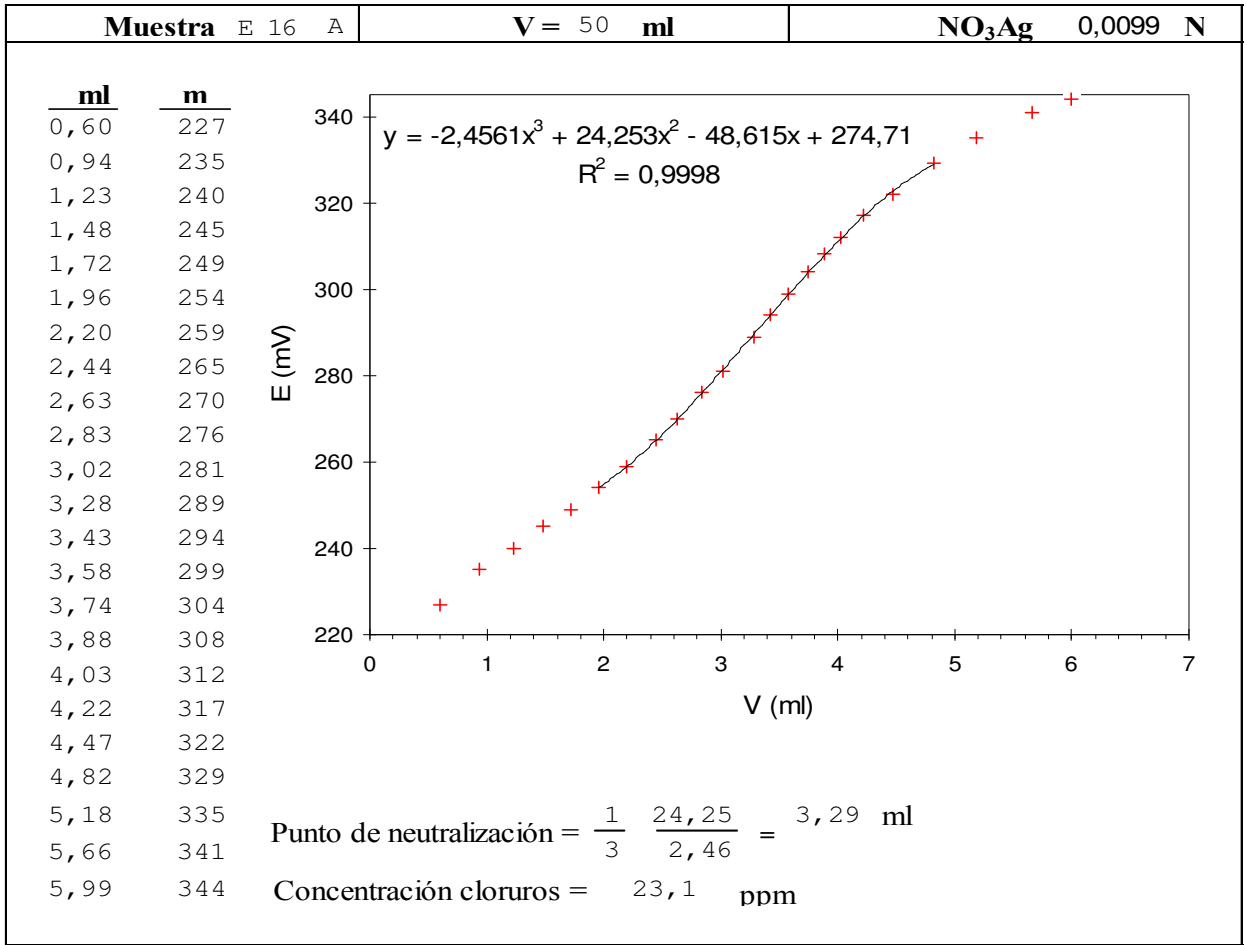
NO₃Ag 0,0099 N

ml	m
0,53	222
0,99	230
1,58	238
1,97	244
2,31	250
2,64	256
2,92	263
3,14	270
3,33	276
3,48	281
3,62	285
3,76	291
3,90	296
4,04	300
4,19	304
4,39	310
4,58	315
4,88	322
5,16	327
5,53	333
5,98	339



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{35,88}{3,26} = 3,67 \text{ ml}$

Concentración cloruros = 25,8 ppm

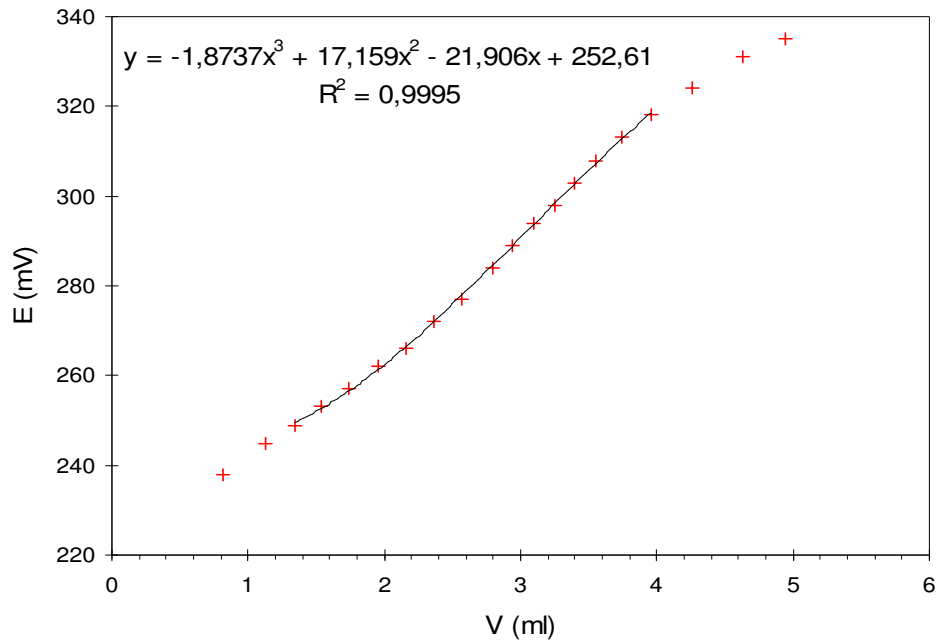


Muestra E 18 A

V = 50 ml

NO₃Ag 0,0099 N

ml	m
0,82	238
1,13	245
1,34	249
1,54	253
1,74	257
1,95	262
2,16	266
2,36	272
2,57	277
2,79	284
2,94	289
3,10	294
3,25	298
3,40	303
3,55	308
3,74	313
3,96	318
4,26	324
4,63	331
4,94	335



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{17,16}{1,87} = 3,06$ ml

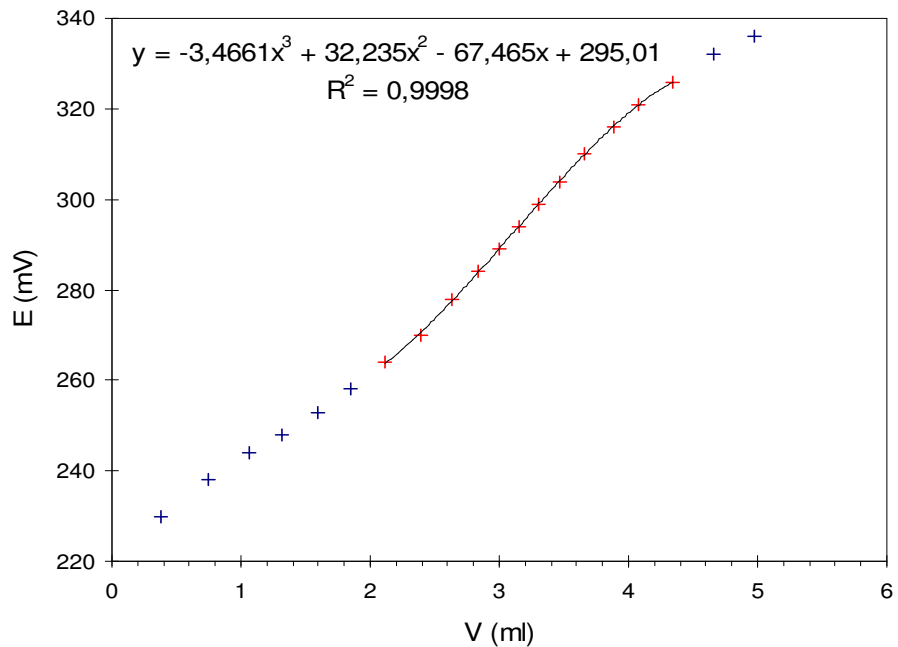
Concentración cloruros = 21,5 ppm

Muestra E 18 B

V = 50 ml

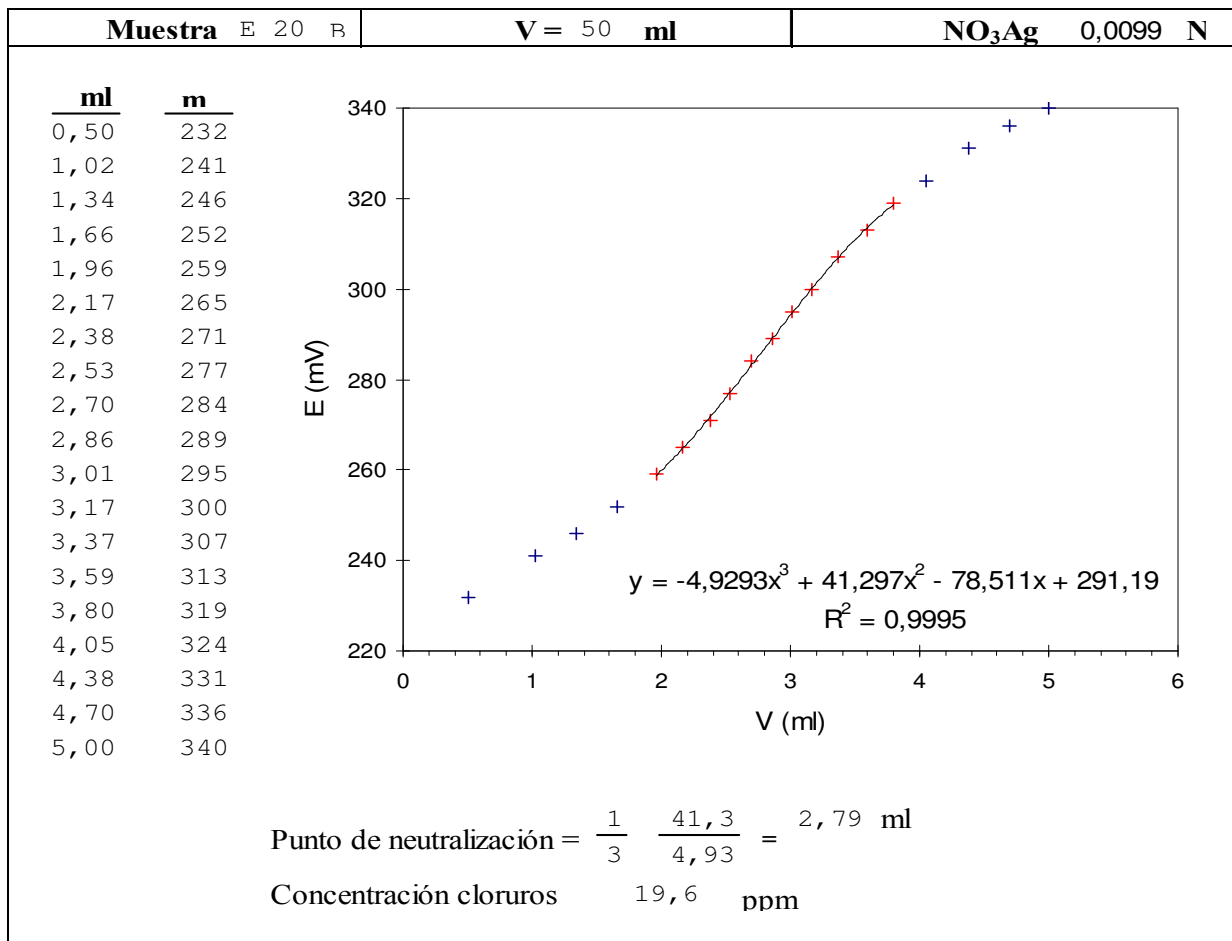
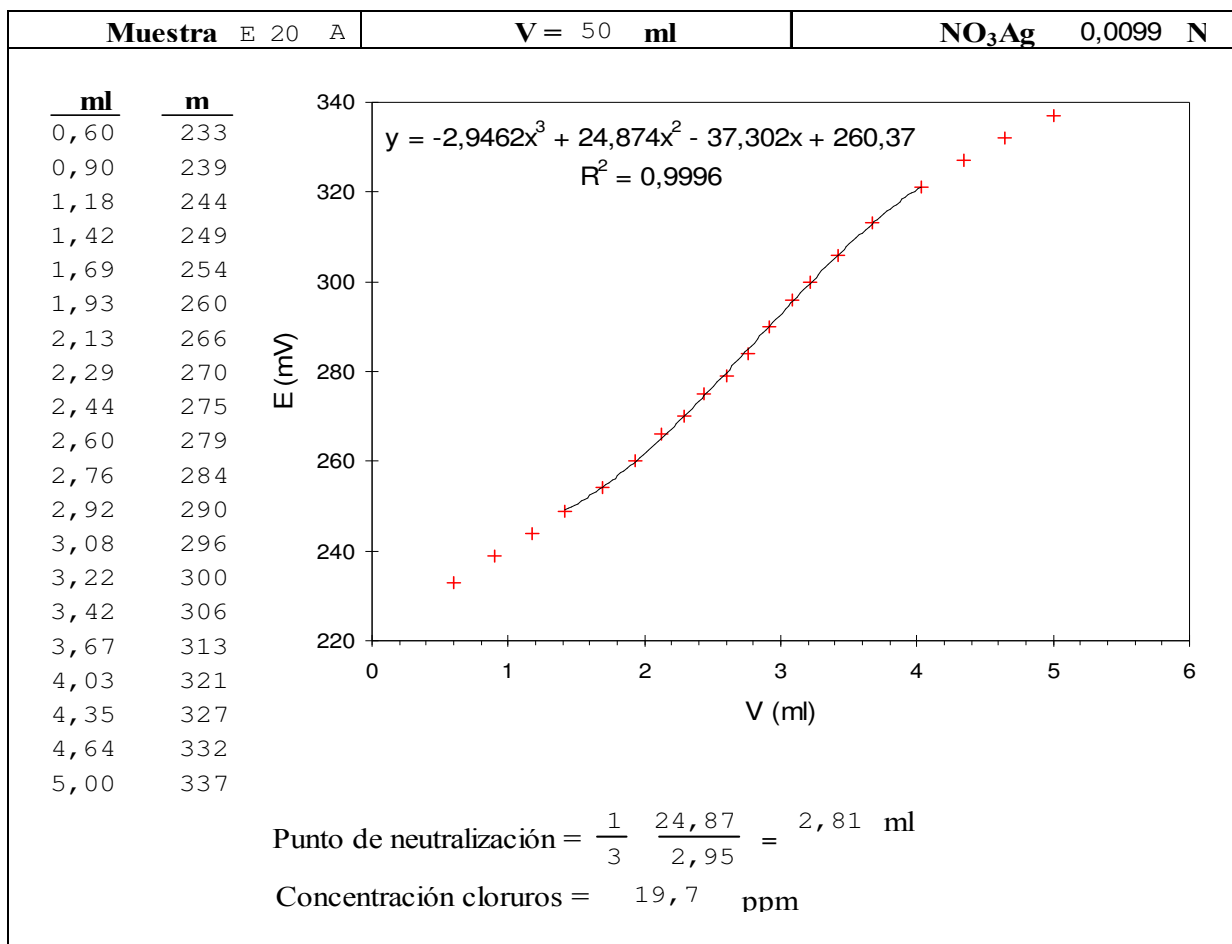
NO₃Ag 0,0099 N

ml	m
0,38	230
0,75	238
1,06	244
1,32	248
1,60	253
1,85	258
2,12	264
2,39	270
2,63	278
2,84	284
3,00	289
3,15	294
3,30	299
3,47	304
3,66	310
3,88	316
4,08	321
4,34	326
4,66	332
4,98	336



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{32,23}{3,47} = 3,10$ ml

Concentración cloruros = 21,7 ppm

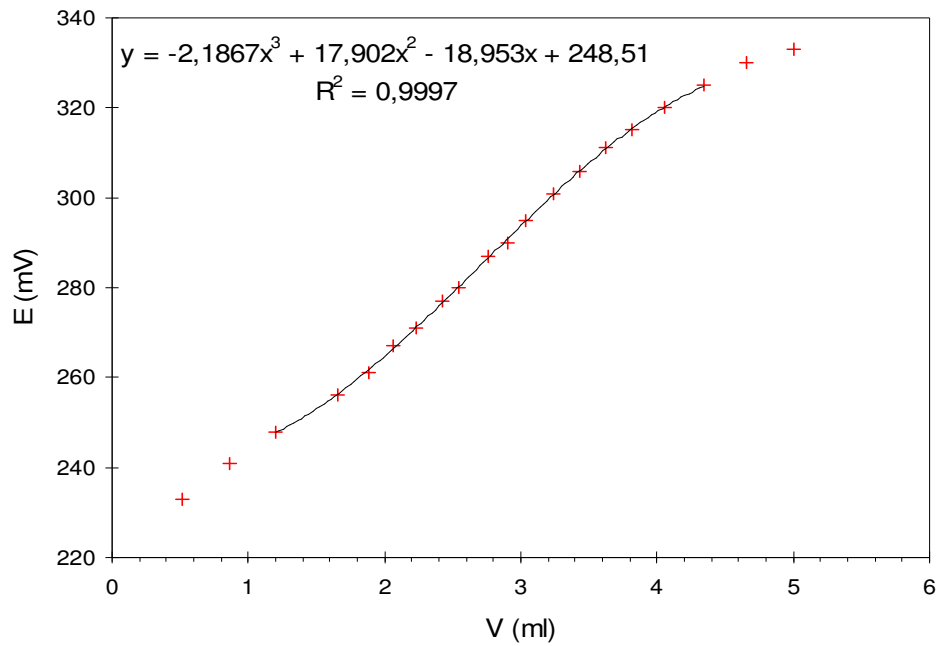


Muestra E 22 A

V = 50 ml

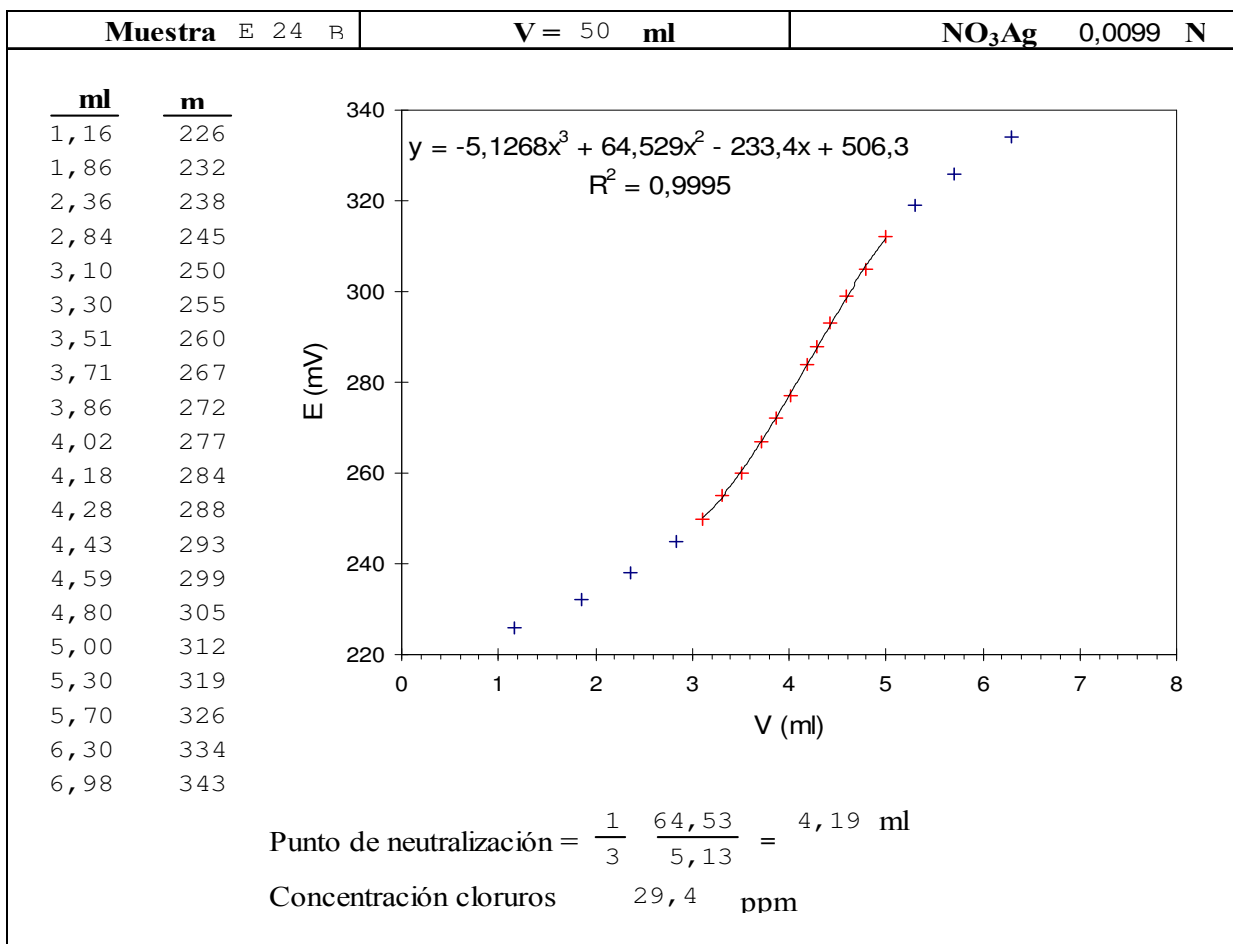
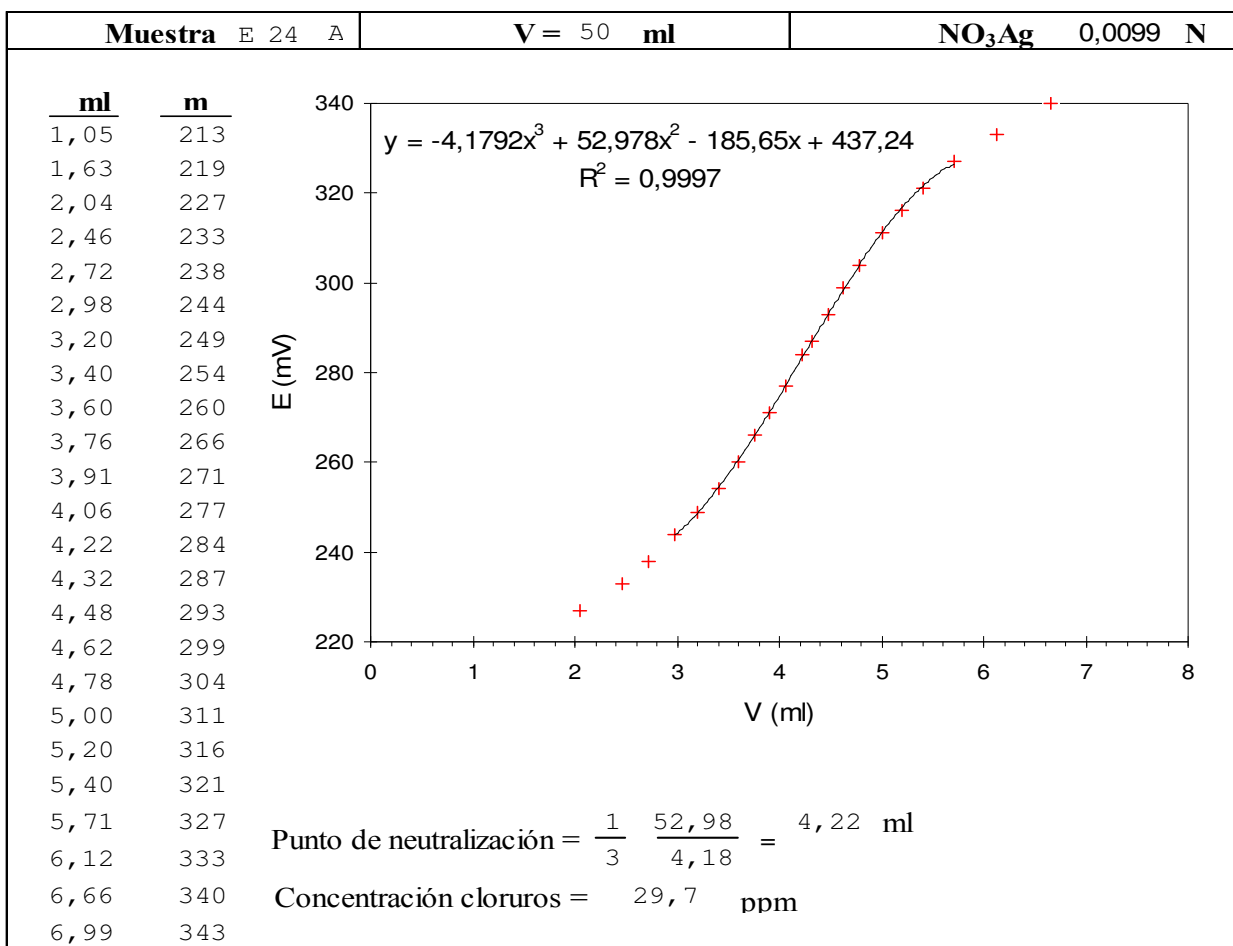
NO₃Ag 0,0099 N

