

**LA ALTERACIÓN DEL HIERRO POR SALES.  
AYER Y HOY. PROBLEMAS Y SOLUCIONES<sup>1</sup>**

Carmelo FERNÁNDEZ IBÁÑEZ  
Museo de Palencia. Plaza del Cordón s/n, 34001 Palencia  
carmelofdez@delfin.retecal.es

## 1. Introducción

De entre las materias que se extraen de los diferentes yacimientos arqueológicos en fase de excavación, ya tengan como continente el ecosistema agua o el ecosistema tierra, no cabe duda que la más inestable es el metal. Dentro de todos ellos, los objetos forjados y fundidos en hierro probablemente sean los que más problemas suscitan al profesional de la conservación y la restauración arqueológica. Los diferentes trabajos en pos de su estabilización química y física han constituido una continua batalla contra el tiempo y la naturaleza, cuya adecuada investigación de sus procesos corrosivos y las primeras propuestas de tratamiento eficaz comenzaron con éxito sólo a partir de la década de los años sesenta del siglo XX. Miles de objetos eran motivo de continua destrucción y/o mutilación, resultando prioritaria la búsqueda de soluciones eficaces que hasta entonces no se había producido. Resultaba incuestionable la pérdida de la información histórica de que éstos eran portadores como archivos de la antigüedad.

Aparte de otros motivos, el responsable último de tanta destrucción fue identificado como un elemento mineral tan abundante en la naturaleza como inestable, escurridizo y peligroso, que en muchos aspectos podríamos considerar el enemigo público número 1 de la conservación: el ion cloruro (Cl<sup>-</sup>).

Desde aquellos años, muchos avances se han producido. Pruebas, análisis y un sin fin de investigaciones después de más de treinta años han dado lugar a una prolífica bibliografía que, si bien en la actualidad ha proporcionado frutos más que aceptables, aún estamos lejos de dar por definitivos los conocimientos necesarios. Y lo que aún es más imprescindible, un tratamiento definitivo y económicamente accesible a todos los laboratorios de nuestra laboriosa comunidad científica. Pero hemos de ser extremadamente realistas y por lo tanto conscientes que la lucha es contra la naturaleza, dado que el metal es un estado química y termodinámicamente inestable, debido a lo cual la lucha está perdida ya de antemano. Por el momento además, no nos es posible disolver la totalidad de las perniciosas sales que son las responsables últimas de la inestabilidad metálica. Pero esto no debe ser excusa ni constituir motivo para cejar en nuestro empeño y responsabilidad.

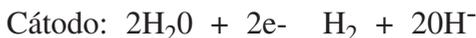
Al tratar la materia metálica en esta monografía, hemos optado precisamente por el mayor y principal problema, abundante por ende en este ecosistema submarino como es la sal. Y precisamente, en los modelos y proce-

dimientos para tratar su eliminación; de los más antiguos a los más actuales. En la literatura científica española, tal y como hemos relacionado y comentado en otro trabajo, precisamente también incluido en este mismo volumen, puede apreciarse su escasa relevancia pese al interés y la preocupación que suscita. Este trabajo pretende ser eminentemente útil, aportando nuestra experiencia y la de otros. Informativo también desde todos los puntos de vista, respecto al texto en sí y a su complemento bibliográfico.

## 2. Generales sobre la alteración del hierro

En la naturaleza, los minerales presentan un estado de equilibrio bajo forma combinada (óxidos, sulfuros, cloruros, sulfatos o carbonatos) estando caracterizados por una muy baja energía. Mediante la reducción conseguida por los procesos metalúrgicos, el mineral queda transformado en metal, que es un nuevo estado inestable y antinatural altamente energético. También de forma natural esta energía es liberada, lo que se traduce en la consecución del equilibrio perdido y por lo tanto, la transformación del metal nuevamente en productos minerales.

Estos complejos fenómenos naturales (transformaciones) pueden ser de tipo químico (oxidación) cuando se trata de la combinación entre el metal y el oxígeno, produciéndose de forma instantánea al cabo de 0'05 segundos. O de tipo electroquímico (corrosión) fundamentalmente, que para nuestro caso concreto presenta un mayor interés ya que supone la alteración más común en suelos y bajo el agua. Para ello, es imprescindible la existencia de dos polos, ánodo (+) con tendencia a perder electrones y aniones ( $\text{Fe}^{2+}$  ó iones +) siendo el que se corroe, y cátodo (-), donde aquellos se liberan al combinarse a iones oxidrilos (OH) y formar gas hidrógeno que se disuelve en la atmósfera<sup>2</sup>. La diferencia de potencial entre ambos polos produce un flujo de corriente a través del cual circulan iones y electrones entre ambos, efecto que se ve favorecido por la presencia de un electrolito<sup>3</sup>. Este se encuentra constituido por las sales disueltas (cloro -fundamentalmente-, sodio, potasio, calcio y magnesio) y formando un medio iónico conductor. Puede decirse que el metal va disolviéndose en él:



En el agua los procesos resultan más complejos siendo de índole electroquímica, aunque se ha venido considerando que entre el 50%-60% de la corrosión allí formada es de origen biológico -bacterias- (BERTHOLON Y RELIER, 1990: 178). Aunque esta aseveración para otros autores no resulta nada fácil de determinar frente a la anterior (CANEVA, NUGARI Y SALVADORI, 2000: 138). La presencia de altas concentraciones de sales disueltas ( $\pm 35$  gr. de sal por Kilo de agua como promedio -3'5%-) hacen de este medio un eficaz electrolito<sup>4</sup>. La destrucción del hierro en ambientes submarinos es un proceso frecuente dada la predisposición de este metal que apenas opone resistencia, y la más que patente agresividad del ecosistema.