ml	m
0,51	233
0,86	241
1,20	248
1,66	256
1,88	261
2,06	267
2,23	271
2,42	277
2,55	280
2,76	287
2,90	290
3,04	295
3,24	301
3,43	306
3,62	311
3,82	315
4,06	320
4,34	325
4,66	330
5,00	333



$$\text{Punto de neutralización} = \frac{1}{3} \frac{17,9}{2,19} = 2,72 \text{ ml}$$

$$\text{Concentración cloruros} = 19,1 \text{ ppm}$$

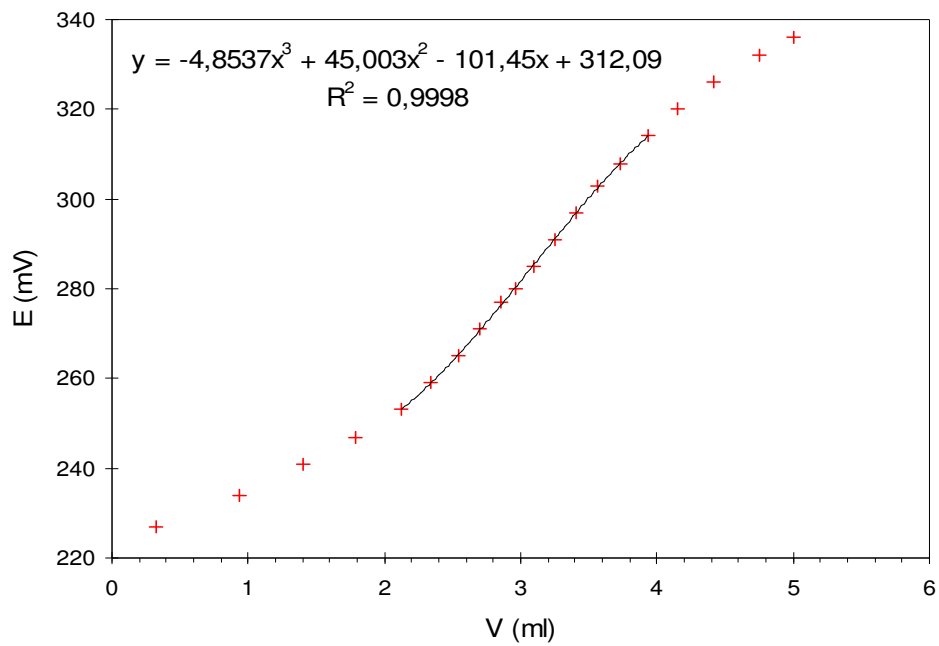


Muestra E 26 A

V = 50 ml

NO₃Ag 0,0099 N

ml	m
0,32	227
0,94	234
1,41	241
1,79	247
2,12	253
2,34	259
2,54	265
2,70	271
2,86	277
2,96	280
3,10	285
3,25	291
3,41	297
3,57	303
3,73	308
3,94	314
4,15	320
4,42	326
4,75	332
5,00	336



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{45}{4,85} = 3,09$ ml

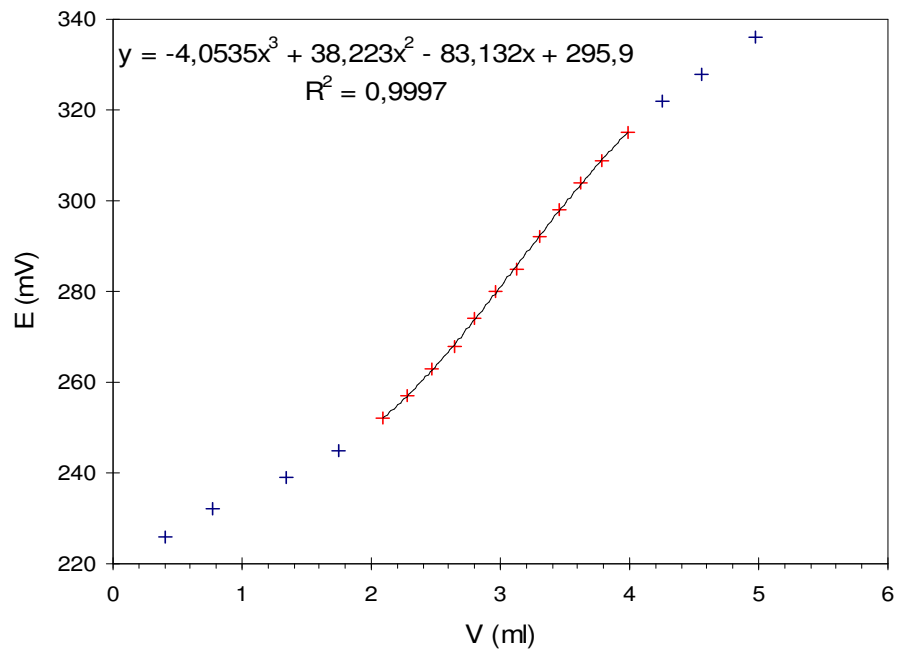
Concentración cloruros = 21,7 ppm

Muestra E 26 B

V = 50 ml

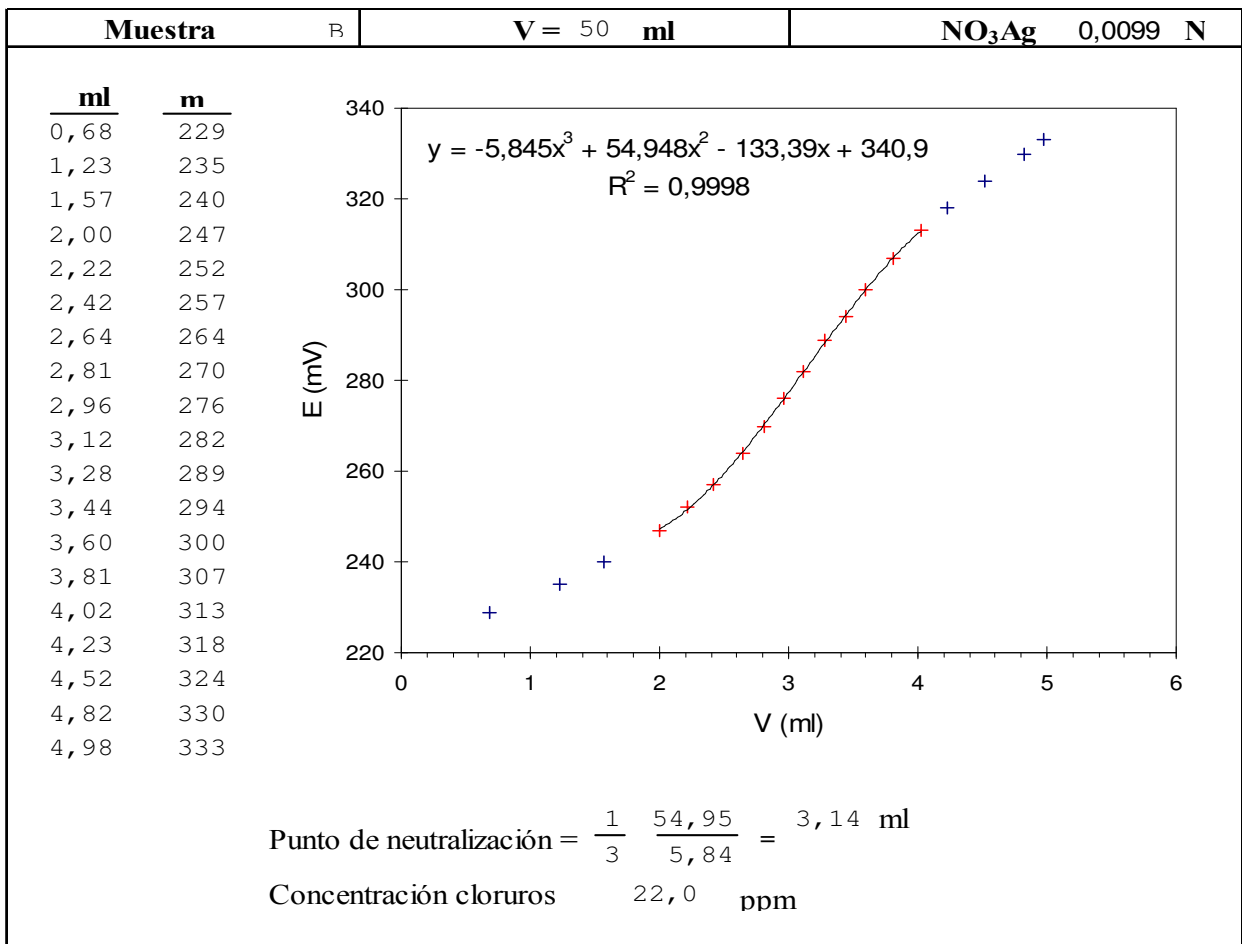
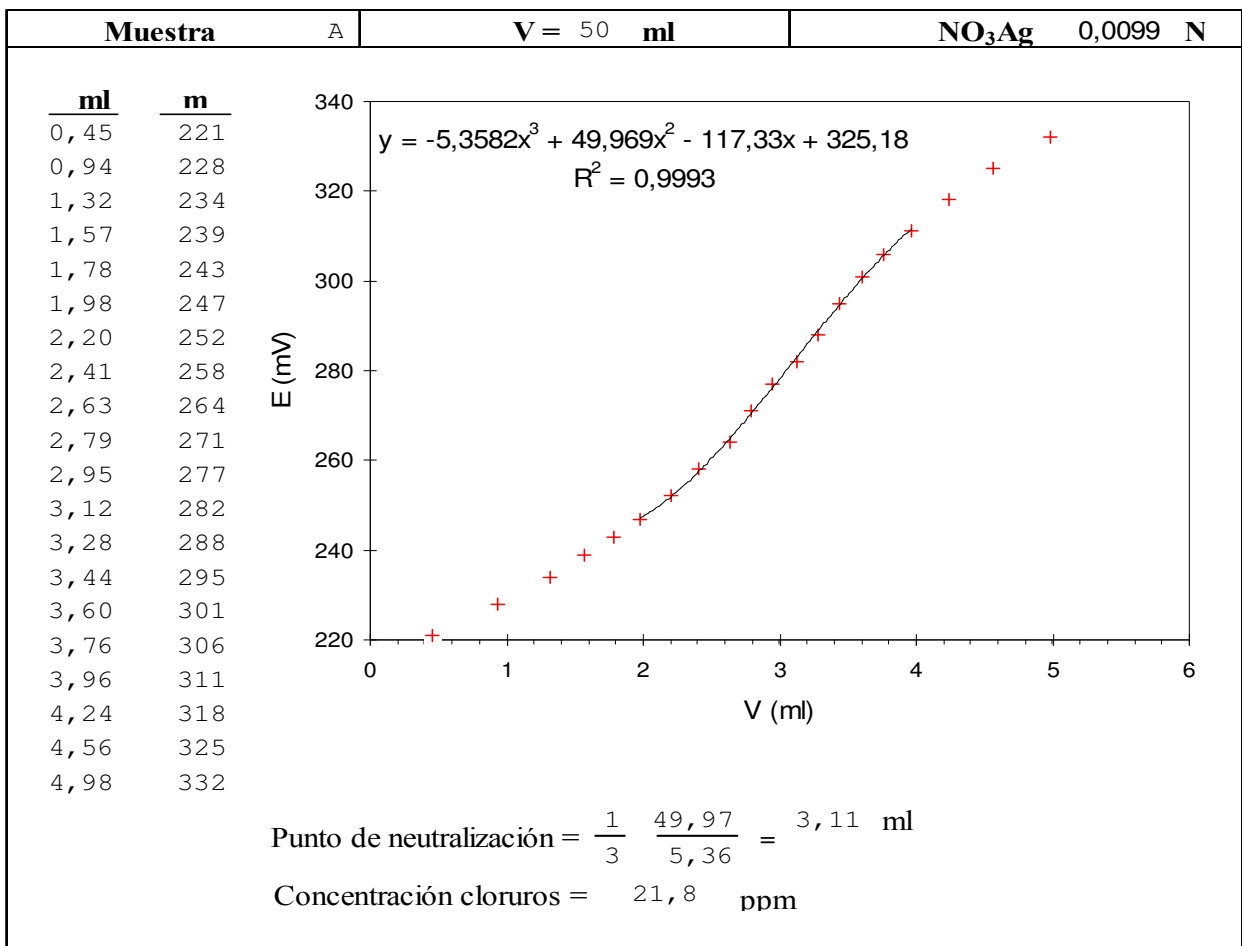
NO₃Ag 0,0099 N

ml	m
0,40	226
0,77	232
1,34	239
1,75	245
2,09	252
2,28	257
2,47	263
2,64	268
2,80	274
2,96	280
3,13	285
3,30	292
3,46	298
3,62	304
3,78	309
3,99	315
4,25	322
4,56	328
4,98	336



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{38,22}{4,05} = 3,15$ ml

Concentración cloruros = 22,1 ppm

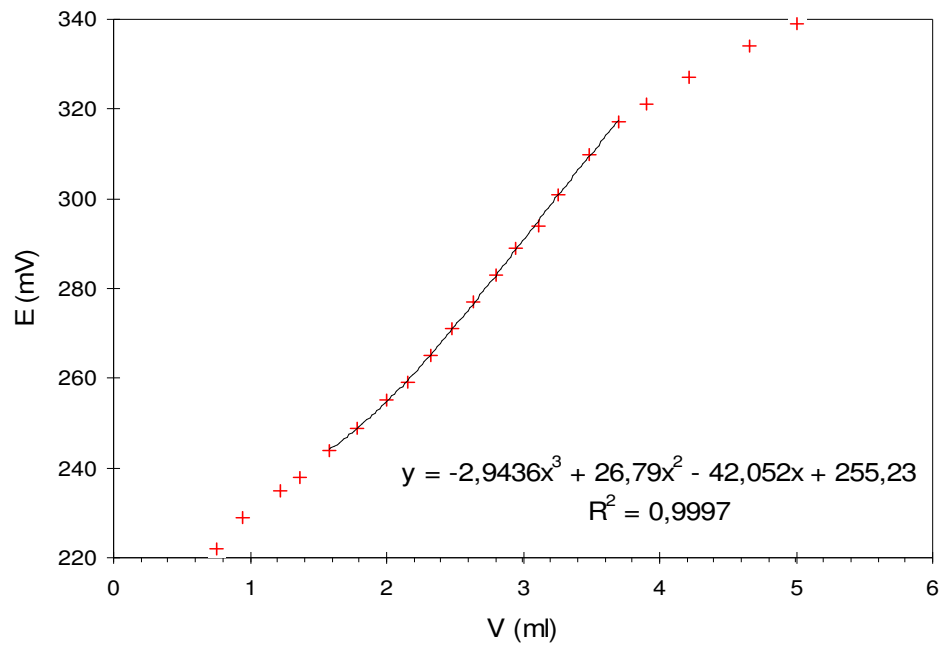


Muestra E 32 A

V = 50 ml

NO₃Ag 0,0099 N

ml	m
0,47	212
0,75	222
0,95	229
1,22	235
1,36	238
1,58	244
1,79	249
2,00	255
2,15	259
2,32	265
2,48	271
2,64	277
2,80	283
2,95	289
3,11	294
3,26	301
3,48	310
3,70	317
3,90	321
4,21	327
4,66	334
5,00	339



Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{26,79}{2,94} = 3,04$ ml

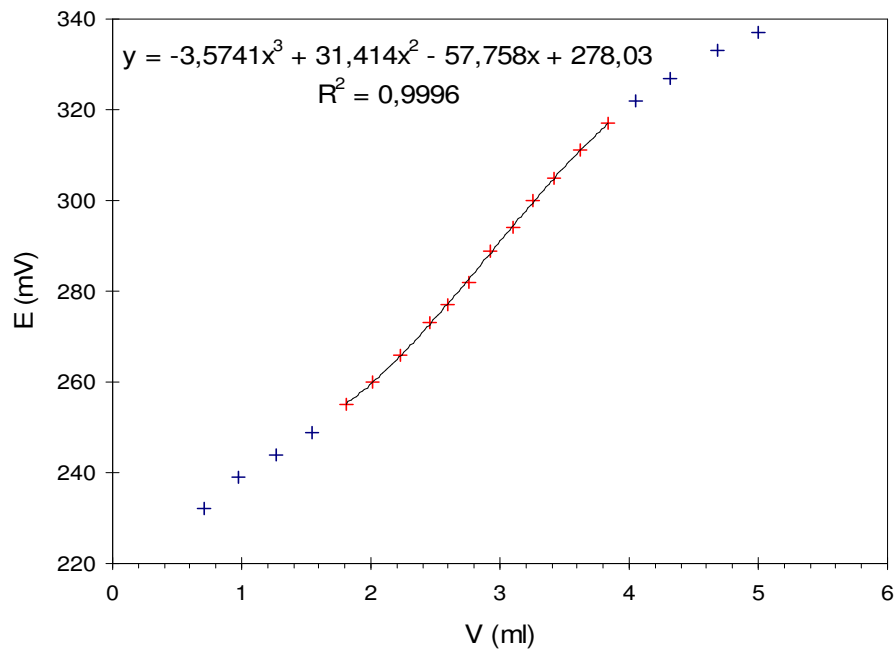
Concentración cloruros = 21,3 ppm

Muestra E 32 B

V = 50 ml

NO₃Ag 0,0099 N

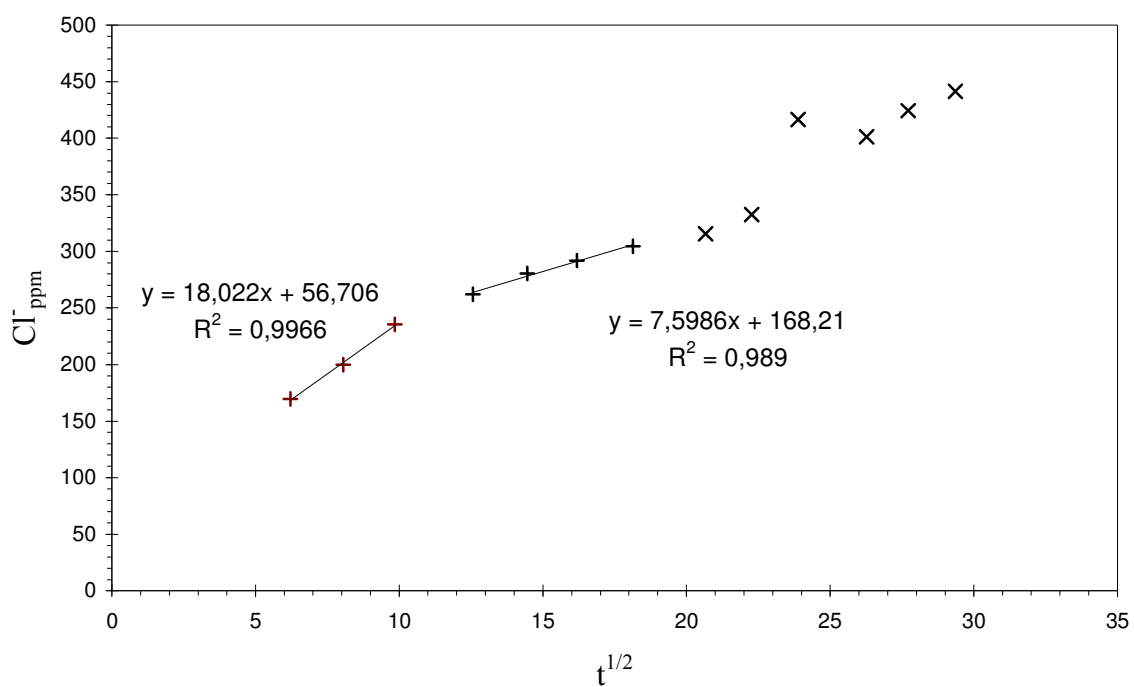
ml	m
0,71	232
0,97	239
1,27	244
1,54	249
1,81	255
2,01	260
2,23	266
2,45	273
2,60	277
2,76	282
2,93	289
3,10	294
3,25	300
3,42	305
3,62	311
3,84	317
4,05	322
4,32	327
4,68	333
5,00	337