Todo esto en cuanto a la generalidad, dado que el grado de alteración y la velocidad de ésta dependerá de las características del entorno, ya que el agua de mar es cambiante en lo que a sus componentes y a la concentración de éstos se refiere, temperatura, pH, etc. En función de la latitud o en último caso de la profundidad a la que los objetos se encuentran. Así en las aguas frías y con movimiento, la concentración de oxígeno es mayor, y por lo tanto son más agresivas para con lo que venimos argumentando. Por el contrario, en aguas cálidas como las tropicales, la presencia de microorganismos resulta más elevada y el oxígeno en menor proporción, debido a la evaporación producida por la temperatura. Con lo cual, la concentración salina aumentando el índice de corrosión. Junto a la salinidad y la temperatura del agua como factores de corrosión se encuentra el oxígeno disuelto, cuya concentración varía según la latitud. En el norte de Australia por ejemplo el oxígeno apenas varía hasta los treinta metros de profundidad, aumentando levemente a los cincuenta ocasionado por el aumento de la presión atmosférica cada diez metros. Allí, los potenciales de corrosión más bajos se hallaron en las aguas más profundas (MACLEDOD, 1996:360). Pero con el tiempo a su favor acaban por destruir cualquier muestra metálica. En contra de estos procesos, el metal puede quedar protegido o retrasar su inevitable destrucción por la formación de concreciones calcáreas (LÓPEZ MARCOS, 1987; NORTH y PEARSON, 1978a). La extensión de la corrosión parte de su composición, parece tener cierta relación con el tamaño y la forma de cada objeto (superficie/masa), de tal manera que los volúmenes circulares parecen contener menos corrosión que los huecos, planos y delgados (SKINNER, 1983: 13).

Después de haberse producido la exhumación de los objetos de hierro durante el transcurso de una excavación, la inestabilidad sigue el curso destructor del metal -si éste aún se conserva- por nuevos derroteros y con mayor

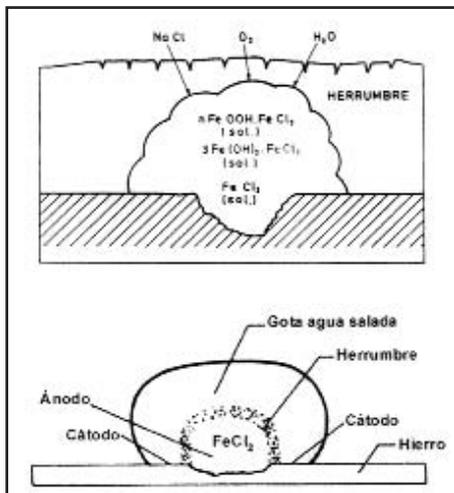


Figura 1: Esquemas de la oxidación del hierro y la formación de cloruro (sg. FELIU y MORCILLO)



Lámina I: Alteración de un objeto de hierro por desprendimiento de lascas debido a la presión ejercida por los cloruros después de la deshidratación

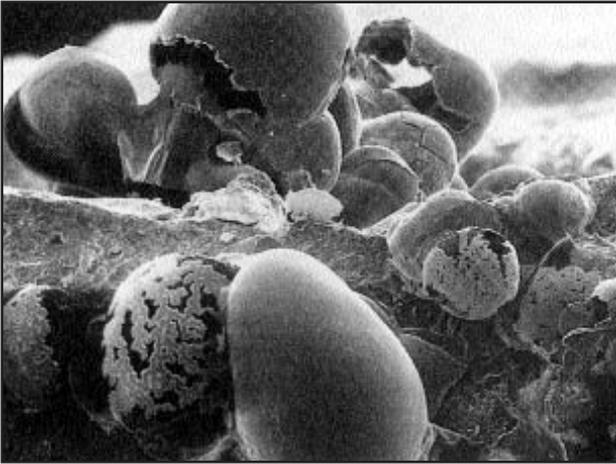


Lámina II: Grupo de pequeñas esferas ácidas de cloruro férrico que configuran el fenómeno denominado como “lagrimero”, solidificadas una vez han emergido al exterior y quedaron deshidratadas. Aumentadas 100 veces.

Anchura de la fotografía 300  $\mu$ m. (sg. SELWYN, SIROIS, P. J. y ARGYROPOULOS)

intensidad. La variación de temperatura y sobre todo de humedad ante la llamada “segunda vida” de los objetos, despertando en un nuevo ecosistema hostil (aire), provoca efectos oxidantes. El secado de estos objetos hace solidificar cristales de cloruro presentes en grietas y recovecos, lo que además de presiones –y los consiguientes desprendimientos de escamas (Lámina I)- junto a la porosidad propia de los productos de corrosión, las grietas preexistentes, otras nuevas producto de la liberación de tensiones, etc. hace que el metal sano liberando iones  $Fe^{2+}$  vuelva de nuevo a oxidarse

al haber paso libre del oxígeno. Tras la consiguiente formación de hidróxidos, los iones  $Cl^-$  en estado libre equilibran la reacción dando lugar a cloruro de hierro ( $FeCl_2$ ) (Figura 1), compuesto ácido (pH=4) que se presenta mayoritariamente en la interfase metal-productos de corrosión.

Este proceso deja en la superficie o en el plano de desprendimiento de las escamas (BARRIO MARTÍN y HERMANA MENDIOROZ, 1998: 63) en las piezas alteradas, pequeñas esferas de cloruro férrico ( $FeCl_3$ ), exudación que adopta esta forma por la elevada tensión superficial de los objetos. De coloraciones ocre-amarillento tienen un bajo pH, y cuando emergen al exterior quedan al cabo del tiempo deshidratadas solidificándose en una estructura de cloruro ferroso ( $Cl_2Fe \cdot 4H_2O$ ) (Lámina II); hablaremos entonces del fenómeno conocido como “lagrimero” (ALONSO GARCÍA, 1996a: 20; FORRIÈRES, 2001: 73-75; TURGOOSE, 1982). El proceso y los resultados descritos pueden llegar a producirse con parámetros tan bajos como el 20% de H.R., siendo aún más peligroso según la humedad va en aumento hasta llegar a un valor crítico del 60% (SELWYN, SIROIS y ARGYROPOULOS, 1999: 221-223).

### 3. Productos resultantes

Tanto la oxidación como la corrosión al ir reduciendo el metal van paulatinamente transformándolo de forma constante y continua en una serie de productos minerales (óxidos, hidróxidos, cloruros, carbonatos...), siempre y cuando se den condiciones favorables, algo que ni es difícil ni el hierro opone demasiada resistencia natural. Estos procesos suelen dar comienzo en

discontinuidades, huecos y grietas donde se alojan los cloruros y/o se forman pilas de aireación diferencial. Aparte de otras zonas como los límites de grano (Figura 2) dentro de la estructura cristalina, discontinuidades en la estructura metalográfica producidas por inclusiones de escoria o bien otras debidas a la forja, son lugares idóneos donde en primer lugar se realizan las combinaciones químicas.

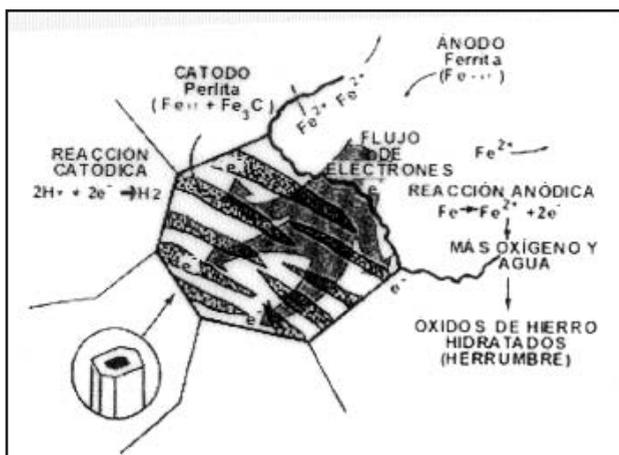


Figura 2: Esquema del progreso de corrosión en un grano de ferrita

Los objetos de hierro comienzan por aumentar de volumen y a deformar su estructura física y metalográfica, creando de manera uniforme o discontinua estructuras hojaldradas extremadamente porosas que volumétricamente ocupan tres o cuatro veces más que el espacio destruido.

Los iones  $Fe^{2+}$  perdidos por el metal forman los primeros óxidos ( $FeO$ ); la combinación con iones  $Cl^-$  presentes en el entorno dan como resultado cloruro de hierro ( $FeCl_2$ ,  $FeCl_3$ ) o bien oxiclорuro de hierro ( $FeOCl$ ), este último mediante una unión química de tipo covalente. A su vez los óxidos son transformados en hidróxidos ( $FeOOH$ ) que de forma mayoritaria es posible encontrar en el hierro arqueológico son: Goetita ( $\alpha$ - $FeOOH$  -  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ ) de color marrón y que resulta una materia bastante estable, Lepidocrocita ( $\beta$ - $FeOOH$  -  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ ) algo menos que la anterior y de coloración marrón-rojiza, y Akaganeita ( $\gamma$ - $FeOOH$ ) -  $[ClFe_8O_7(OH)_9]$  el que presenta más interés para nosotros. Se trata de un oxihidróxido muy inestable que resulta muy difícil de hallar en estado natural, presentando una coloración marrón-amarillenta. Hoy se reconoce a este producto como el principal desestabilizador y responsable último de la destrucción de los objetos arqueológicos fabricados en hierro tras ser exhumados, ya que presenta la particularidad que en su combinación con los iones cloruro permite albergarlos en su estructura cristalina.

Otros productos -esta vez más característicos- que se forman en el hierro que ha permanecido bajo el mar son los sulfuros, y de esta manera abordamos el tema de la corrosión bacteriana tan importante en el medio subacuático. Las bacterias que se forman con la descomposición de la materia orgánica transforman los sulfatos del mar en sulfuros. Los iones libres ( $S^{2-}$ ) se combinan con los del hierro ( $Fe^{2+}$ ) dando lugar a los sulfuros de hierro ( $FeS$ ) que van reemplazando progresivamente al metal, e inclusive entrelazándose con óxidos e hidróxidos. Este presenta la posibilidad de combinarse de nuevo con

oxihidróxidos de hierro si es que están presentes, y así formar ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) que provoca nuevas acciones oxidantes (SELWYN, SIROIS y ARGYROPOULOS, 1999: 220). También la Magnetita y la Goetita reaccionan con los sulfuros de hidrógeno en presencia de humedad y un pH 6-11 dando lugar a Mackinawita ( $\text{FeS}$ ); y ésta a su vez con azufre formando Grieguita ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) o Pirita ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) en presencia de un Ph 3-6. Resulta ya típico el proceso pirofórico (ignición) que se produce en estos productos de oxidación bajo ciertas condiciones, con el consiguiente desprendimiento de calor. Después de varias experiencias y reflexiones por parte de R. Walker (2001: 145 y 148) observó que tales productos presentaban sobre los objetos una reacción de menor calibre que si éstos son reducidos a polvo. De todas formas, este autor recomienda que en el momento de hacer su aparición un objeto con la superficie sulfurada se mantenga constantemente húmedo hasta su tratamiento, o bien lavados neutralizantes de NaOH al 2% (NORTH y PERASON, 1978). Los sulfuros resultan en buena parte de carácter protector/pasivante con respecto al metal subyacente. William Mourey nos advierte de la precaución que debemos tener con estos productos superficiales de color negro, ya que mediante cepillado se disuelven en el agua pudiéndose perder además de la propia materia decoraciones, inscripciones....