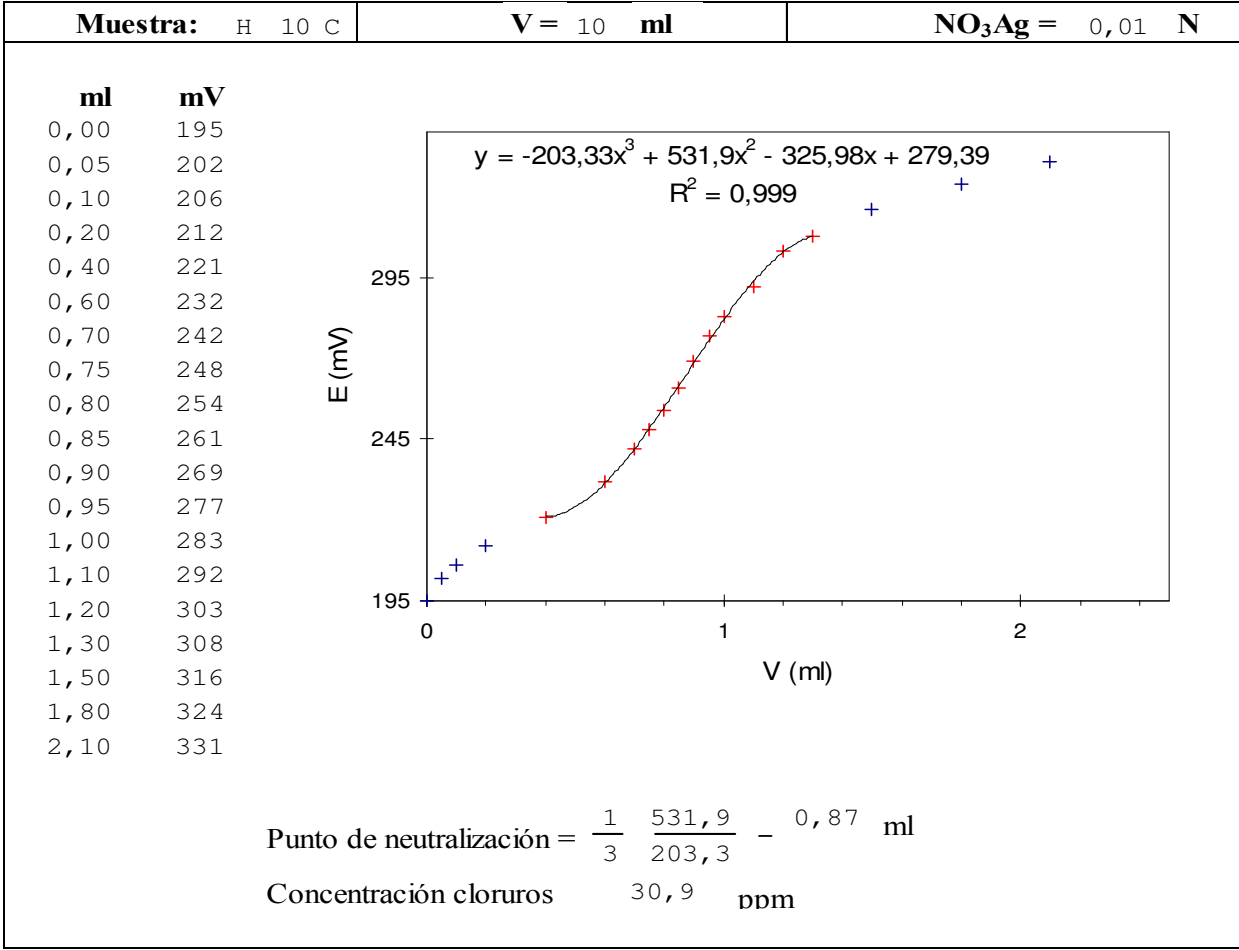
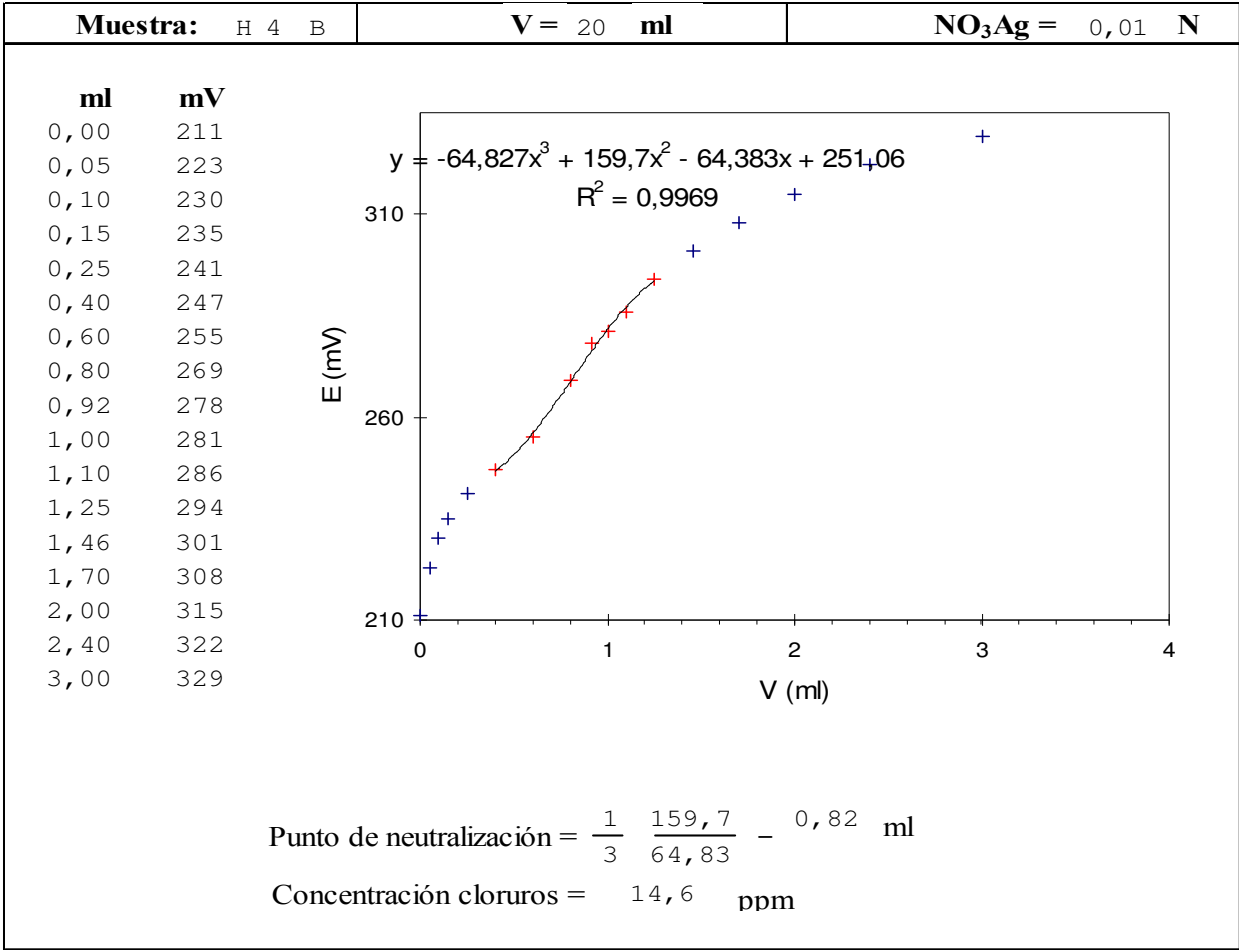
Punto de neutralización = $\frac{1}{3} \frac{31,41}{3,57} = 2,93$ ml

Concentración cloruros = 20,6 ppm

t (h)	ppm (mg/l)	mg/500 (mg)	100ml (mg)	100+ml (mg)	Cl ⁻ (ppm)	t ^{1/2} (h ^{1/2})	Cl ⁻ ppm (ppm)
38,5	26,8	13,4	2,68	2,68	16,1	6,2	169,6
65	27,1	13,6	2,71	5,39	18,9	8,1	199,8
97	28,2	14,1	2,82	8,21	22,3	9,8	235,3
158	27,7	13,9	2,77	10,98	24,8	12,6	261,9
209	26,0	13,0	2,60	13,58	26,6	14,5	280,4
262	23,5	11,8	2,35	15,93	27,7	16,2	292,0
329	21,6	10,8	2,16	18,09	28,9	18,1	304,7
427	19,7	9,9	1,97	20,06	29,9	20,7	315,5
496	19,1	9,6	1,91	21,97	31,5	22,3	332,5
570,5	29,2	14,6	2,92	24,89	39,5	23,9	416,6
690	21,9	11,0	2,19	27,08	38,0	26,3	401,2
768	21,9	11,0	2,19	29,27	40,2	27,7	424,3
862	21,0	10,5	2,10	31,37	41,9	29,4	441,7



DATOS DE LA PIEZA H (391)

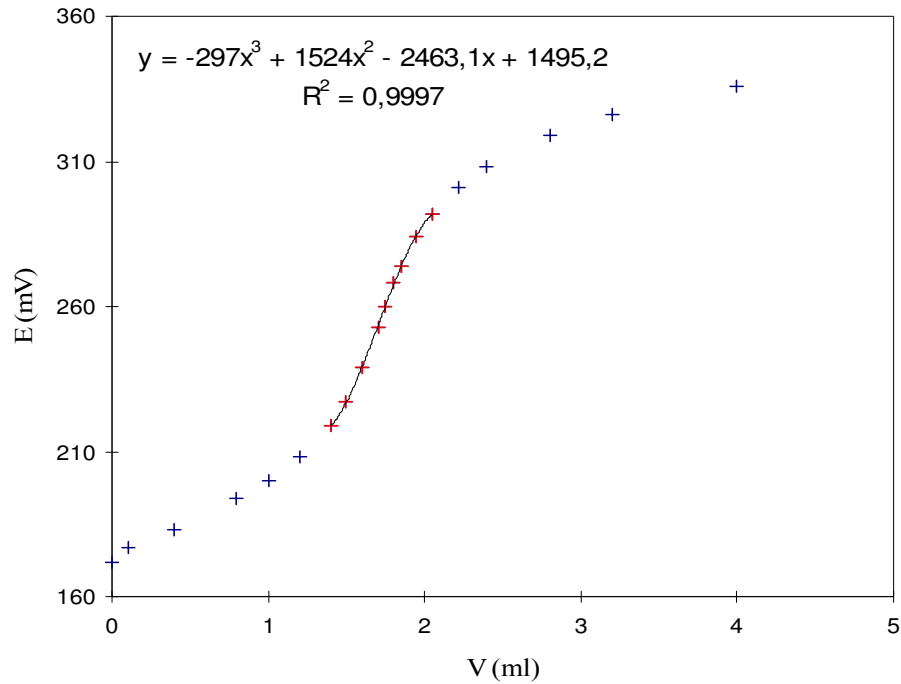


Muestra: H 12 A

V = 20 ml

NO₃Ag = 0,01 N

ml	mV
0,0	172
0,1	177
0,4	183
0,8	194
1,0	200
1,2	208
1,4	219
1,5	227
1,6	239
1,7	253
1,8	260
1,8	268
1,9	274
2,0	284
2,1	292
2,2	301
2,4	308
2,8	319
3,2	326
4,0	336



$$\text{Punto de neutralización} = \frac{1}{3} \frac{1524}{297} = 1,71 \text{ ml}$$

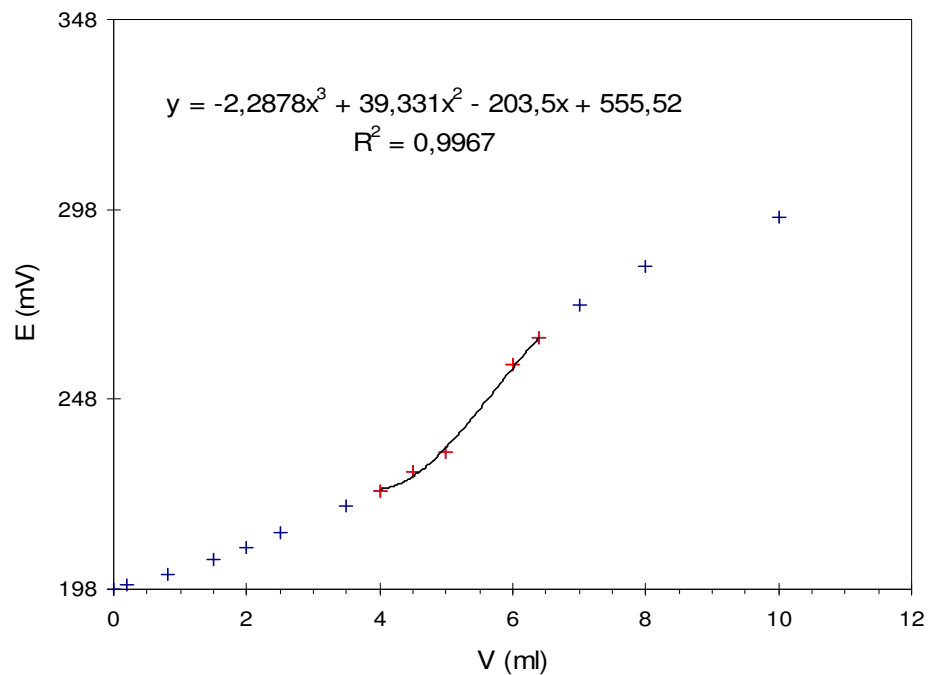
$$\text{Concentración cloruros} = 30,3 \text{ ppm}$$

Muestra: H 12 B

V = 30 ml

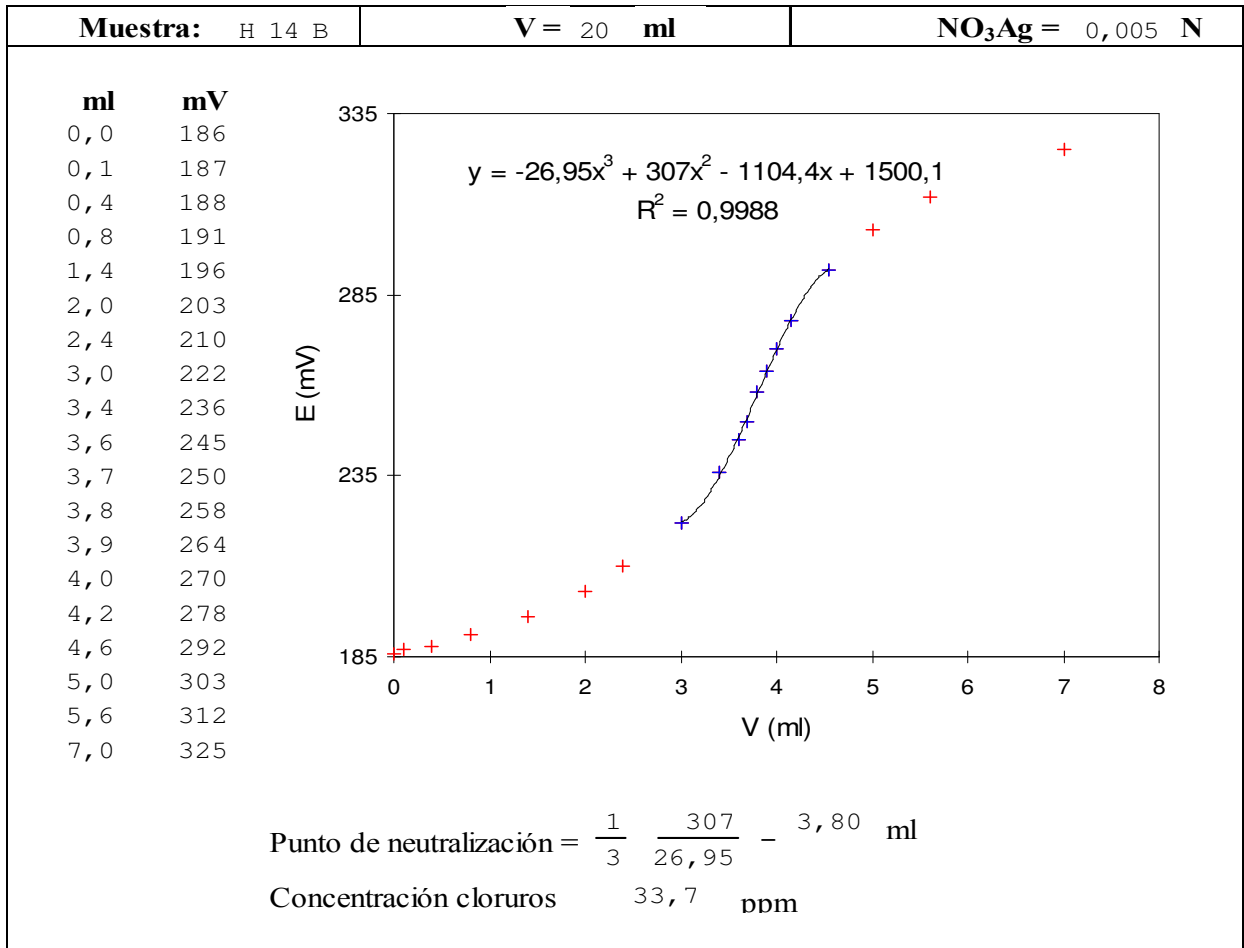
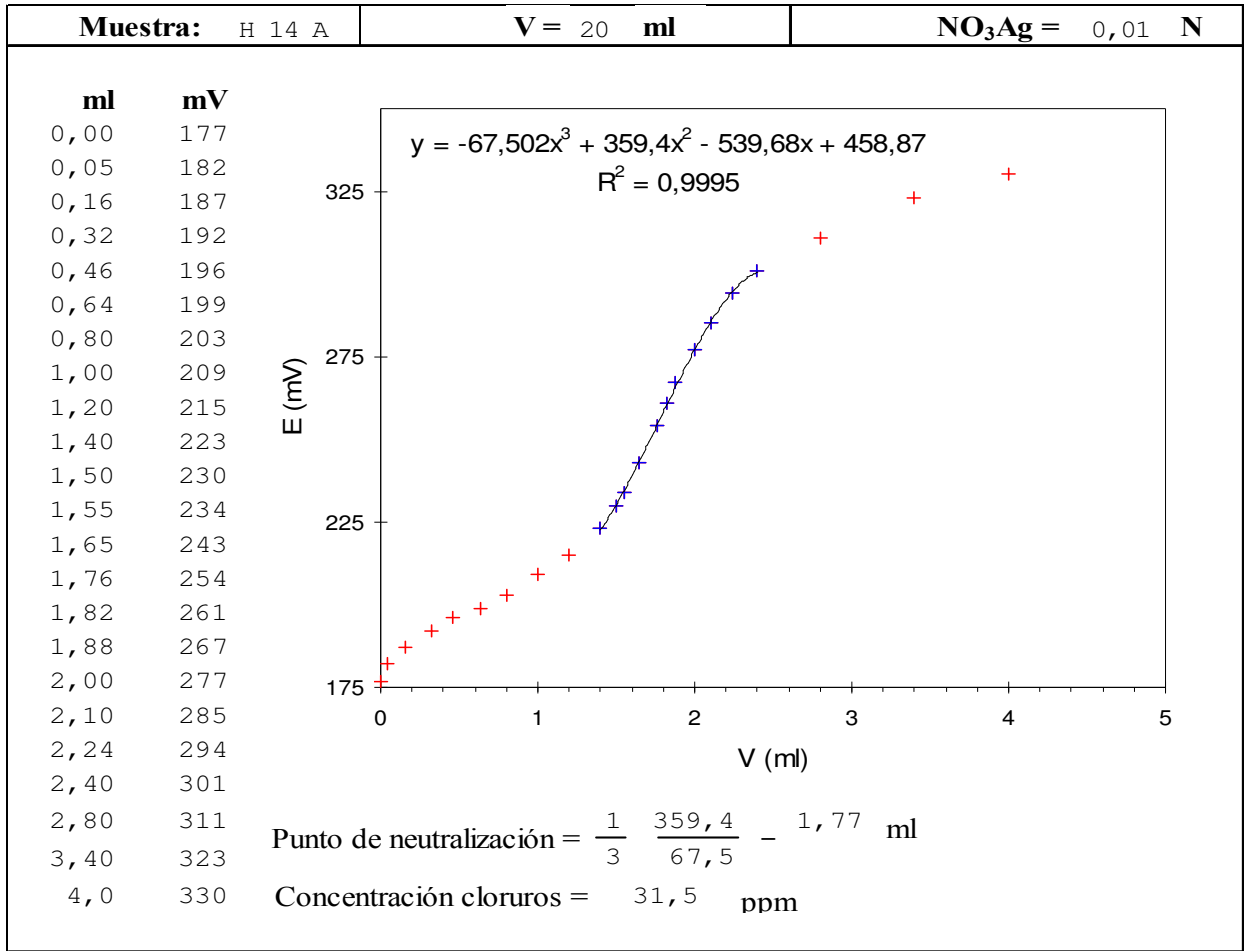
NO₃Ag = 0,005 N

ml	mV
0,0	198
0,2	199
0,8	202
1,5	206
2,0	209
2,5	213
3,5	220
4,0	224
4,5	229
5,0	234
6,0	257
6,4	264
7,0	273
8,0	283
10,0	296



$$\text{Punto de neutralización} = \frac{1}{3} \frac{39,33}{2,287} = 5,73 \text{ ml}$$

$$\text{Concentración cloruros} = 33,9 \text{ ppm}$$

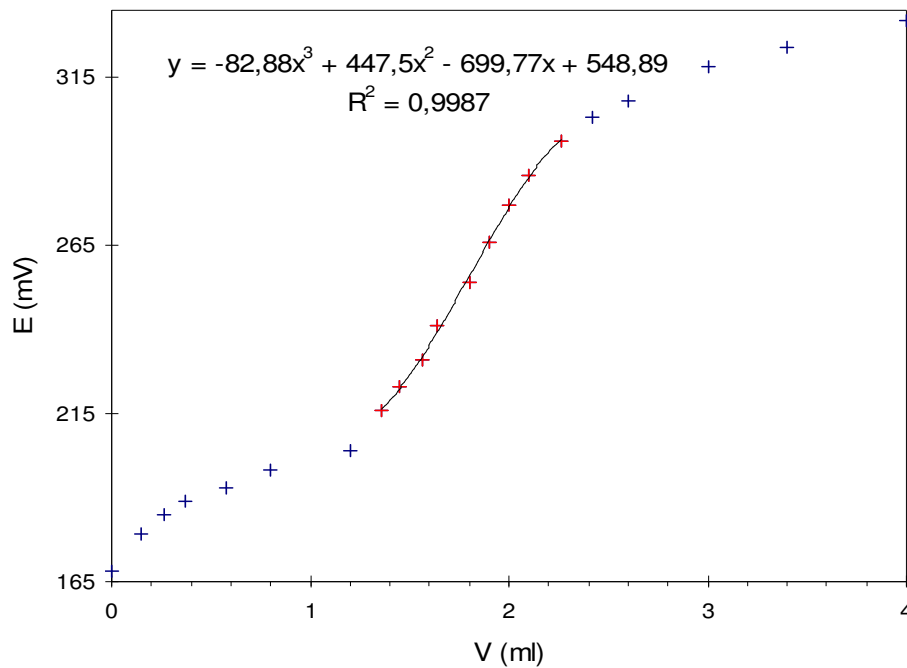


Muestra: H 16 A

V = 20 ml

NO₃Ag = 0,01 N

ml	mV
0,00	168
0,15	179
0,26	185
0,37	189
0,58	193
0,80	198
1,20	204
1,36	216
1,45	223
1,56	231
1,64	241
1,80	254
1,90	266
2,00	277
2,10	286
2,26	296
2,42	303
2,60	308
3,00	318
3,40	324
4,00	332



$$\text{Punto de neutralización} = \frac{1}{3} \frac{447,5}{82,9} - 1,80 \text{ ml}$$

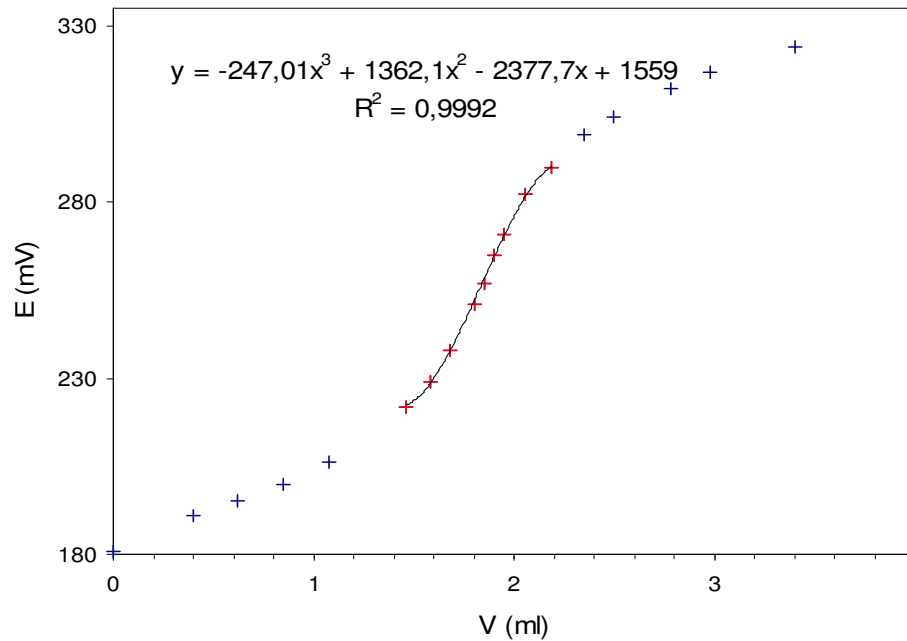
$$\text{Concentración cloruros} = 31,9 \text{ ppm}$$

Muestra: H 16 B

V = 20 ml

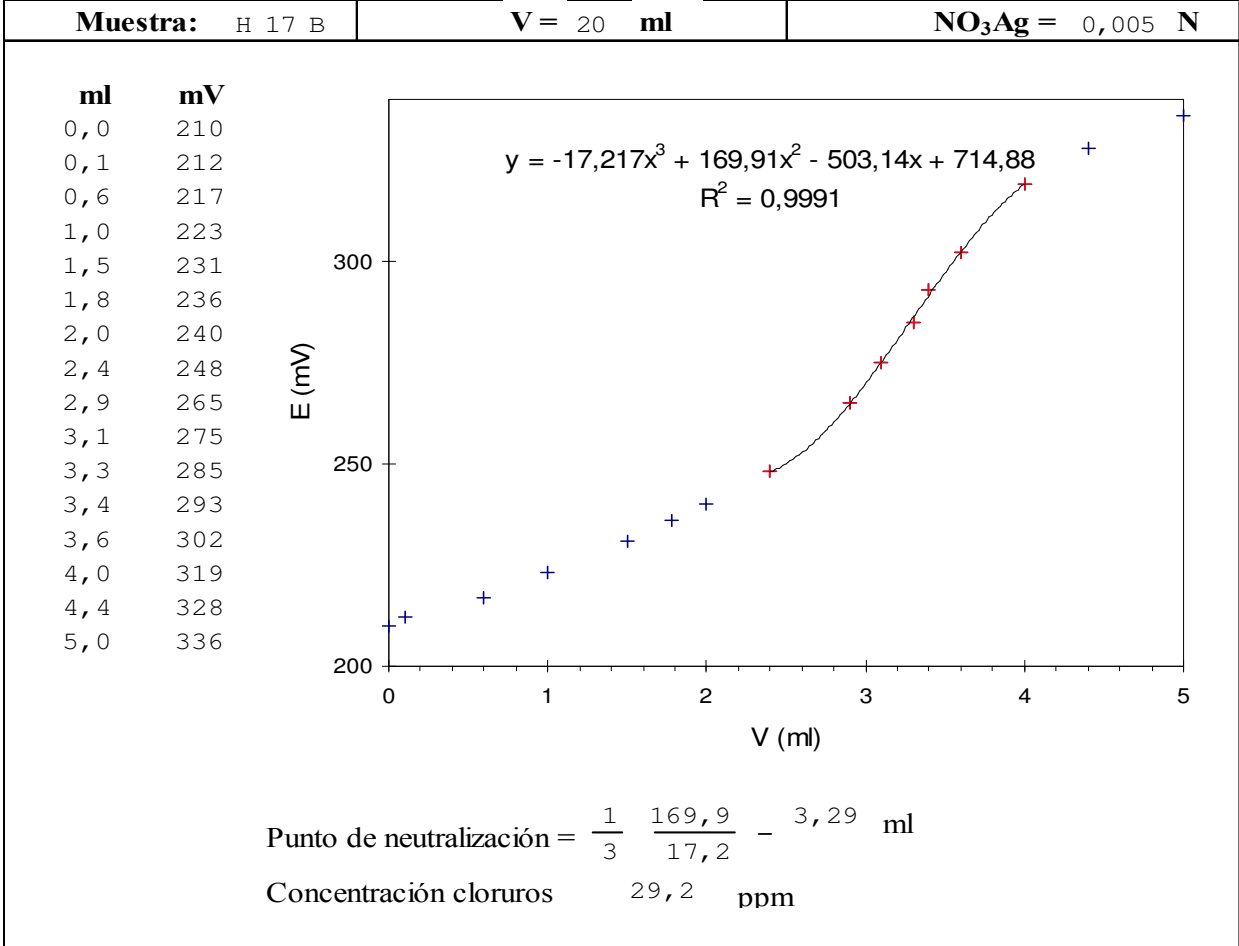
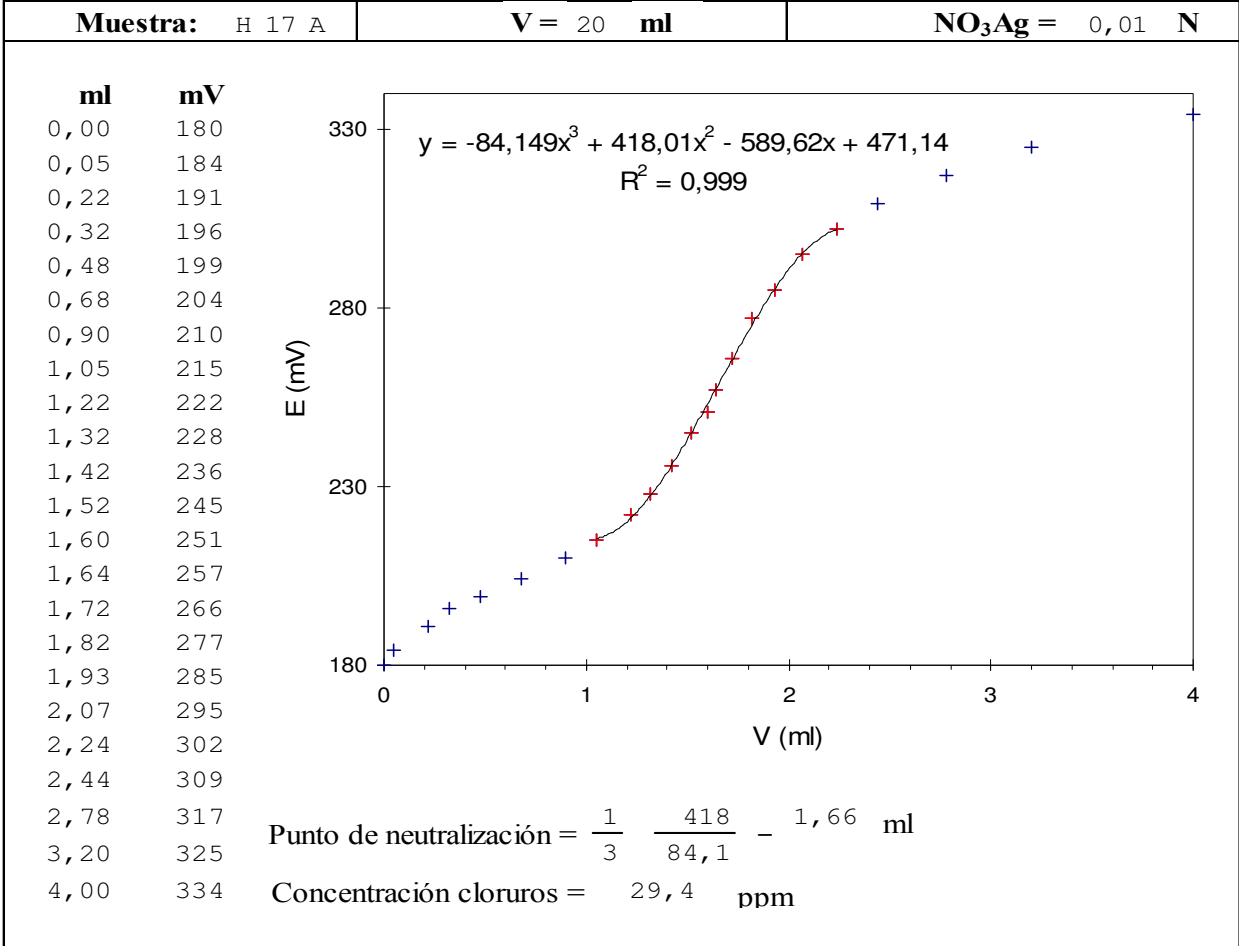
NO₃Ag = 0,01 N

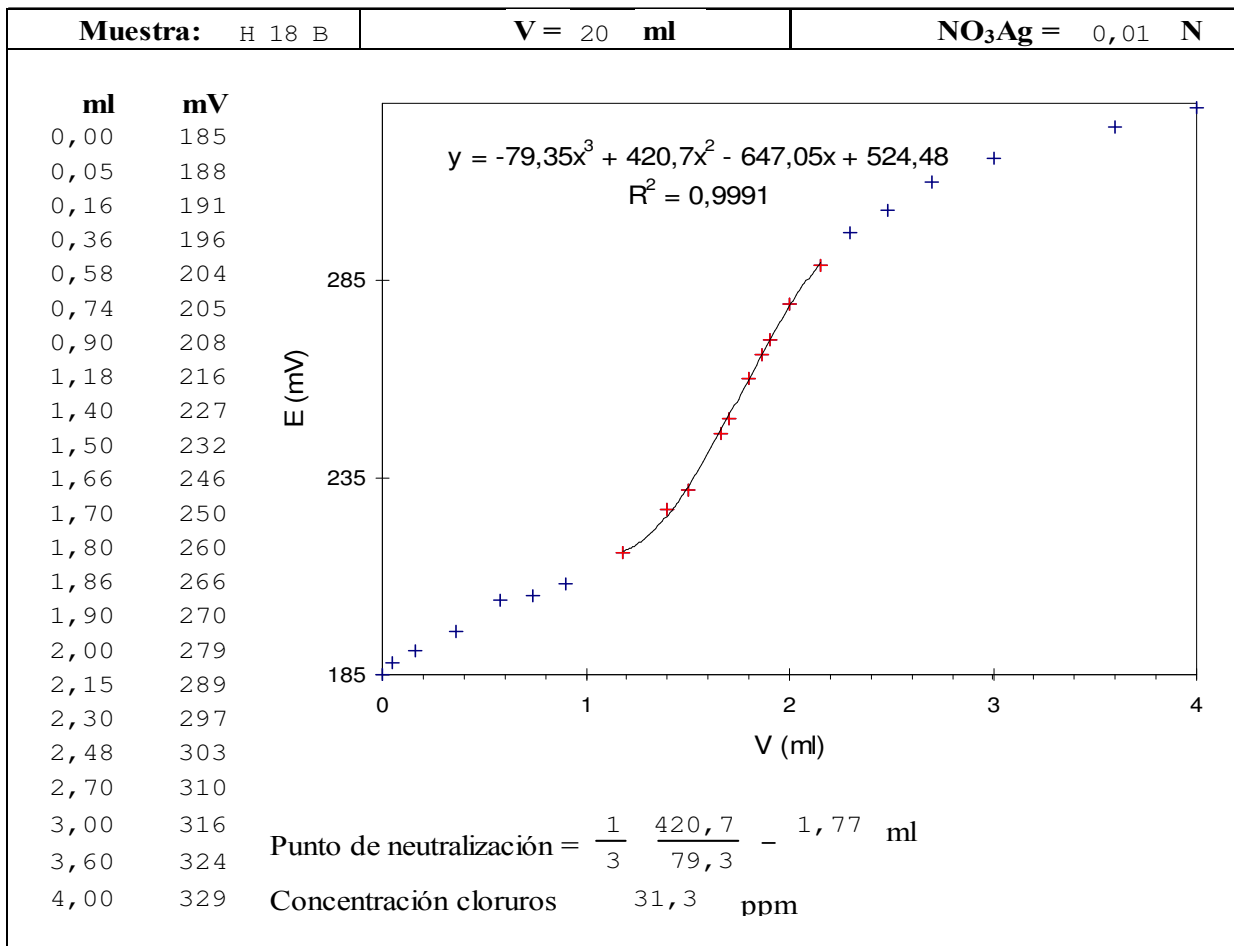
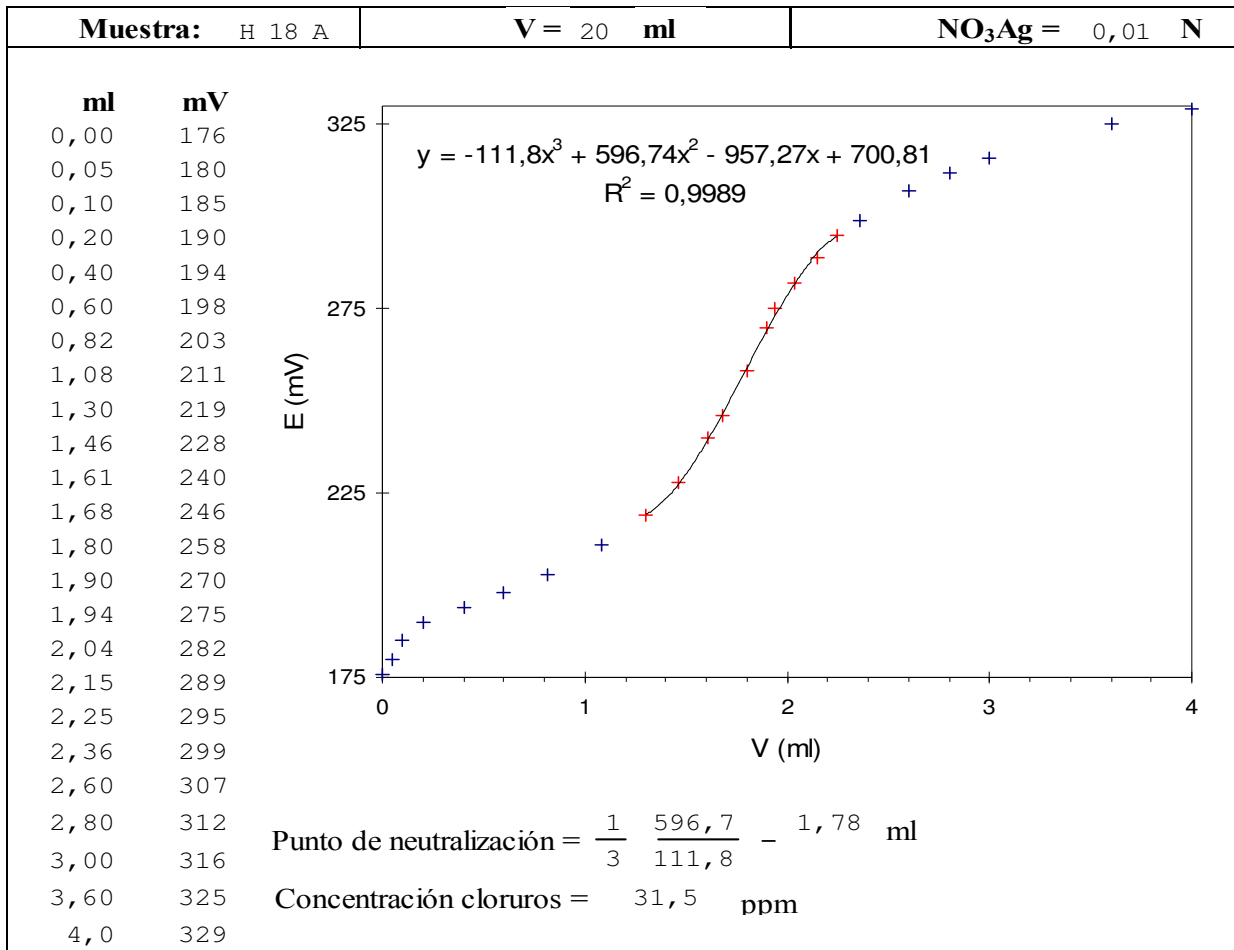
ml	mV
0,00	181
0,40	191
0,62	195
0,85	200
1,08	206
1,46	222
1,58	229
1,68	238
1,80	251
1,85	257
1,90	265
1,95	271
2,06	282
2,19	290
2,35	299
2,50	304
2,78	312
2,98	317
3,40	324
4,00	331



$$\text{Punto de neutralización} = \frac{1}{3} \frac{1362,1}{247} - 1,84 \text{ ml}$$

$$\text{Concentración cloruros} = 32,6 \text{ ppm}$$



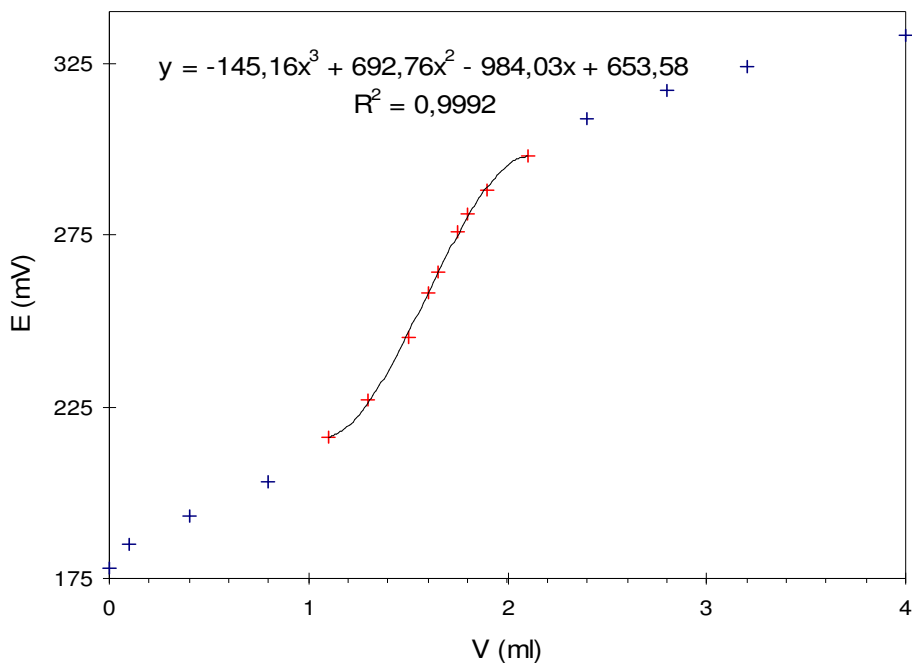


Muestra: H 20 A

V = 20 ml

NO₃Ag = 0,01 N

ml	mV
0,00	178
0,10	185
0,40	193
0,80	203
1,10	216
1,30	227
1,50	245
1,60	258
1,65	264
1,75	276
1,80	281
1,90	288
2,10	298
2,40	309
2,80	317
3,20	324
4,00	333



$$\text{Punto de neutralización} = \frac{1}{3} \frac{692,7}{145,2} = 1,59 \text{ ml}$$