Finalmente nos queda por abordar un particular tipo de productos resultantes por efecto de la corrosión, característicos de los objetos confeccionados en hierro colado como son por ejemplo los antiguos cañones. Se trataba de unas fundiciones ricas en carbono por lo cual la Cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), el grafito (C) y la Perlita se encuentran presentes de forma mayoritaria en su estructura. Los dos primeros no se ven afectados debido al gran potencial de corrosión que les caracteriza, pero éste no ocurre con el último que se ve transformado en óxidos o sulfuros. De tal forma que los productos resultantes consolidan una estructura muy conductora (“estructura grafitada”, ver electrolisis)<sup>5</sup>, donde el grafito con reducido tamaño en sus partículas reproduce fielmente la epidermis de los objetos y todos los detalles de aquellas primitivas superficies (BERTHOLON, 2001: 87).

### 3.1. Los cloruros y el hierro

Los cloruros son sales minerales muy comunes tanto en el ecosistema suelo como disueltos en el agua del mar (por lo tanto muy higroscópicos), existiendo diferentes tipos en forma de cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , y  $\text{Mg}^{2+}$ ) o aniones ( $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ) que junto al agua actúan para nuestro caso concreto de eficaz electrolito. Todos ellos pueden llegar a provocar efectos perniciosos y de manera muy especial los citados en último lugar, ya que presentan gran movilidad y facilidad de penetración y combinación química, siendo rápidamente atraídos hacia zonas anódicas del metal. Una pequeña cantidad es suficiente para desencadenar procesos corrosivos muy destructores:



La inestabilidad que caracteriza a estas sales hace que de forma constante siempre y cuando se den las condiciones que lo favorecen, se combinen una y otra vez dado lugar a diferentes compuestos (óxidos, hidróxidos, áci-

dos...) (BERTHOLON Y RELIER, 1990: 180-181), provocando los efectos macroscópicos que ya nos son conocidos. Pero su sola presencia no implica oxidación o corrosión sino la aceleración y posterior desarrollo de éstas, incrementándose en relación al volumen de su presencia.

El conocimiento ya no sólo de su existencia sino -y sobretodo- de la influencia que ejercían sobre la conservación de los objetos, eran ya bien conocidos por H. J. Plenderleith en la década de los años cincuenta del siglo XX cuando publicó en Inglaterra la primera edición de su ya clásico tratado, cuya traducción en nuestro país se llevó a cabo años más tarde (PLENDERLEITH, 1967: 311 y 313).

La presencia de cloruros en los antiguos objetos arqueológicos de hierro se cifra en torno al 10% según se ha podido establecer en piezas recogidas del fondo marino (NORTH y PEARSON, 1978b), distribuyéndose aproximadamente a partes iguales entre los productos de corrosión y la interfase

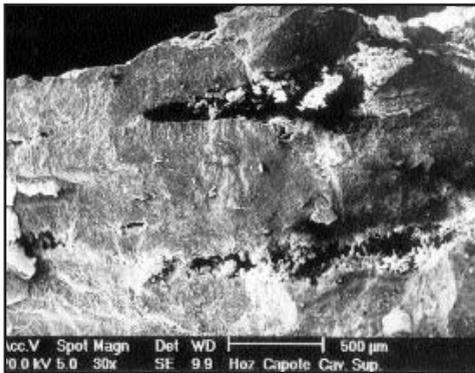


Lámina III: Hidróxido de hierro con cavernas repletas de akaganeita. Hoz protohistórica del yacimiento de Capote (sg. Barrio Martín)

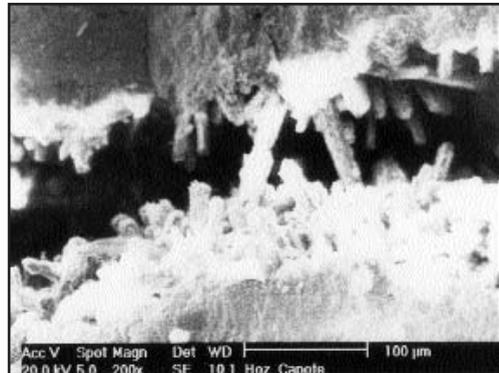


Lámina IV: Ampliación de la lámina anterior donde se aprecia la acumulación de akaganeita. Hoz protohistórica del yacimiento de Capote (sg. Barrio Martín)

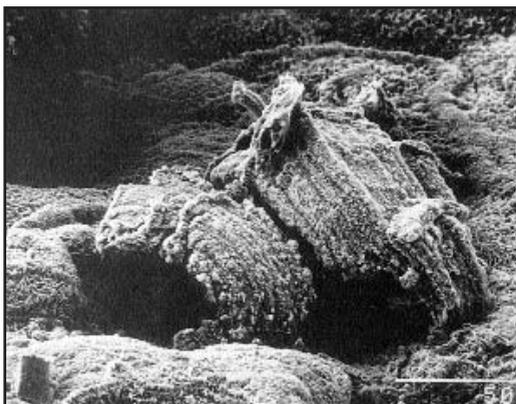


Lámina V: Akaganeita vista en una ampliación de 600 aumentos. La anchura de la fotografía es de 190 µm. (sg. Selwyn, Sirois, P. J. y Argyropoulos)

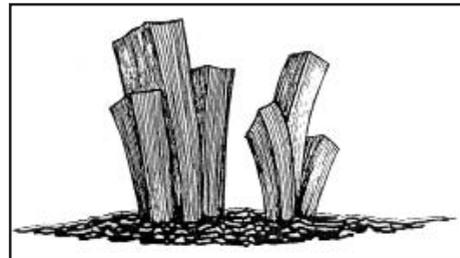


Figura 3: Estructura de los cristales de akaganeita (sg. R. Barclay). Tomado de SELWYN, SIROIS y ARGYROPOULOS

metal-productos de corrosión (RINUY y SCHWEITZER, 1982: 46). Es precisamente en esta última zona, más difícil de alcanzar para los baños desaladores, donde se encuentra más inaccesible el cloruro de hierro.

Como vimos anteriormente, una forma especial de oxihidróxido  $\alpha$  como es la Akaganeita (Láminas III a V), motivo principal de nuestra atención, es la responsable principal como venimos diciendo de la inestabilidad del hierro arqueológico y por lo tanto de su progresiva destrucción. Se ha localiza-

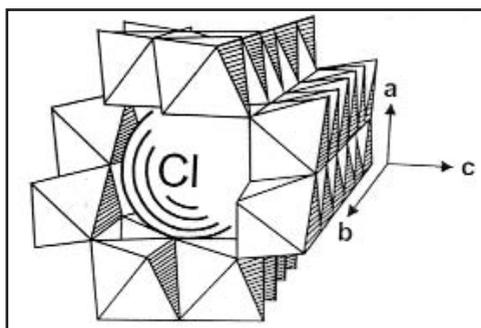


Figura 4: Supuesta estructura química de la akaganeita (sg. U. Schwertmann). Tomado de SELWYN, SIROIS y ARGYROPOULOS

do tanto en hierro marino como terrestre y está compuesto por cloruro férrico del cual tiene la capacidad de retenerlo en grandes cantidades. Éste se presenta en forma de cristales alargados (Lámina IV) con una longitud que oscila entre los 0,2/0,5  $\mu\text{m}$  cuya sección es cuadrada a temperatura ambiente (Figura 3 y Lámina V) y circular cuando ésta es más elevada. Presentan una estructura química (Figura 4) de hidróxido de hierro en forma de octaedro, constituido por túneles cuadrados de dimensiones 5 x 5  $\text{\AA}$  donde se alojan los cloruros que estabilizan toda esta estructura (SELWYN, SIROIS y ARGYROPOULOS, 1999: 224).

### 3.3. Breve repaso a la historiografía en España

El conocimiento sobre la existencia de cloruros en el hierro y la aplicación de tratamientos estabilizadores cara a su disolución, es algo muy reciente. Quizás no erremos demasiado al decir que a mediados de los años ochenta de pasado siglo XX aún era algo, sino desconocido, al menos no se planteaba su existencia en los tratamientos según lo que la bibliografía nos ha legado (FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, 1988a y b; 1990).

Las publicaciones de North y Pearson pasaron incomprensiblemente desapercibidas en nuestra bibliografía de los años setenta y ochenta (NORTH, 1987: 221-229). Pero la obra que tal vez supuso ya no solamente la comprensión sobre lo que las sales suponían en y para el hierro antiguo, sino también el inicio de los tratamientos estabilizadores de desalación, fue el pequeño pero a la vez útil libro de William Mourey (1987). Un año después se publicaría el primer artículo, extremadamente resumido y sin hacer referencia bibliográfica alguna, donde por primera vez se habla de un producto para eliminar los cloruros en el hierro como es el sulfito alcalino (PORTA i FERRÉS, 1988). Pero lamentablemente sin hacer ver la importancia de su aplicación ni la trascendencia del proceso que intentaba evitar. Breve artículo, que no llegó a transformar en modo alguno (por lo menos de forma aparente, siempre según la bibliografía), el trabajo tradicional que se llevaba a cabo en nuestro país. Mourey volvería varias veces a España dic-

tando cursos (MOUREY, 1993: 54-55), lo que haría extender el conocimiento y las experiencias propias y ajenas en conservación de metalistería antigua. Podemos asegurar que en nuestro país dejó un poso de importante conocimiento.

De tal manera que en los años noventa ya se comenzaron a publicar procesos de estabilización y limpieza de objetos arqueológicos fabricados en hierro de procedencia tanto marina como terrestre, donde daban comienzo las referencias a la disolución de cloruros por medio de sulfito de sodio (FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, 1994: 25 y 82; PÉREZ GUERRA y BOUZAS ABAD, 1997). Si bien es verdad que entonces -y posteriormente- fueron publicados otros procesos donde este aspecto se obvió (CATALÁN MEZQUÍRIZ, 1991/92; BARRIO MARTÍN, 1994; BERGA CELMA, 1999; GÓMEZ VIZCAÍNO, 1997; LORRIO, ROVIRA y GAGO BLANCO, 1998/99; SARABIA ROGINA, 1988/98).

A finales del pasado siglo, fueron presentadas importantes reflexiones y propuestas a partir de una investigación llevada a cabo por J. M<sup>a</sup> Alonso García (1996b) en torno a los procesos de corrosión postexcavación, y posterior estabilización a partir de NaOH. La Tesis de Doctorado que sirvió como base (ALONSO GARCÍA, 1996a; 1997), lamentablemente se encuentra inédita por ahora. Seguidamente y desde la Universidad Autónoma de Madrid J. Barrio (1996; BARRIO MARTÍN y HERMANA MENDIOROZ 1998; 1999), está llevando a cabo un seguimiento de los hidróxidos capaces de almacenar cloruros, y consiguiendo unas excelentes fotografías de Akaganeita de los objetos por él tratados e investigados.

#### **4. Revisión de los principales tratamientos de estabilización**

Tal y como hoy en día son entendidos y comprendidos los procesos de corrosión a partir de los cuales se desarrollan las investigaciones en torno a su pasivación, la conservación del hierro arqueológico lleva implícita una primera fase de estabilización que pasa por eliminar las sales motivo de su inestabilidad. Es un paso imprescindible y sin él todos nuestros esfuerzos posteriores serán en vano. Hoy, los derroteros más efectivos para llevar a cabo la extracción de los cloruros se centran en los tratamientos a base de plasma, ionización y difusión.