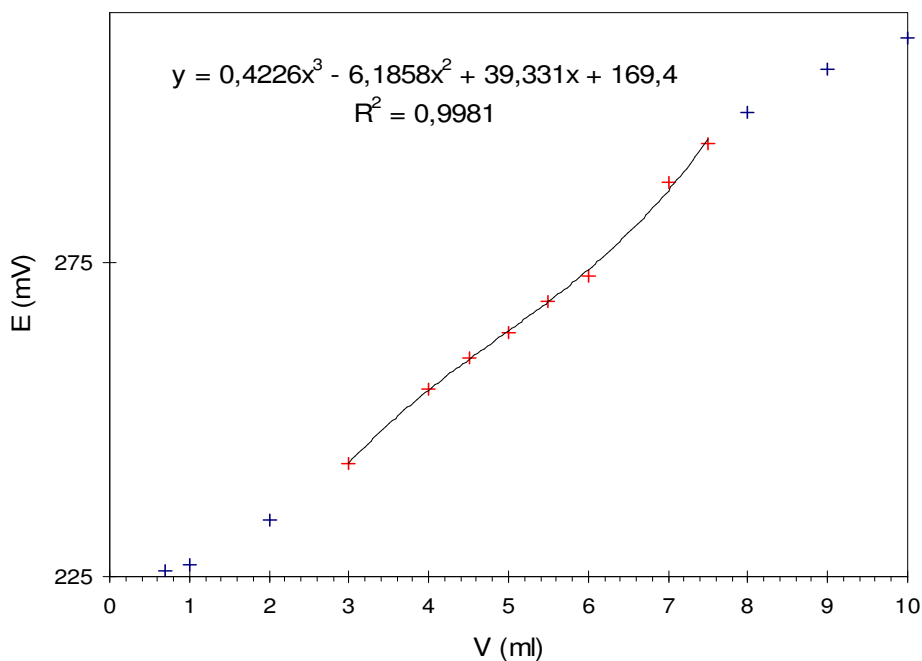
$$\text{Concentración cloruros} = 28,2 \text{ ppm}$$

Muestra: H 20 B

V = 30 ml

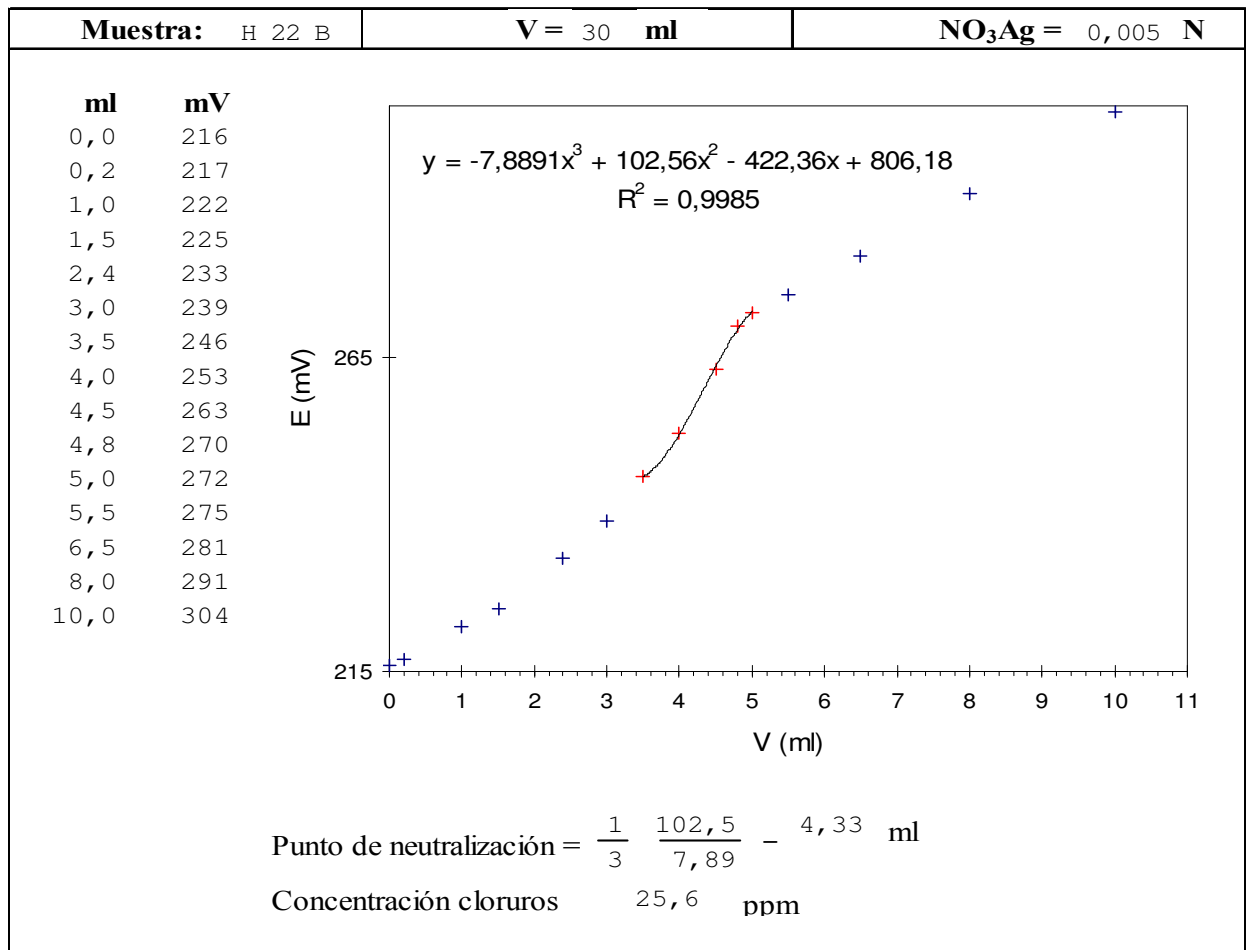
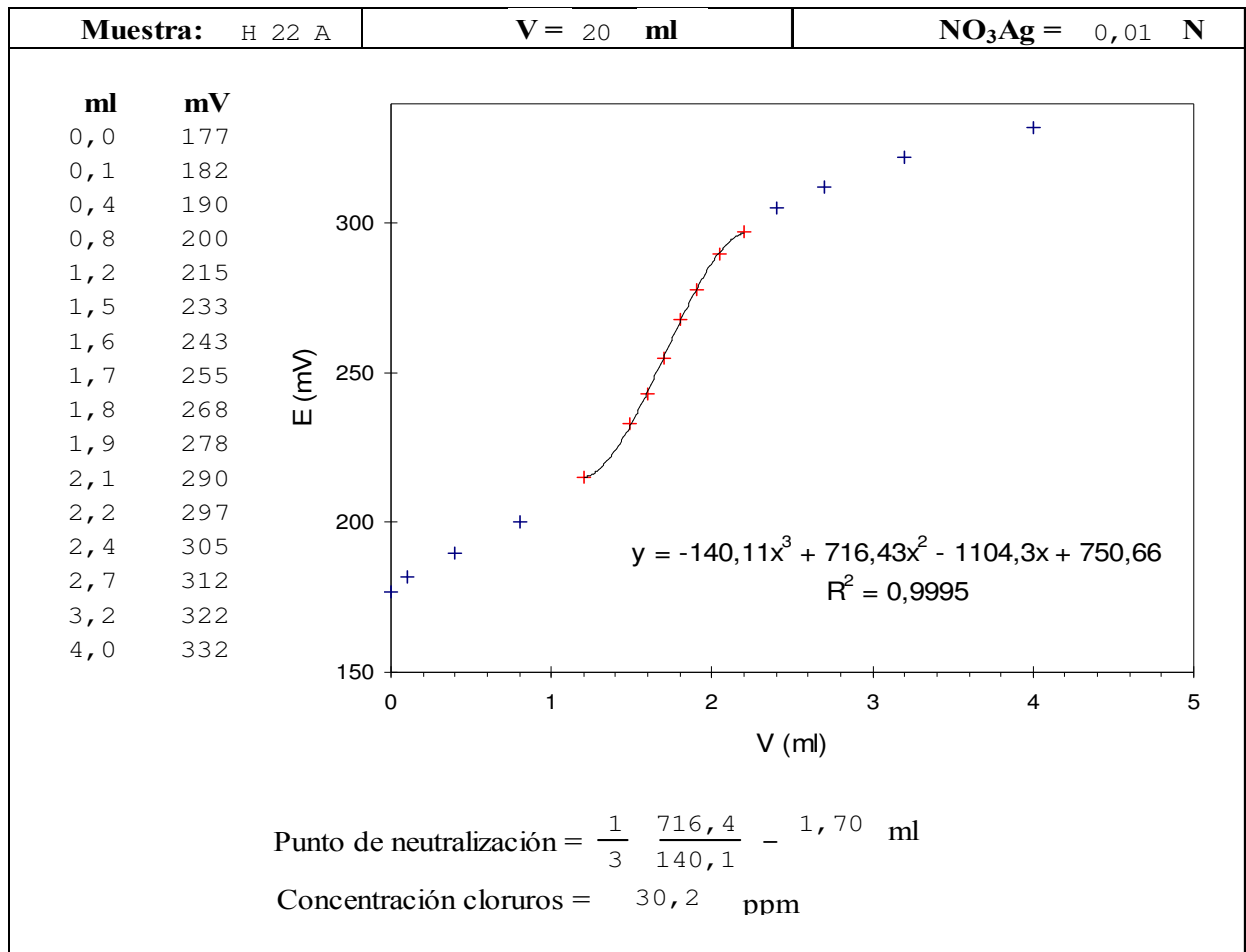
NO₃Ag = 0,005 N

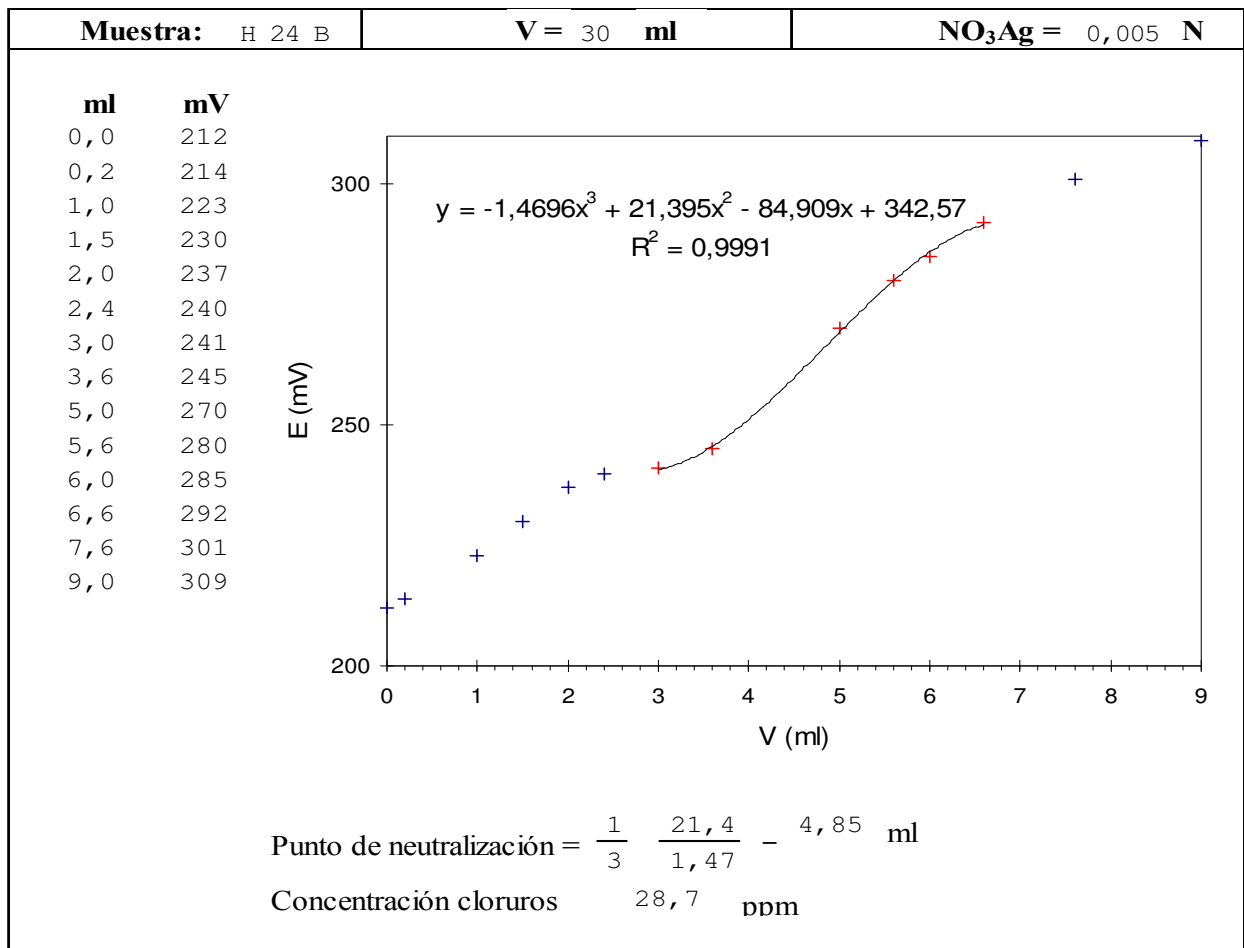
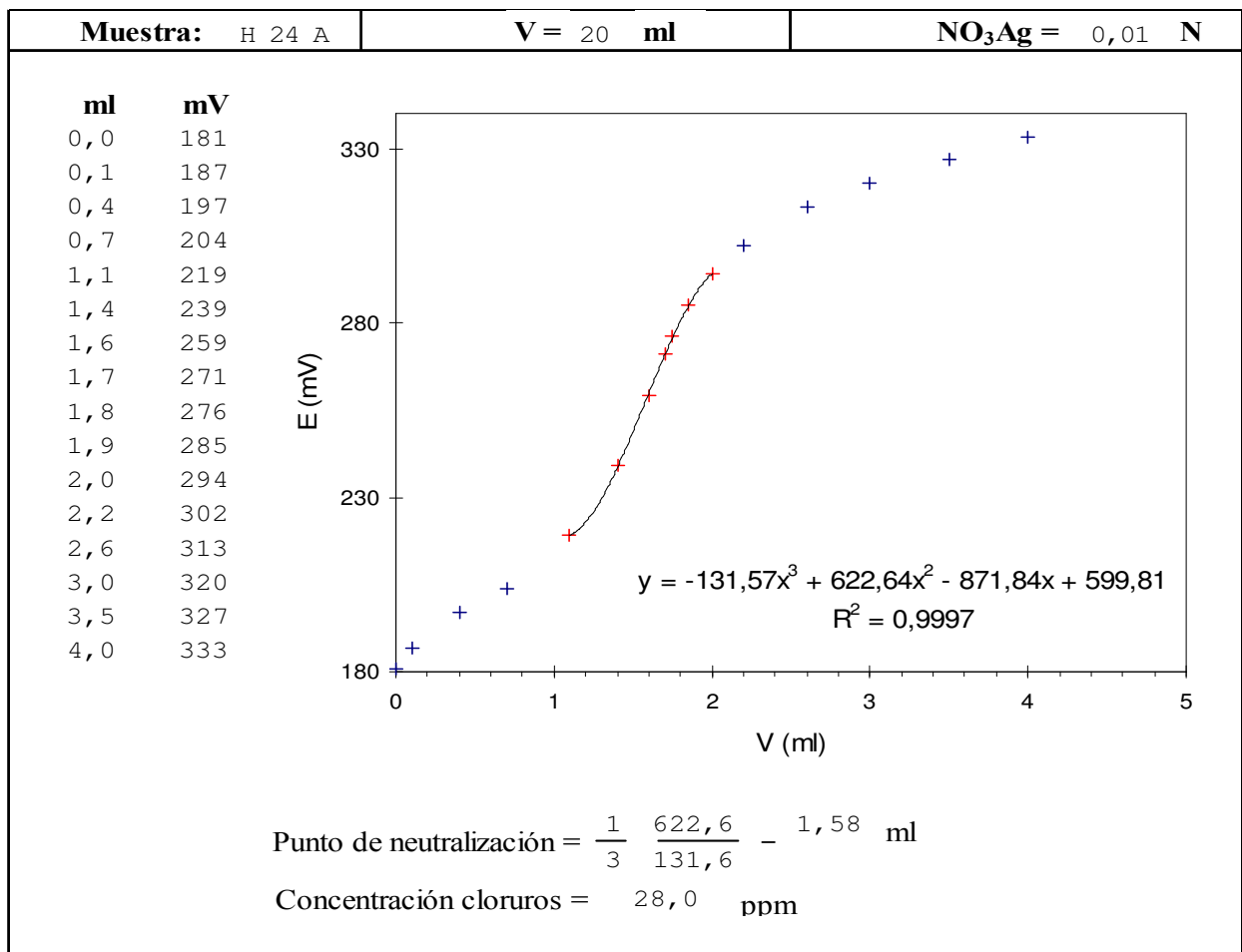
ml	mV
0,7	226
1,0	227
2,0	234
3,0	243
4,0	255
4,5	260
5,0	264
5,5	269
6,0	273
7,0	288
7,5	294
8,0	299
9,0	306
10,0	311

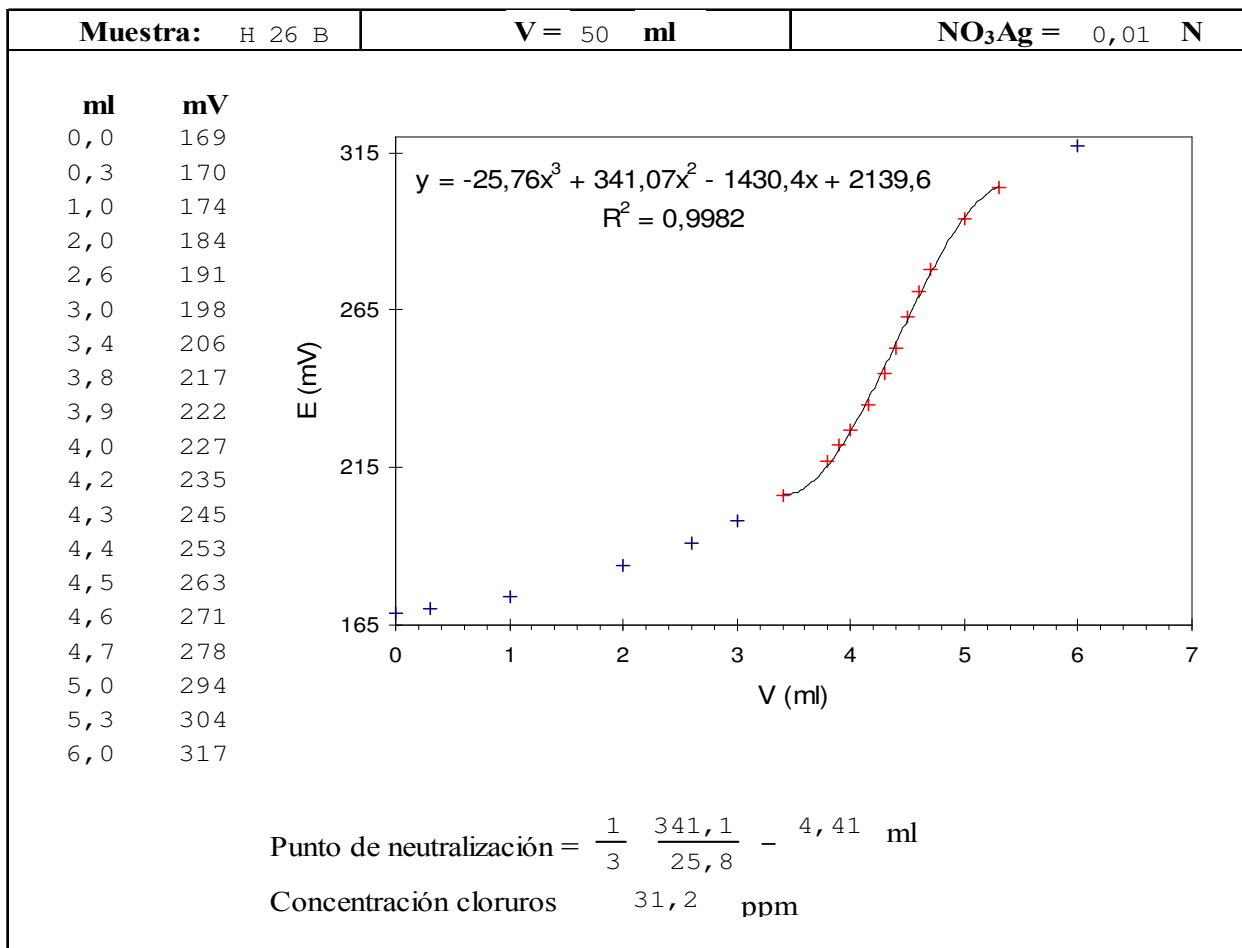
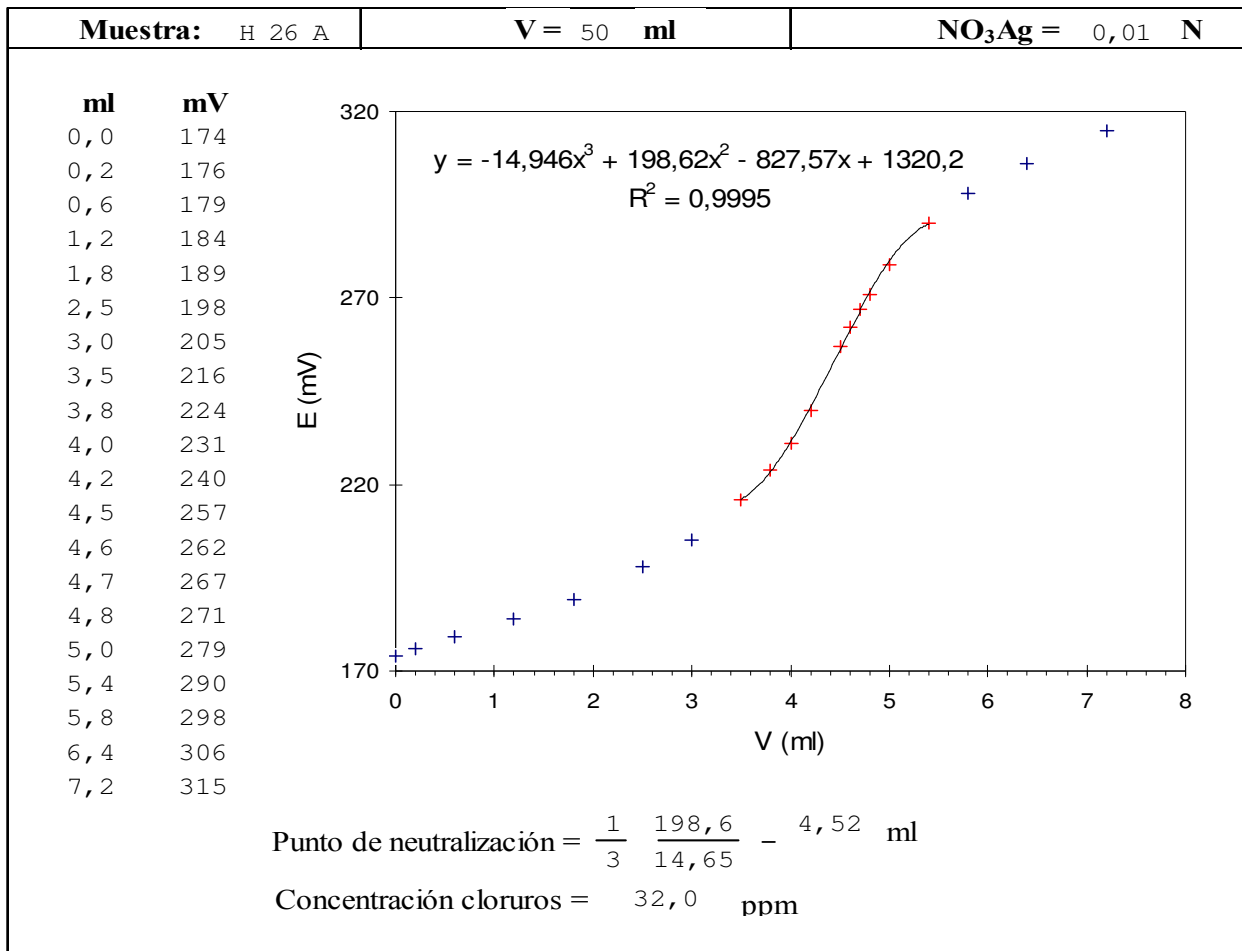