##### *4.1. Desalación-Estabilidad-Dechloruración*

Antes de aplicar cualquier tratamiento resulta imprescindible analizar en profundidad el objeto, si éste cuenta o no con núcleo de metal (Rayos X) o si presenta una actividad corrosiva en proceso (escamaciones, lagrimeo...) (Lámina I). Antes de la elección de cualquier modalidad, será necesario conocer que es imposible disolver la totalidad de los cloruros encerrados en una masa de corrosión. Pero no obstante, nuestra labor y compromiso es hacerlo en el mayor porcentaje que nos sea posible. Esto lleva implícito la elección de un tratamiento más o menos agresivo para con los objetos y la información histórica que lleva implícita, por lo que escogeremos aquel que consiga la máxima eficacia con la mínima alteración. Datos tales como la

forma y el tamaño del objeto, el tipo de metal, la alteración que presenta y sus composiciones, grado de conservación, etc. serán parámetros primordiales para analizar y tener en cuenta. A ser posible, procederemos a su desalación tras la limpieza de los productos de corrosión superficiales, con el fin de que la accesibilidad a los iones  $\text{Cl}^-$  resulte más fácil.

Los objetos serán tratados de forma independiente o bien, para hacer económicamente menos costosos los tratamientos, a ser posible por grupos pertenecientes al mismo yacimiento, ya que los grados de conservación serán parejos al haber sido extraídos los objetos a tratar de un mismo ecosistema, y por principio teórico será también semejante la cinética de extracción de sus productos clorados (LOEPER-ATTIA y WEKER, 1997: 165).

Sabemos que después de los tratamientos en el seno de los productos de oxidación y como porcentaje residual, permanecen un volumen de cloruros. Por comprobaciones continuadas, la experiencia ha dictado a los investigadores que, cantidades en torno a las 50/100 ppm para unos autores (ALMORAINA GIL, 2001: 88-89) o inferiores a 200 ppm según aseguraban North y Pearson (1978b), suponen concentraciones sin riesgo a posteriores reactivaciones de la corrosión, aunque para la estabilidad química, recientemente ha sido propugnada la cifra de <5 ppm (5 mg/l) para el final del tratamiento con sulfito (BERTIN y LOEPER-ATTIA, 1999a; LOEPER-ATTIA y WEKER, 1997: 163). Los objetos deberían permanecer estables tras haber sido eliminado al menos el 95% de los cloruros presentes, y en cualquier caso, jamás superar la fatídica cantidad de las 1000 ppm.

Estas concentraciones deberán (o deberían) ser medidas a lo largo de los procesos de desalación de forma regular, bien de forma diaria y/o semanal, y trasladados los valores obtenidos a una gráfica al efecto, donde las ordenadas representen la cantidad (Q) de cloruros que han pasado a formar parte de la disolución del baño estabilizador, y las abscisas la raíz cuadrada del tiempo [ $Q = f(t^{1/2})$ ]. De esta manera, se irán configurando la/s curva/s que deberán ser decrecientes a lo largo de un proceso con desarrollo normal, hasta que ésta sea horizontal indicándonos que ya no es posible solubilizar más sales. Y por lo tanto dar por finalizada una de las fases o bien el tratamiento en sí (PEARSON, 1984: 97).

#### 4.2. Relación y descripción de los procesos

4.2.1. *Baños Intensivos*: Tratamiento muy simple basado en la inmersión de los objetos en agua con cambios periódicos, y la disolución de los cloruros calentando aquella (PLENDERLEITH Y WERNER, 1971; REES-JONES, 1972). Tras ser revisado por A. Rinuy y F. Schweitzer (1981; 1982) y S. Keene (1991) -esta última autora añadiendo V.P.I-, quedó probada su ineficacia al ser insolubles los cloruros en agua y verse incrementado el proceso de oxidación acelerado además con el aumento de la temperatura.

4.2.2. *Sexquicarbonato de Sodio*: Tratamiento lento (hasta de doce meses) que si bien logra disolver cloruros no lo hace en la cantidad suficiente, y por lo tanto deja a los objetos inestables (RINUY y SCHWEITZER, 1981;

1982). Éstos deberán ser sumergidos en una disolución al 5% de Sexquicarbonato de Sodio<sup>6</sup> con cambios diarios durante los primeros siete días, y semanales durante diez (ODDY Y HUGHES, 1970). El conjunto puede también calentarse a 50°C para acelerar el proceso. Se observó una rápida decoloración entre la 3ª y 5ª semana, y a partir de entonces un descenso gradual. La disolución de cloruros deberá ser medida regularmente<sup>7</sup> y los resultados se reflejarán en la correspondiente gráfica. Después de este periodo si continúan extrayéndose cloruros se recomienda continuarlo cuatro semanas más. Los autores consideraron que si el valor total obtenido al final del proceso es superior a 10 ppm, el tratamiento deberá continuar.

4.2.3. *Hidróxido de Litio (LiOH)*: Tratamiento lento (mínimo seis meses) que actúa por difusión North y Pearson (1978a) lo investigaron en objetos recuperados del mar, poniendo en evidencia lo poco efectivo del proceso debido a que elimina sólo parcialmente los cloruros, así como también la carestía del mismo y lo peligroso que resultaba para los profesionales. Se basa en la inmersión de las piezas previamente deshidratadas en una disolución de Hidróxido de Litio (5%), Etanol (90%) -o bien Metatanol + Isopropanol al 50%- y Nitrito de Sodio (5%) (MOUREY, 1987: 102). Se basa en el intercambio de iones OH en el baño de inmersión con los Cl<sup>-</sup>, quedando éstos disueltos en el alcohol o alcoholes.



Los grupos OH libres actúan como inhibidores de la corrosión difusión (FABECH y TRIER, 1978).