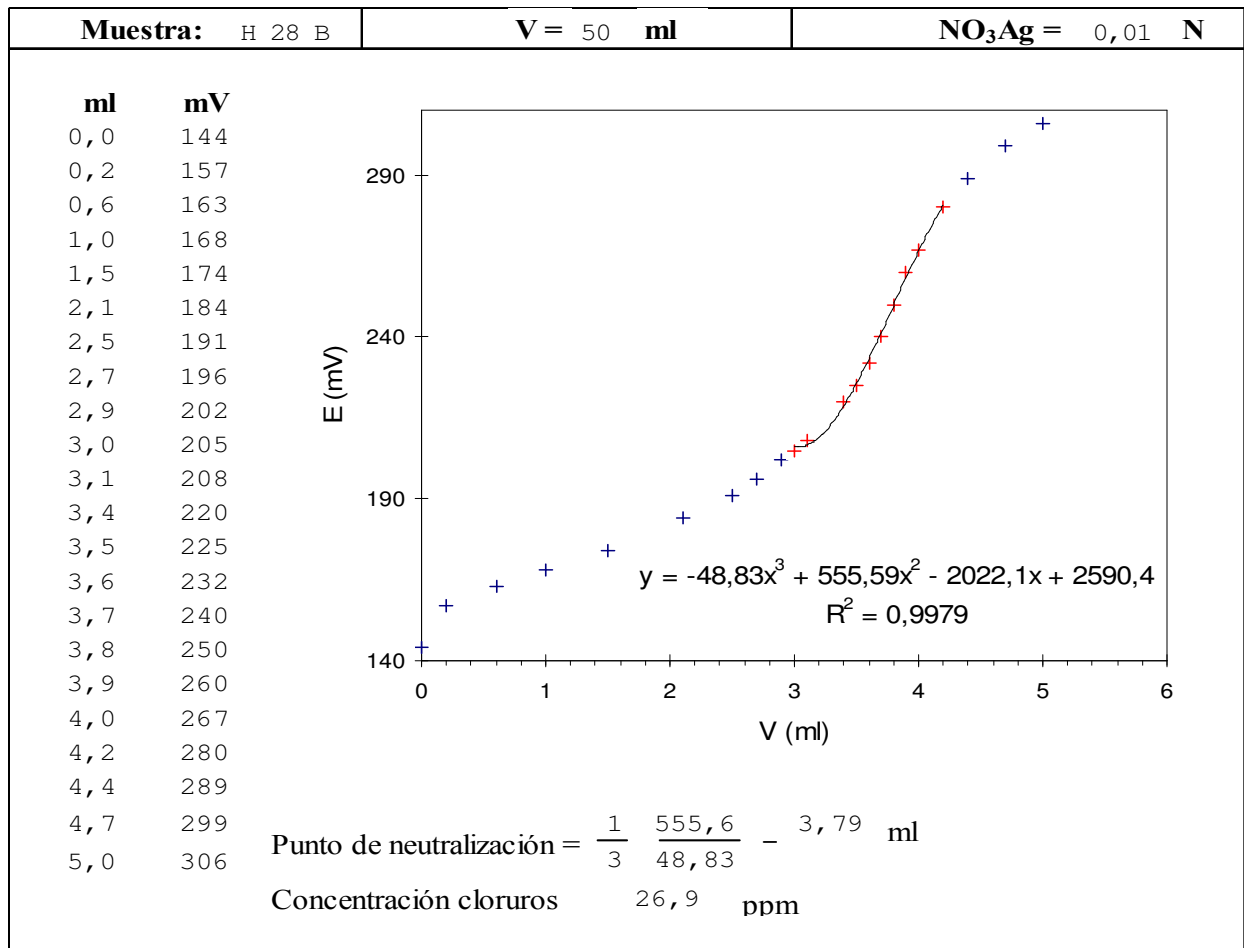
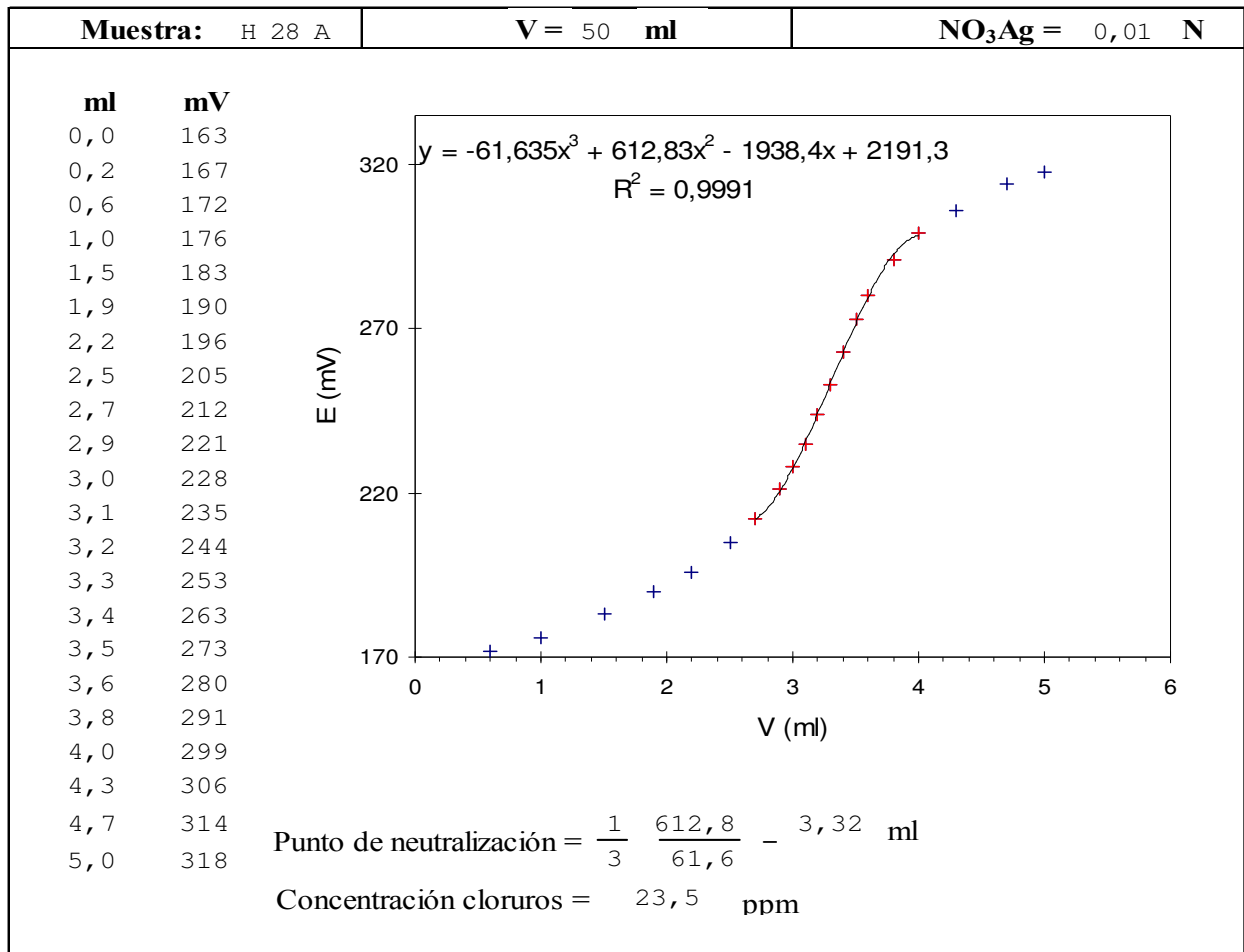
$$\text{Punto de neutralización} = \frac{1}{3} \frac{6,18}{0,42} = 4,90 \text{ ml}$$

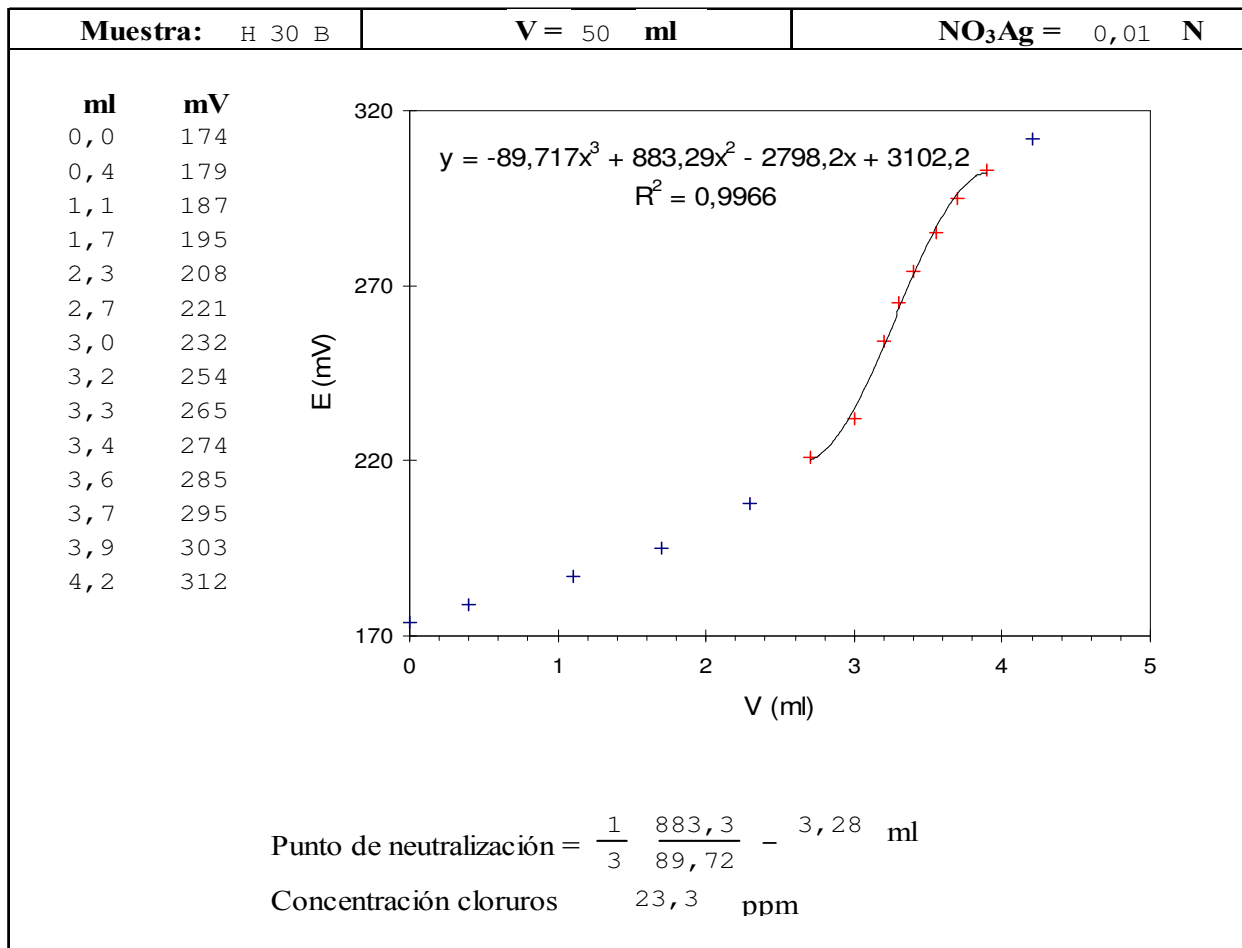
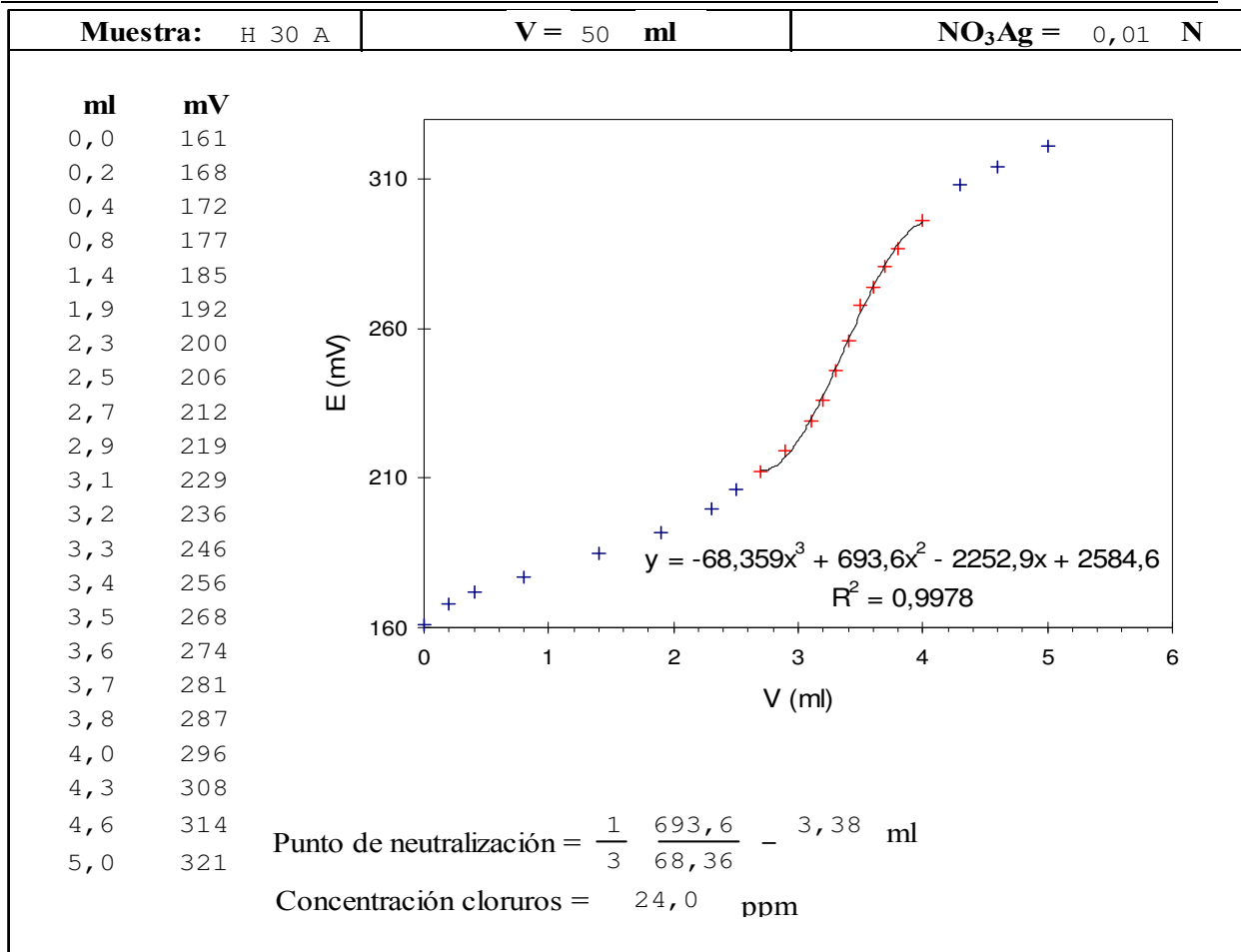
$$\text{Concentración cloruros} = 29,0 \text{ ppm}$$



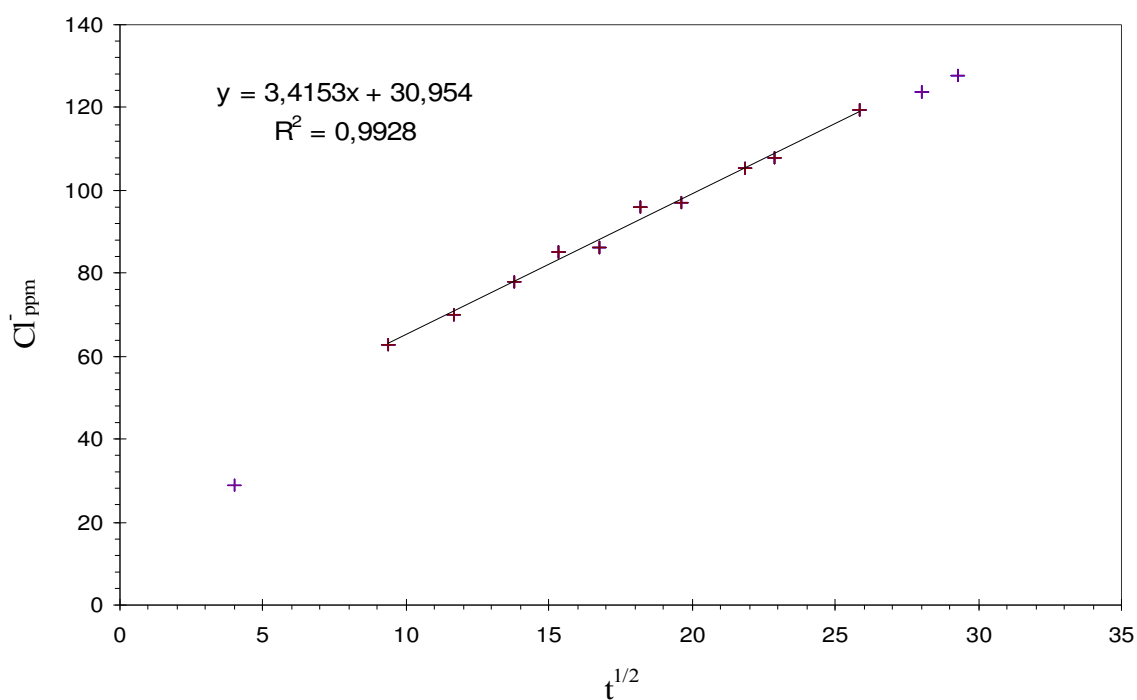








t (h)	ppm (mg/l)	mg/500 (mg)	50ml (mg)	50+ml (mg)	Cl ⁻ (ppm)	t ^{1/2} (h ^{1/2})	Cl ⁻ ppm (ppm)
16	14,5	7,3	0,73	0,0	7,3	4,0	29,0
88	30,0	15,0	1,50	0,7	15,7	9,4	62,9
136	30,5	15,3	1,53	2,2	17,5	11,7	69,9
190	31,5	15,8	1,58	3,8	19,5	13,8	78,0
235	31,9	16,0	1,60	5,3	21,3	15,3	85,1
280	29,2	14,6	1,46	6,9	21,5	16,7	86,1
330	31,3	15,7	1,57	8,4	24,0	18,2	96,1
385	28,6	14,3	1,43	9,9	24,2	19,6	97,0
477	30,0	15,0	1,50	11,4	26,4	21,8	105,5
524	28,2	14,1	1,41	12,9	27,0	22,9	107,9
667	31,2	15,6	3,12	14,3	29,9	25,8	119,5
784	27,0	13,5	2,70	17,4	30,9	28,0	123,6
858	23,6	11,8	2,36	20,1	31,9	29,3	127,6



CONCLUSIONES

8 CONCLUSIONES

Del presente trabajo de investigación se pueden obtener las siguientes conclusiones finales:

1) De un hierro arqueológico nunca será posible eliminar de forma absoluta todos los cloruros. Y que estos cloruros residuales siempre podrán ser capaces de iniciar un nuevo proceso de corrosión del hierro.