4.2.4. *Electrolisis*: El también denominado como “Tratamiento de estabilización mediante Polarización Catódica” es un procedimiento de reducción utilizado desde antiguo fundamentalmente en la limpieza de objetos metálicos, aunque ya entonces eran otras las ventajas que se conocían como era la decoloración (PLENDERLEITH, 1967: 315). Se considera un método lento, controlable y eficaz aunque no definitivo, aunando limpieza y estabilización para nuestro caso concreto de los objetos fabricados en hierro, necesitando ser complementario a otros métodos (sulfito o sosa) para obtener resultados óptimos. Resulta económicamente alto cuando se trata de intervenir sobre grandes objetos tales como cañones. Fue prácticamente obligado desde siempre en el tratamiento de piezas extraídas del mar. Los resultados que se han cosechado han sido valorados de forma diferencial teniendo en cuenta una serie de variables, como son: el tipo de metal, los productos de corrosión característicos a cada uno de ellos, el pH del electrolito con el que se trabaja y el potencial catódico de la corriente eléctrica. Este potencial a su vez depende de la densidad (intensidad/superficie); a través de la intensidad (A) se controla el tratamiento electrolítico (BERTHOLON, 2001: 93-94). La posibilidad de fragmentación de los objetos debido al hidrógeno ha constituido el motivo principal en contra de su utilización.

Requiere en principio que los metales cuenten con abundante núcleo o bien una epidermis conductora (gráfrica), permaneciendo protegido, pues el baño acuoso donde se realiza el tratamiento, cuenta con un pH de carácter

básico y por lo tanto pasivante. Éste lo proporciona el electrolito (que se encuentra disuelto a baja concentración) ya que es necesario Hidróxido de Sodio al 2%, Hidróxido de Potasio al 2%, o Carbonato de Sodio al 5% (PEARSON, 1984: 97). Aunque también se han realizado experiencias con Sexquicarbonato y Sulfito de Sodio (BERTIN y LOEPER-ATTIA, 1999a; BERTHOLON y RELIER, 1990: 215), con el fin de aunar al carácter básico y conductor de estos productos sus propiedades declorurantes. No sabemos que se hayan observado ventajas. En tratamientos prolongados de objetos con grandes dimensiones (cañones p.ej.) será necesario cambiar el electrolito a intervalos regulares, debido a la saturación de cloruros que en este se produce por disolución. Cuando las piezas a reducir sean de gran tamaño y volumen y necesiten un apoyo inferior dentro de la cuba (Figura 5), se han de ir volteando también de forma periódica para ir exponiendo al electrolito todas las superficies por igual.

Es imprescindible la creación de un campo eléctrico de intensidad constante establecido entre dos polos, donde el objeto a tratar actúa de cátodo (-) a partir del núcleo de metal, y el ánodo (+) constituido por acero inoxidable; el electrolito conducirá el flujo de corriente de un polo a otro cerrando así el circuito. Esencialmente por medio de la electrolisis se descompone la molécula de agua, migrando el oxígeno al ánodo y el hidrógeno al cátodo (donde se encuentra el objeto) desprendiéndose en forma de burbujas. El proceso será controlado por medio de un amperímetro y un voltímetro; este último conectado a una célula o electrodo de referencia (en Francia de tipo ESS = Electrodo de Sulfato de mercurio I en sulfato de potasio Saturado, o bien ECS = Electrodo de Calomel en cloruro de potasio Saturado), que nos proporcionará la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo (Tensión de Célula)<sup>8</sup>. La tensión (medida en Voltios -V-, microVoltios -mV- o miliVoltios - $\mu$ V-) así como la intensidad (medida en Amperios -A-, microAmperios -mA- y miliAmperios - $\mu$ A-) tendrán gran importancia y deberán estar en función del tamaño y el número de los objetos tratados<sup>9</sup>. Siempre se comenzará por potenciales bajos y se irán aumentando paulatinamente hasta conseguir los valores deseados. Como ejemplo y en un caso concreto como el de un cañón, el potencial aplicado fue de -1'8 V (ESS), y probando con otro algo más bajo (-1,5 V - ESS), a fin de fragilizar menos al objeto al producir menos hidrógeno, era necesario incrementar de forma considerable el tiempo de tratamiento (BERTHOLON, 2001: 94-95). De lo cual se infiere que es imprescindible un mayor tiempo de exposición del metal al agua, algo que para los metales en cualquier tipo de proceso deberá reducirse al mínimo necesario.

Este procedimiento de reducción transforma los hidróxidos que son reducidos a maganetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y los óxidos a metal. Los cloruros entonces son liberados a través de la capa de corrosión por electroforesis<sup>10</sup> pasando a formar parte del baño. La decloruración producida es bastante homogénea en el objeto. Este efecto provoca que la difusión de burbujas de hidrógeno en el interior del metal reduzca volumétricamente esta masa y la haga muy porosa, lo que por una parte produce un beneficio, al abrir nuevos accesos al electrolito a través de grietas y poros, pudiendo disolver mayor número de iones

$\text{Cl}^-$ , no solamente durante este proceso sino también a posteriori durante la segunda parte del tratamiento, utilizando sulfito o hidróxido sódico. Y por otra parte, libertad también para el mejor acceso del oxígeno, con el riesgo incrementado de nuevos procesos de oxidación (KEENE, 1991).