2) El periodo de tiempo inmediatamente posterior a la extracción del yacimiento arqueológico es fundamental para la posterior conservación de un objeto de hierro. El secado del hierro es el responsable de las alteraciones postexcavación. Por lo tanto, el acondicionamiento a mínima humedad relativa, válido para la mayoría de los metales, no es aplicable a un objeto de hierro recién excavado.

3) El acondicionamiento ideal de un hierro recién excavado consiste en mantener la humedad original del lugar del yacimiento arqueológico. No obstante, es igual de efectivo y más práctico, sumergir el hierro en soluciones de pH básico, iniciando así, ya desde ese momento, su estabilización.

4) La aplicación de un tratamiento de estabilización no tiene exactamente la misma efectividad sobre un objeto de hierro arqueológico de procedencia terrestre que si es de procedencia marina. No presentan exactamente los mismos productos de corrosión ni en las mismas proporciones.

5) El tratamiento de estabilización no da los mismos resultados en un hierro forjado que en un hierro fundido. La técnica de elaboración influye directamente en el estado de conservación y, por tanto, en la eficacia de los tratamientos aplicados.

6) La velocidad de eliminación de iones cloruros en un tratamiento de estabilización de un hierro forjado de procedencia terrestre también está controlada, en sus primeras etapas, por el proceso físico de difusión de los iones cloruros a través de la capa de productos de corrosión.

7) La proporcionalidad entre la cantidad de cloruros eliminados frente a la raíz cuadrada del tiempo empleado en su eliminación, propia del proceso de difusión, se detecta incluso en hierros forjados con abundante núcleo metálico y escaso grosor de pátina. No obstante, la línea recta resultante de la representación gráfica de estos datos se mantiene tan solo durante

un periodo de tiempo de aproximadamente 100 horas (5 días) después de su inmersión en el baño de estabilización.

8) El incremento y disminución paródica de la temperatura del baño de estabilización acelera el proceso de eliminación de iones cloruro, llegando a duplicar la efectividad del tratamiento.

9) No se ha comprobado la eficacia en la adición de un agente tensoactivo que disminuya la tensión superficial del líquido del baño de estabilización. De hecho, en los dos casos aplicados, la velocidad de eliminación de cloruros ha disminuido. No obstante, pensamos que este hecho no se debe al tensoactivo sino a la finalización natural del proceso de estabilización.

10) La aplicación de ultrasonidos en el baño de estabilización no supone ninguna mejora en la disolución y eliminación de iones cloruros. También, en los dos casos tratados, se detectó una disminución en la eliminación de cloruros. No obstante, por las mismas razones que en el caso anterior, pensamos que los ultrasonidos pueden no acelerar un proceso de disolución iónico pero tampoco tienen porque ralentizarlo.

11) La representación gráfica de la cantidad de cloruros eliminados frente a la raíz cuadrada del tiempo de su eliminación, aunque limitada a un corto periodo de tiempo, es un método aplicable a hierros forjados de procedencia terrestre. Método que permite constatar la finalización del tratamiento de estabilización y comparar, de manera objetiva, la eficacia de distintos tratamientos de estabilización por lavado.

DOCUMENTACIÓN GRÁFICA

9 DOCUMENTACION GRAFICA



Ilustración 16 pHmetro y microburetas



**Ilustración 17 Radiografía de la
pieza 1121 (E)**



Ilustración 18 Pieza 850 (D)



Ilustración 19 Detalle de la pieza 850 (D)



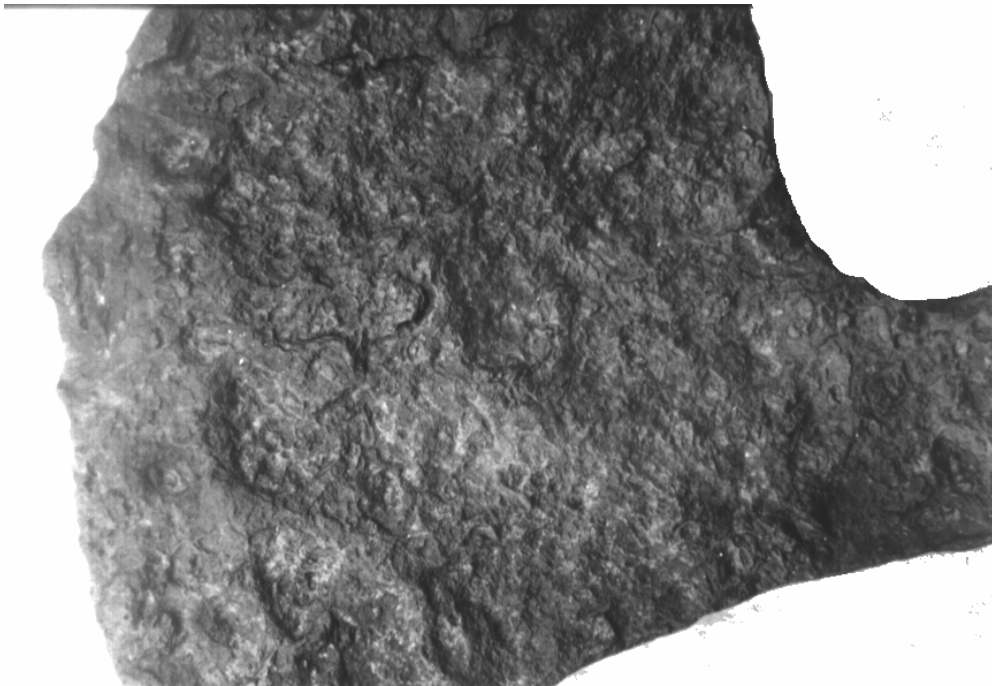
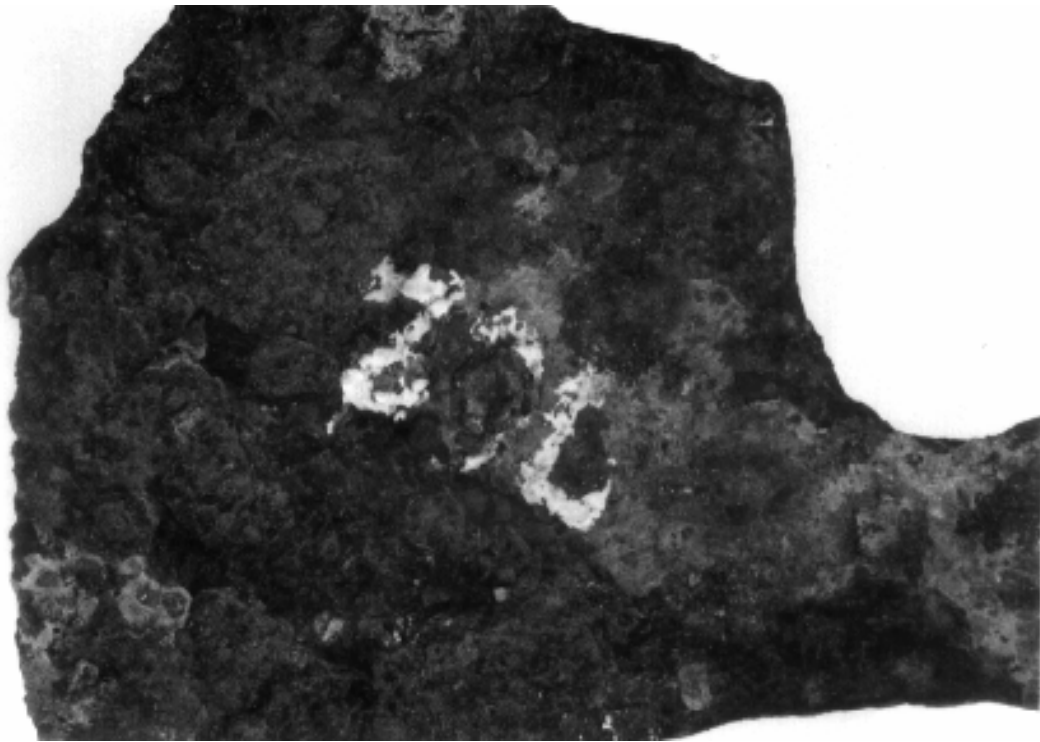


Ilustración 20 Detalle de la pieza 702 (B) antes y despues del tratamiento

BIBLIOGRAFÍA

10 BIBLIOGRAFÍA

La bibliografía específica sobre el tema que nos ocupa no es abundante, pero además, en la mayoría de los casos, es de difícil localización⁵⁸. Como muestra baste observar la diversidad del origen de las siguientes publicaciones, muchas de ellas de edición local y de reducida tirada. Existen revistas especializadas de prestigio como *Studies in Conservation*, intentos de revisiones bibliográficas (Richey, 1982), e incluso una publicación internacional de resúmenes bibliográficos (AATA⁵⁹), pero hasta ahora, están enfocados de forma parcial y continúan sin recogerse las pequeñas publicaciones. Puede que esta diversificación se deba al escaso tiempo de existencia de esta especialidad y al carácter interdisciplinar de la conservación y restauración, por ello sería de gran ayuda para las labores de divulgación e investigación, el que existiera una publicación de carácter internacional, a semejanza de como ocurre con otras ciencias.

ALDAZ A., ESPAÑA T., MONTIEL V., LOPEZ-SEGURA M., "A Simple Tool for the Electrolytic Restoration of Archaeological Metallic Objects with Localized Corrosion", *Studies in Conservation* 31 (1986) 175 176.

ADROHER A.M^a, PONS E., RUIZ DE ARBULO J., "El yacimiento de Pontós y el comercio de Emporion y Rhode", *Archivo Español de Arqueología* 66 (1993), Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

AMITRANO R., "Restauración y arqueología submarina", *Pátina* 4 (1990) 2 15, Revista anual de la Escuela de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, Madrid, 1990.

ANDRADE C., FELIU S., "Fundamentos teóricos de la corrosión", *Corrosión y protección metálica* I, pp.3 25, Ed: C.S.I.C, Madrid. 1991.

⁵⁸ Las notas a pie de página son referencias citadas por los autores pero no consultadas por no haberse podido localizar o por estar escritas en idiomas distintos al inglés o francés.

⁵⁹ Art and Archaeology Technical Abstracts, Publicación semestral editada por The Getty Conservation Institute en asociación con el International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works (IIC)

- AREVALO A., "La fosfatación del hierro y su acción anticorrosiva frente al medio marino", Instituto Español de Oceanografía, Madrid. 1958.
- ARGO J., "A qualitative test for iron corrosion products", *Studies in conservation* 26 (1981) 140 142, Ottawa. 1981.
- ARMSTRONG R.D., ZHOU S., "The Corrosion Inhibition of Iron by Silicate Related Materials", *Corrosion Science*, Vol.28, No. 12, (1988) pp.1177 1181, Newcastle. 1988.
- ARNOULD-PERNOT P., FORRIÈRES C., MICHEL H., WÉBER B., "Optimisation d'un traitement de dechloruration d'objets ferreux par plasma d'hydrogene", *Studies in Conservation* 39 (1994) 232 240.
- ARRIETA M., "Factores que intervienen en la calidad de un recubrimiento electrolítico", *ION*, 126, Vol.XII (1952) 11 14, Madrid. 1952.
- ASHURST, J. y otros, "The Repair and Maintenance of Cast Iron and Wrought Iron" (La reparación y conservación del hierro fundido y del hierro forjado), *Practical Building Conservation Vol 4*. XXXX
- BARKER B.D., KENDELL K., O'SHEA C., "The Hidrogen Reduction Process for the Conservation of Ferrous Objects", *Conservation of Iron (Symposium)* pp.23 27, Greenwich. 1982.
- BARRANDON J.N., "L'Analyse des objets metalliques", *L'Archeologie et ses methodes (Pelletier A)*, Ed.:Horvath. 1985.
- BASTIDAS José M^a, MACIAS M^a Angeles, "Técnicas electroquímicas", *Corrosión y protección metálicas II*, pp.155 191, Ed: C.S.I.C, Madrid. 1991.
- BERTHOLON R., PAIN S., "Electrodialisis aplicada a la desclorificación de los metales férricos", *ARAAFU, Journées sur la Conserv, y Rest, des Biens Culturels*, Paris. 1987.
- BERTHOLON Régis, RELIER Caroline; "Les metaux archeologiques" (Los metales arqueológicos), capítulo de "La conservation en archeologie", Ed.Masson, Paris 1990.
- BETANCOURT N., HOANG NGOC T., CORVO F., "Comparación de métodos de análisis para la determinación de la velocidad de depósito de cloruros marinos", *Rev, Iber, Corros, y Prot, VOL.XIX Núm.2* (1988), La Habana. 1988.
- BIRD V., HUDGES H., "Examen metalúrgico de dos espadas de hierro procedentes de Lukistan", *Studies in Conservation* 13 (1968) 215 223, . 1968.
- BLACK J.W.B., "Choosing a Conservation Method for Iron Objects", *Conservation of Iron (Symposium)* pp.15, Greenwich. 1982.

- BLACKSHAW S.M., "An Appraisal of Cleaning Methods for Use on Corroded Iron Antiquities", Conservation of Iron (Symposium) pp.16 21, Greenwich. 1982.
- BREWER, C.W., "Ancient Methods of Metal Fabrication", The Conservation & Restoration of Metals (Symposium) pp.1 9, Edinburgh. 1979.
- BRYCE, T., "Alkaline Sulphite treatment of Iron an the National Museum of Antiquities of Scotland", The Conservation & Restoration of Metals (Symposium) pp20 23, Edinburgh. 1979.
- CALLEJA J., "Corrosión de armaduras en los hormigones armados y pretensados", ION, 305, VOL.XXVI (1966) 701 713, Madrid. 1966.
- CALVO F.A., GUILMANY J.M., "La metalurgia desde su historia", Química e Industria Vol.27 Num.9, pp.643-649, Madrid 1981.
- CLARKE R.W., BLACKSHAW S.M, (Compiladores), "Conservation of Iron", Trustees of the National maritime Museum, Greenwich. 1982.
- CORFIELD M., "Radiography of Archaeological Ironwork", Conservation of Iron (Symposium) pp.8 14, Greenwich. 1982.
- CORNELL R.M., GIOVANOLI R., "Transformation of akaganéite into goethite and hematite in the presence of Mn" Clays and clay minerals, 39 (1991) 144-150.
- COSTA J.M., PASTOR E., VILARRASA M., "Corrosión de aceros en ambiente marino", Rev, Iber, Corros, y Prot, Vol.XIX núm.1 pp.29 31 (1988), Barcelona. 1988.
- DAMBORENEA J.J., GONZALEZ J.A., VAZQUEZ A.J., "Estudio General sobre los Inhibidores de Corrosión", Metalurgia y Electricidad, Madrid. 1981.
- DANIELS V.D., BLACKSHAW S.M., "Selecting safe materials for use in the display and storage of antiquities", ICOM 5 (78/23/2) Zagreb, Londres. 1978.
- DANIELS V.S., PASCOE M.W., HOLLAND L., "Plasma reactions in the Conservation of Antiquities", The Conservation & Restoration of Metals (Symposium) pp61 69, Edinburgh. 1979.
- DAUMAS S., MASSIANI Y., CROUSIER J., "Microbiological Battery Induced by Sulphate Reducing Bacteria", Corrosion Science, Vol.28, No.11 (1988), pp.1041 1050, Marsella. 1988.
- DE LA BAUME, S., "Desalación de maderas arqueológicas por electroforesis". Journees sur la conservation-restauration des biens culturels. ARAAFU (Universite Paris). 1987
- ESPADA L., DOS SANTOS C., NOVOA X.R., "Influencia relativa de los iones cloruro y sulfato en la corrosión del hierro", Rev, Metal, 22 (6) 1986, Madrid. 1986.

- FABECH E.W., TRIER J., "Notes on the Conservation of Iron, Especially on the Heating to Redness and the Lithium Hydroxide Methods", en 78/23/13 de las Actas del 5º encuentro trienal del ICOM, Zagreb, 1978, pp.1 6.
- FELIU S., "Cuantificación del efecto de los cloruros en la durabilidad de estructuras metálicas y recubrimientos", Ingeniería Naval, núm.653, pp.493 497 (1989), Madrid. 1989.
- FELIU S., "Principios de Electroquímica", Principios de Electroquímica, Madrid. 1984.
- FELIU S., MORCILLO M., "Corrosión atmosférica", Corrosión y protección metálicas II, pp.23 40, Ed.: C.S.I.C. Madrid.
- FRANCAIX J., "L'Apport de la spectrometrie d'emission a plasma dans l'analyse des objets metalliques anciens", ICOM 5 (78/23/11) Zagreb, Paris. 1978.
- FRANCE LANORD A., "Metales y tratamientos peligrosos", MUSEUM, Vol.XXXIV, nº1, UNESCO, Paris. 1982.
- FRANCE LANORD A., "Les metaux anciens", L'Archeologie et ses methodes (Pelletier A), Ed.:Horvath. 1985.
- GALVELE J.R., "Pasividad", Corrosión y protección metálicas I, pp.54 67, Ed: C.S.I.C, Argentina. 1991.
- GERISCHER H., "Remarks On The Electronic Structure of the Oxide Film on Passive Iron and the Consequences for the its Electro", Corrosion Science, Vol.29, No.2/3 (1989) pp.191 195, Berlin. 1989.
- GETTENS R.J., "Mineral alteration products on ancient metal objects", Thomson G, Ed.:Butterworths, Londres, 1963, RAIC (I), EEUU. 1961.
- GILBERG M.R., SEELEY N.J., "Liquid ammonia as a solvent and reagent in conservation", Studies in Conservation 27 (1982) 38 44, Londres. 1982.
- GILBERG M.R., SEELEY N.J., "The identity of compounds containing chloride ions in marine iron corrosion products, A critical review", Studies in Conservation 26 (1981) 50 56, . 1981.
- GILBERG Mark R., SEELEY Nigel J., "The Alkaline Sodium Sulphite Reduction Process for Archaeological Iron: A Closer Look" (El tratamiento alcalino de reducción con sulfito sódico para el hierro arqueológico), Studies in Conservation, 27 (1982) pp.180 184.
- GONZALEZ J.A., OTERO E., "Corrosión en la industria química: generadores de vapor", Corrosión y protección metálicas I, pp.157 179, Ed: C.S.I.C, Madrid. 1991.

- GUICHEN G., "Un desafío a la profesión", UNESCO, MUSEUM, Vol.XXXIV, nº1, Paris. 1982.
- GUILLEN M.A., "Tendencias en protección catódica", Corrosión y protección metálicas II, pp.108 132, Ed: C.S.I.C, Madrid. 1991.
- GUTIERREZ C., "Utilización de técnicas ópticas para la identificación de productos de corrosión", Corrosión y protección metálicas II, pp.193 207, Ed: C.S.I.C, Madrid. 1991.
- HERNANDEZ J.A., MURILLO J.J., "La metalurgia del hierro del Moncayo en época celtibérica", Revista Química e Industria, 5 de mayo de 1983, Zaragoza. 1983.
- HEROLD, Karl, "Konservierung von archäologischen bodenfunden: metall, Keramik, Glass", pp.64-77
- JANOSKA Péter, "The importance of material testing: restoration of a roman harness", ICOM 8º(Sydney)Ed.:Getty Conservation Institute, L.Angeles, Hungría. 1987.
- JOHNSON, Rose Marie., "Eliminación de la cera microcristalina de objetos arqueológicos de hierro", IIC, Adhesifs et Consolidants, X Congres Internat, París, Londres. 1984.
- JULVE E., "Determinación de la porosidad en recubrimientos metálicos depositados por vía electrolítica: métodos y aplica", ION, 432 y 433, (1977) 423 430, Madrid. 1977.
- JULVE E., COSTA J.M., "Determinación de cloruros bajo diversas condiciones para ensayos de corrosión atmosférica", Rev, Iber, Corros, y Prot, Vol.XV Núm.3 pp.25 28 (1984), Barcelona. 1984.
- KEENE S., "Efficacite des revetements et consolidants utilises pour les objets archeologiques en fer", IIC, Adhesifs et Consolidants, X Congres Internat, París, Londres. 1984.
- KEENE Suzanne, ORTON Clive, "Stability of treated archaeological iron: An assessment", Studies in Conservation 30 (1985) 136-142.
- KEVESAN S., MOZHI T.A., WILDE B.E., "Potential pH Diagrams for the Fe Cl/H₂O System at 25 to 150°C", Corrosion 45 (1989) No.3 pp.213 215, USA.
- KNIGHT B., "Why do Some Iron Objects Break Up in Store?", Conservation of Iron (Symposium) pp.50 51, Greenwich. 1982.
- LAVER M., "Spot tests in conservation: Metals and alloys", ICOM 5 (78/23/8) Zagreb, Ottawa. 1978.

- LOGAN Judith A., "An Approach to Handling Large Quantities of Archaeological Iron", ICOM Ottawa (1984) pp, 84.22.14 17, Ottawa. 1984.
- LOPEZ M.A., "Las condiciones de la corrosión en los metales sumergidos", *Pátina* 2 (1987) 30 38, Revista anual de la Escuela de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, Madrid, 1987.
- MAcQUEEN Mary, "Display and Storage of Metal Objects After Conservation", *The Conservation & Restoration of Metals (Symposium)* pp70 74, Edinburgh. 1979.
- MAcLEOD I.D., "Identification of corrosion products on non-ferrous metal artifacts recovered from shipwrecks", *Studies in conservation* 36 (1991) 222-234.
- MADDIN R., MUHLY J.D., WHEELER T.S., "Como empezó la Edad del Hierro", *Investigación y Ciencia*, 1977.
- MADROÑERO DE LA CAL A., "Los recubrimientos superficiales de las piezas metálicas como fuente de información arqueometalúrgica", *Revista Técnica Metalúrgica* (1990) pp.20 32, Madrid, 1990.
- MARTIN A., RUIZ G., "La metalurgia del hierro en el poblado prehistórico de Vallipón (Teruel)", *Revista Metalurgia*, Vol.16 pp.31-40, CENIM, Madrid, 1980.
- MARTIN A., RUIZ G., "Terraceras I: Arqueometalurgia de un poblado del Bronce Final-Hierro Inicial, en la depresión de más de las Matas (Teruel)", *Revista Metalurgia*, Vol.17 pp.187-196, CENIM, Madrid 1981.
- MATTEO C., "Las trampas del transporte", UNESCO, MUSEUM, Vol.XXXIV, nº1, Paris. 1982.
- McCAWLEY J.C., "Current Research into the Corrosion of Archaeological Iron", ICOM Ottawa (1984) pp, 84.22.25 27, Ottawa. 1984.
- MORCILLO M., "Hacia un mejor conocimiento del sistema metal pintura, Problemática y tendencias", *Corrosión y protección metálicas II*, pp.59 82, Ed: C.S.I.C, Madrid. 1991.
- MOTOS GUIRAO, E., *El poblado medieval de "El Castellón" (Montefrío, Granada)*. Ed. Universidad de Granada, Granada, 1991.
- MOUREY William, "Etude comparee de la resistance a diverses formes de corrosion des revetements protecteurs utilises en conservation", ICOM 8º(Sydney) Ed.: Getty Conservation Institute, L.Angeles, Francia. 1987.
- NORTH Neil A., "Corrosion products on marine iron" *Studies in Conservation* 27 (1982) 75-83.

- NORTH Neil A., "Conservation of Metals" (Conservación de metales) en VVAA, Conservation of Marine Archaeological Objects, Cap. 10 pp.207-252, al cuidado de Colin Pearson, Butterworths, Canberra (Australia), 1987.
- NORTH N.A., OWENS M., PEARSON C., "Thermal stability of cast and wrought marine iron", Studies in Conservation 21 (1976) 192-197.
- NORTH N.A., PEARSON C., "Methods for Treating Marine Iron" (Métodos de tratamiento de hierro sumergido en aguas marinas), en 78/23/3 de las Actas del 5º encuentro trienal del ICOM, Zagreb, 1978, pp.1 10.
- NORTH N.A., PEARSON C., "Washing Methods for the Chloride Removal from Marine Artefacts" (Métodos de lavado para la eliminación de cloruros de objetos marinos de hierro), Studies in Conservation, 23 (1978) pp.187 188.
- NORTH N.A., MACLEOD I.D., "Corrosion of metals" (Corrosión de metales), en Cap.4 de, AAVV, Conservation of Marine Archaeological Objects, al cuidado de Colin Pearson, Canberra (Australia), Butterworths, 1987, pp.69-98.
- NOVOA X.R., ESPADA L., "Corrosión en aceros al carbono en ácidos minerales, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico" Revista Metalurgia 20 (1984) 401-408.
- ODDY W.A., HUGHES M.J., "The Stabilization of 'Active' Bronze and Iron Antiquities by the Use of Sodium Sesquicarbonate" (La estabilización de antigüedades de bronce 'activo' e hierro mediante el uso de sesquicarbonato sódico), Studies in Conservation, 15 (1970) pp.183-189.
- OLAGUER-FELIU, F., "Hierro, rejería". Cap. 1 de Historia de las Artes Aplicadas e Industriales en España. Ed.: Cátedra, Madrid 1982.
- ORGAN R.M., "The washing of treated bronzes", Museums journal, (1955) 55, pp.112-119.
- ORGAN R.M., "Las exposiciones temporarias : más vale prevenir que curar.", UNESCO, MUSEUM, Vol.XXXIV, nº1, Roma. 1982.
- ORGAN R.M., "Treatment using Ultra-Sonic Vibrations", Studies in Conservation, (1958) pp.35-37.
- PAÏN S., BERTHOLON R., LACOUDRE N., "La dechloruration des alliages cuivreux par electrolyse a faible polarisation dans le sesquicarbonate de sodium", Studies in Conservation 36 (1991) 33 34.
- PARDUE D.R., "Nueva tecnología desde la restauración de la Estatua de la Libertad.", Black J, University London, Recent Advances in Conservation (II), 1988.
- PASCOE M.W., "Organic Coatings for Iron: A Review of Methods", Conservation of Iron (Symposium) pp.56 57, Greenwich. 1982.

- PEARSON C., "The preservation of iron cannon after 200 years under the sea" (La conservación de cañones de hierro después de permanecer 200 años bajo el mar), *Studies in Conservation* 17 (1972) 91-110.
- PELIKAN J.B., "Conservation of Iron with Tannin.", *Studies in Conservation* 11 (1966) 109-113.
- PELIKAN J.B., "El uso de los compuestos polifosfatos en la conservación de objetos de hierro y acero.", *Studies in Conservation* 9 (1964) 59-66.
- PLENDERLEITH H.J., *The Conservation of Antiquities and Works of Art*, Londres, Oxford University Press, 1956, Traducción de Arturo Díaz Martos, *La conservación de antigüedades y obras de arte*, XVI pp.413, ICCROA, 1967.
- PLENDERLEITH H.J., TORRACA G., "La conservación de objetos metálicos en las regiones tropicales", en *VVAA, La Conservación de los Bienes Culturales, Col, Museos y monumentos-XI*, pp.251-264, París, UNESCO, 1969.
- PORTA E., "Conservación de hierro arqueológico: 3 Falconetes de los Siglos XV XVI encontrados en Vilanova i la Geltrú.", *ICOM, VI Congreso Conservación de BBCC, Generalitat Catalunya, Barcelona*. 1986.
- POURBAIX M., POURBAIX A., "Recent Progress in Atmospheric Corrosion Testing", *Corrosion*, Vol.45, No.1 (1989) pp.71-83, Belgica. 1988.
- PUTILOVA I.N., BALEZIN S.A., BARANNIK V.P., "Metallic Corrosion Inhibitors.", Pergamon Press, New York, 1960, New York. 1960.
- REES JONES S.G., "Some Aspects of Conservation of Iron Objects from the sea" (Algunos aspectos de la restauración de objetos de hierro rescatados del mar), *Studies in Conservation*, 17, (1972), pp.39-43.
- RICHEY W.D., "Recent Advances in Corrosion Science", *IIC, Science & Technology in the Service of Conservation*, London. 1982.
- RINUY A., SCHWEIZER F., "Methodes de conservation d'objets de fouilles en fer. Etude quantitative comparee de l'elimination des chlorures" (Métodos de conservación de objetos arqueológicos de hierro. Estudio cuantitativo comparado de la eliminación de cloruros), *Studies in Conservation*, 26 (1981) pp.29-41.
- RINUY A., SCHWEIZER F., "A Comparative Study of Different Desalination Methods", *Conservation of Iron (Symposium)* pp.44-49, Greenwich. 1982.
- RODRIGUEZ MOLINA José, "Instrumental agrícola bajomedieval en Andalucía" *Actas del V Coloquio Internacional de Historia Medieval de Andalucía*, Granada, xxxx

- ROVIRA LLORENS Salvador, "Métodos analíticos aplicados al estudio y conservación de materiales arqueológicos", Revista de Arqueología, nº 47, Madrid. 1985.
- ROYUELA Juan J., "Corrosión en suelos", Corrosión y Protección metálicas II, pp.3 21, Ed. por C.S.I.C. Madrid. 1991.
- ROYUELA J.J., GONZALEZ J.A., "Inhibidores de Corrosión", Capítulo XIX, Madrid. 1984.
- SANAHUJA YLL, M^a Encarna; "Instrumental de hierro agrícola e industrial de la época ibero-romana en Cataluña", Pyrenae 7 (1971) pp.61- 110, Ed. Intituto de Arqueología y Prehistoria, Universidad de Barcelona.
- SANZ NAJERA María, "La restauración arqueológica en la actualidad", Revista de Arqueología, nº 47, Madrid. 1985.
- SANZ NAJERA M., "La Conservación en Arqueología.", MUNIBE (Antropología y Arqueología) nº 6, pag, 65 71, SSebastian. 1988.
- SCICHILONE G., "Almacenaje in situ de los hallazgos.", ICCROM, La Conservación en excavaciones arqueológicas, 63 70, Italia. 1987.
- SCOTT D.A., SEELEY N.J., "The washing of fragile iron artifacts", Studies in Conservation 32 (1987) 73 76, Londres. 1987.
- SCHWEINSBERG D.P., ASHWORTH V., "The Inhibition of the Corosion of the Pure Iron in 0.5 M Sulphuric Acid by n Alkyl Quaternary Ammonium Iodides", Corrosion Science, Vol.28, No.6, (1988) pp.539 545, Inglaterra. 1988.
- SEKINE Isao, YOSHIROU Nakahata y HIROSHI Tanabe, "The Corrosion Inhibition of Mild Steel by Ascorbic and Folic Acids", Corrosion Science, Vol.28, No.10 (1988) pp.987 1001, 1988.
- SELBERG DALDORFF A., "Microbial Corrosion and Museum Iron Objects", ICOM 8^o(Sydney)Ed.:Getty Conservation Institute, L.Angeles, Noruega. 1987.
- SJOGREN A., BUCHWALD V.F., "Hidrogen Plasma Reactions in a D.C. Mode for the Conservation of Iron Meteorites and Antiquities", Studies in Conservation 36 (1991) 161 171.
- SOUTHWORTH P., HAMNETT A., "An Ellipsometric and RRDE Study of Iron Passivation and Depassivation in Carbonate Buffer", Corrosion Science, Vol.28, No.12 (1988) pp.1139 1161, Oxford. 1988.
- STAMBOLOV T., "Corrosioin inhibitors.", ICOM 5 (78/23/9) Zagreb, Amsterdam. 1978.

- STAMBOLOV T., VAN RHEEDEN B., "Observaciones sobre la eliminación del óxido (herrumbre) en el hierro antiguo con ácido tioglicólico.", *Studies in Conservation* 13 (1968) 142-144, Amsterdam. 1968.
- STAMBOLOV, T., "Introduction to the Conservation of Ferrous and Non Ferrous Metals", *The Conservation & Restoration of Metals (Symposium)* pp10-19, Edinburgh. 1979.
- STAMBOLOV, T., "The Corrosion and Conservation of Metallic Antiquities and Works of Arts", Central Research Laboratory for Objects of Art and Science, Amsterdam. 1985.
- STOLOW N., "Some studies on the protection of works of art during travel.", Thomson G, Ed.: Butterworths, Londres, 1963, RAIC (I), Ottawa. 1961.
- STUPNISEK LISAK E., BERKOVIC SALAJSTER K, Y ..., "An Investigation of the Efficiency of Several Organic Descaling Inhibitors", *Corrosion Science*, Vol.28, No.12, (1988) pp.1189-1202, Zagreb. 1988.
- TEROL S., "Corrosión de aceros inoxidable de usos domésticos.", *ION*, 316, Vol. XXVII (1967) 633-645, Madrid. 1967.
- TENDILLE Catherine, "Mobiliers métalliques de la région nîmoise: instruments et outils divers (V)", *Documents d'Archéologie Méridionale* 5 (1982) pp.33-52, Ed. Centre National de la Recherche Scientifique et Ministère de Culture.
- TURGOOSE S., "Cambios post excavación en las antigüedades de hierro", *Studies in Conservation* 27 (1982) 97-101, Cardiff. 1982.
- TURGOOSE S., "The Nature of Surviving Iron Objects", *Conservation of Iron (Symposium)* pp.1-7, Greenwich. 1982.
- TURGOOSE S., "The Corrosion of Archaeological Iron During Burial and Treatment", *Studies in Conservation* 30 (1985) 13-18.
- TYLECOTE R.F., BLACK J.W.B., "The effect of hydrogen reduction on the properties of ferrous materials", *Studies in Conservation* 25 (1980) 87-96.
- UKIC Sección de Arqueología., "Embalaje y Almacenamiento de objetos recién excavados provenientes de sitios arqueológicos.", ICCROM, *La Conservación en excavaciones arqueológicas*, 59-62, Londres. 1987.
- VIDELA Héctor A., "Corrosión biológica", *Corrosión y protección metálica I*, pp.117-137, Ed: C.S.I.C, Argentina. 1991.
- VILHAR B., "Reducción térmica de los objetos confeccionados en hierro total o parcialmente corroidos.", *ICOM 5 Zagreb*, Zagreb. 1978.

VVAA, Conservation of Marine Archaeological Objects, compilado por C. Pearson, Canberra, Butterworths, 1987.

VVAA, Mapa Geológico Minero de Andalucía. Ed. Consejería de Economía e Industria, Dirección General de Industria, Energía y Minas; Junta de Andalucía, 1985.

VVAA, The Conservation & Restoration of Metals: Proceedings of the symposium held in Edinburgh 30 31 March 1979, The Scottish Society for Conservation & Restoration, Edinburgh. 1979.

WARD P.H., "La Conservación: El porvenir del pasado", Museum Vol.XXXIV, nº 1, París, 1982.

WALKER J., "De como detectar metales en el aire, líquidos o sólidos por métodos de aficionado.", , . 1980.

WALKER R., "The Role of Benzotriazole in the Preservation of Antiquities", The Conservation & Restoration of Metals (Symposium) pp40 49, Edinburgh. 1979.

WALKER R., "The Role of corrosion Inhibitors in the Conservation of Iron", Conservation of Iron (Symposium) pp.58 67, Greenwich. 1982.

WATKINSON D., "An Assessment of Lithium Hydroxide and Sodium Hydroxide Treatments for Archaeological Ironwork", Conservation of Iron (Symposium) pp.28 43, Greenwich. 1982.

WATKINSON David, "Degree of mineralization: Its significance for the stability and treatment of excavated iron work", Studies in Conservation 28 (1983) 85-90.

WATKINSON, D., "Lithium Hidróxide: an Interim Report", The Conservation & Restoration of Metals (Symposium) pp24 32, Edinburgh. 1979.

WEAVER M.E., CLARK I.C., "Conservación, toma de decisiones y administración.", UNESCO, MUSEUM, Vol.XXXIV, nº1, Canada. 1982.

WEILL A.R., "Application a l'etude des pieces de collection en metal de quelques methodes non destructives utilisees metall", Thomson G, Ed.:Butterworths, Londres, 1963, RAIC (I), Paris. 1961.

WEKER W., TROJANOWICZ M., "Application of Flow Injection Analysis for the Determination of Chloride Extracted from Corroded Iron Artifact", Studies in Conservation 32 (1987) 86 90, Varsovia. 1986.

WESTERN A.C., "La conservación de objetos de hierro procedente de excavaciones.", Studies in Conservation 17 (1972) 83 87, 1972.

Biografías específicas

La razón de estas breves reseñas biográficas se debe a que durante la revisión bibliográfica se ha comprobado la aparición repetitiva de una serie de nombres de personas de diferentes países, formación y profesión que sin duda alguna han colaborado decididamente en la conservación de los objetos de hierro de origen arqueológico. Aprovechando que en algunos artículos vienen breves curriculums del autor se han recopilado una pequeña, incompleta, pero significativa muestra. Es curioso constatar como en la mayoría de los casos se termina en la investigación sobre conservación por muy diferentes vías.

GILBERG, Mark R.

Licenciado por la Universidad de Stanford, en donde investiga las propiedades redox de los metales de transición. Luego es investigador en el Departamento de Psiquiatría del Centro Médico de la Universidad de Stanford. Doctor por el Instituto de Arqueología de la Universidad de Londres por sus aplicaciones del amoniaco líquido en conservación (datos de 1982).

NORTH, Neil

Estudia en la Universidad de Melbourne, licenciándose en 1967 y doctorándose en 1971 con una tesis sobre química del estado sólido. De 1971 a 1973 consigue una beca Killam postdoctoral para el Departamento Oceanográfico de la Universidad de Dalhousie en Nova Scotia. De 1974 a 1978 es investigador del Departamento de Conservación del Western Australian Museum. En 1978 es nombrado jefe del Departamento de Conservación del Western Australian Museum (datos de 1978).

ODDY, W.A.

Licenciado en química por la Universidad de Oxford en 1965. Trabaja en la industria química durante un año antes de entrar a formar parte del Laboratorio de Investigación del British Museum como es investigador responsable de la conservación de los objetos metálicos (datos de 1970).

HUGGHES, M.J.

Licenciado en oceanografía por la Universidad de Liverpool en 1964, y después de tres años de investigación, doctor en 1969. Desde 1967 es miembro investigador responsable de los análisis químicos del Laboratorio de Investigación del British Museum (datos de 1970).

PEARSON, Colin.

Se forma en la Universidad de Manchester, Instituto de Ciencia y Tecnología, es Licenciado en ingeniería química en 1962. Doctor en 1966, siempre relacionado con la ciencia de la corrosión. Becario de investigación postdoctoral en la Universidad de Manchester, trabajo sobre corrosión durante tres años como investigador científico en los Laboratorios de

Defensa en Melbourne. De 1971 a 1977 es Jefe del Departamento de conservación del Western Australian Museum. Desde 1977 profesor de Conservación de Materiales en el Canberra College of Advanced Education (datos de 1978).

PLENDERLEITH, H.J.

Doctor en filosofía y en derecho por la St. Andrews University. Conservador en el laboratorio de investigación del British Museum (1924-1959). Presidente del Comité Científico Asesor de la National Gallery (1944-1958). Profesor de química de la Royal Academy (1936-1958). Director del Centro de Roma desde 1959. Miembro del CIM y del IIC (datos de 1969).

RINUY, Anne

En 1971 termina sus estudios de ingeniería química en Génova. De 1971 a 1974 es investigador en inmunología en el Instituto de Patología de la Universidad de Génova. Desde 1976 trabaja en el laboratorio del Museo de arte y de historia de Génova (Suiza) (datos de 1980).

SEELEY, Nigel J.

Jefe del Departamento de Conservación Arqueológica y de Ciencia de los Materiales, Instituto de Arqueología de la Universidad de Londres; Licenciado y doctor en Londres, ha trabajado en aplicaciones químicas de la espectrometría de Mössbauer. Con anterioridad trabajó en el Metropolitan Police Forensic Science Laboratory. Sus temas de interés en investigación se centran en las propiedades y tecnología de los materiales usados en la antigüedad (datos de 1982).

SCHWEIZER, François

Termina sus estudios de ingeniero químico en Zurich en 1965. De 1965 a 1967 trabaja en el Departamento de investigación Aplicada de Sandoz SA en Bâle (Suiza). De 1967 a 1969 se integra en el Instituto de Química Inorgánica de la Universidad de Zurich. De 1969 a 1973 es investigadora en el Laboratorio de Investigación en Arqueología de la Universidad de Oxford. Desde 1974 es jefe de los talleres de restauración y del Laboratorio del Museo de Arte y de Historia de Génova. Forma parte del IIC (datos de 1980).

TORRACA, Giorgio

Doctor en química por la Universidad de Roma, diploma en la docencia en química del Case Institute of Technology, Cleveland; profesor encargado de materiales electrotécnicos en la Universidad de Roma. Asesor científico del Instituto Centrale del Restauro, Roma (1954-1958); Jefe del Departamento de Materiales y Tecnología de Selenia Co.Ltd., Roma (1958-1965); ayudante científico desde 1965 en el Centro Internacional para el Estudio de la Preservación y Restauración de Bienes Culturales, Roma (datos de 1969).

TURGOOSE, S.

Licenciado en metalurgia por la Universidad de Cardiff en donde también se ha doctorado en base a estudios sobre inhibidores de corrosión del hierro en soluciones acuosas. Becario postdoctoral de investigación en el Departamento de química y arqueología de la Universidad de Cardiff (1978-1984). Actualmente es profesor de ciencia de la corrosión e ingeniería en el Centro de Corrosión y Protección del Instituto de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Manchester.

11 INDICE GENERAL

- acero, 1, 6, 7, 8, 59
ácido tánico, 62, 63, 85
acondicionamiento, 46, 47, 76, 87,
198
 ideal, 47, 198
akaganeita, 32, 33, 38, 39, 40, 41,
43, 56, 57
almacenamiento, 16, 40, 47, 50, 72,
76
almocafre, 81
aminas, 56, 57
análisis
 cuantitativo, 4, 89, 97, 112
austenita, 6, 7
carburo de hierro, 7
cementita, 7
cera microcristalina, 87
cloruro ferroso, 30, 31, 37, 38, 43
conclusiones, 2, 4, 65, 67, 107, 198
corrosión
 activa, 31, 37, 39
 generalizada, 23
 localizada, 23
 por picadura, 23, 44
 seca, 17
 submarina, 26
 uniforme, 23
depuración, 7, 15
difusión controlada, 66
ductibilidad, 7
efecto punta, 16
eflorescencias, 41
electroforesis, 58
electrosmosis, 58
embalaje, 4, 86
equilibrio, 3, 19, 21, 22, 25, 32, 50,
68
escoria, 7, 9, 10, 24, 42
escorificador, 9
etilendiamina, 56
fayalita, 9
ferrita, 6, 7
forja, 2, 3, 6, 7, 10, 11, 12, 15, 23,
42, 54, 76
fuelle, 10
fusión, 7, 10
goetita, 9, 36, 39, 40, 53
herrajería, 11
hidróxido
 de bario, 55
 de litio, 43, 55, 71
hierro vítreo, 9
hornos, 9, 10
inoxidable, 8, 59
lavado intensivo, 3, 52, 65, 112
lepidocrocita, 40
maleabilidad, 11
manufactura, 11, 15
martensita, 7
Medina Elvira, 2, 3, 74, 76, 97, 98
menas, 9
metalurgia, 6, 8, 10, 11, 219
microbureta, 97, 99
microestructura, 6, 7, 15
oclusión, 44, 66
orfebrería, 11
ósmosis, 72
óxido verde, 40
par galvánico, 18, 24, 64
paralelismos, 4
pasivación, 22, 30
pátina, 1, 23, 42, 43, 47, 49, 52, 64,
66, 67, 70, 71, 76,
86, 198
perlita, 7
picola, 79
polifosfatos, 63, 64
polvo, 9, 24, 25, 32, 52, 99, 100
porosidad, 16, 22, 27, 28, 37, 44, 54,
58, 70
primeros ensayos, 4, 11
puesta a punto, 4, 96, 115
recocido, 7, 8, 12
recogida de muestras, 99, 107
reducción alcalina, 52, 54
revenido, 7
sulfatos, 27, 28, 29, 31
taninos, 62, 63, 87

temple, 7, 8
tipología, 4, 16, 76
ultrasonidos, 3, 51, 68, 69, 96, 111,
112, 113, 199
válvula, 10, 96
vapor de agua, 49
wustita, 9