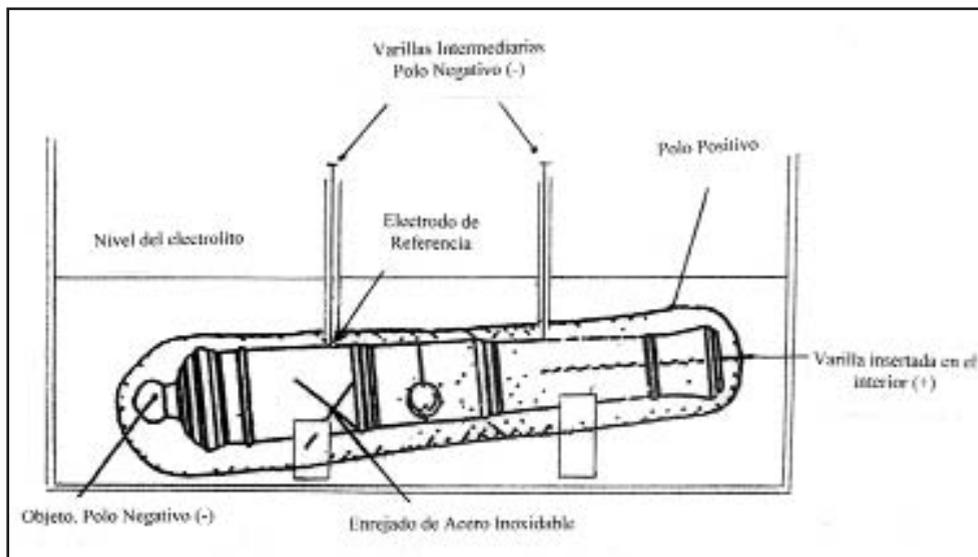


Figura 5: Ejemplo ideal de tratamiento electroquímico de una gran pieza de artillería de hierro colado (sg. N. Lacoudre y C. Degrigny)

Pero en cambio deja debilitado al objeto a causa de la gran porosidad adquirida en los productos de corrosión debido al hidrógeno liberado como dijimos anteriormente, contra lo cual, y experimentado por primera vez con éxito sobre pequeños objetos, se ha propuesto un tratamiento -tedioso por el momento- utilizando corriente pulsante (DALARD, GOURBEYRE y DEGRIGNY, 2002). Empleando hidróxido de potasio como electrolito, los objetos fueron reducidos en un baño cuya corriente era aplicada mediante impulsos de sesenta segundos, seguidos por pausas de treinta. La tensión requerida para el tratamiento era de  $600 \mu\text{A}$  (microamperios), manteniendo una intensidad constante de  $1400 \text{ mV}$  (milivoltios). Lo que se lograba al cabo de cuatro horas de tratamiento continuado.

Para la limpieza y desalación de grandes piezas de artillería fabricadas en hierro colado (Figura 5) procedentes del mar se recomiendan bajas densidades de corriente entorno a  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (NORTH, 1987: 225-226; ALMORAINA GIL, 2001: 89), mediante la cual se ha comprobado que es posible eliminar un promedio de 4,9 más de cloruros que con densidades superiores (CARLIN, O KEITH y RODRÍGUEZ, 2001).

Finalmente y como hemos referenciado brevemente con anterioridad, una vez finalizado este tratamiento se debería ver complementado con otro de

difusión mediante sulfito o hidróxido de sodio que analizaremos en siguientes apartados. De esta manera disolveremos cierta cantidad de cloruros residuales que, por el método electrolítico no es posible, consiguiendo un porcentaje óptimo (cuyos valores ofrecimos líneas atrás) con el que aseguraremos una estabilidad que la última investigación tecnológica parece asegurar. Para grandes objetos se considera recomendable además una protección catódica adicional tanto en exposición como en almacenamiento.

4.2.5. *Plasma de Hidrógeno a baja presión y t<sup>a</sup>*. En la actualidad resulta el tratamiento más prometedor, ya que a la efectiva estabilización química se adiciona una no menos interesante limpieza de los productos deformantes. Aunque no obstante se ha visto mejorado en los últimos años de forma ostensible, aún presenta ciertas limitaciones. De tal manera que, para llegar a conseguir una muy eficaz decloración en un objeto de hierro, hemos de complementar con posterioridad el proceso de plasma con cualquiera de los dos (4.2.6. y 4.2.7. de los aquí reseñados) que a continuación se van a describir. De esta manera se cuadruplica el efecto, aunque la carestía económica del reactor necesario sobrepasa con creces la posibilidades económicas de buen número de profesionales y laboratorios. Está proporcionando asimismo buenos resultados en la limpieza de otros metales tales como oro, plata, acero, zinc o estaño (MOUREY, 1987: 52-54)

Podríamos definir al plasma como un estado particular de la materia, de tal manera que ha sido denominado como el cuarto estado. Básicamente es posible llevarlo a cabo de manera artificial (ya que tal estado no existe en la tierra) por medio de una corriente eléctrica, presión y alta temperatura con las que se ioniza a un gas puro y seco (Hidrógeno) o bien unión de gases (Hidrógeno-Argón/Hidrógeno-Metano-Ozono) haciéndolos conductores. De esta manera se alteran sus conocidas propiedades aislantes, ya que se encuentran formados por moléculas neutras. Se conocen dos tipos de plasma, caliente (aparte de iones y electrones hay partículas neutras, radicales moleculares, átomos etc.) y frío, no significando que éste último no produzca calor.

El proceso se realiza en un determinado reactor, cuyo principal componente es una cámara de vidrio o acero inoxidable en cuyo interior existen dos polos (ánodo y cátodo), entre los cuales y por medio de un generador se establece una corriente (1'6 KV) continua o pulsante. El objeto a tratar se sitúa entre ambos o bien actuando de cátodo (FORRIÈRES, 2001: 79). El aparato deberá contar con un sistema de seguridad dado el riesgo de explosión que supone utilizar los imprescindibles gases. Es necesario una cierta presión, hoy establecida entre -0'1 a -10 bar. En lo que a la temperatura se refiere, lo que en principio suponía un serio obstáculo, es quizás donde más se haya avanzado. En los primeros ensayos era necesario alcanzar los 800°C a presión atmosférica, lo que con el tiempo pudo reducirse hasta los 500° C, pero eran temperaturas demasiado elevadas pues alteraban la estructura metalográfica de los objetos. A posteriori pudo rebajarse hasta los 400°-300°C con baja presión lo que hizo conseguir una reacción más efectiva (ARNAUD-PERNOT *et alii*, 1993: 130; DUSSÈRE, 1999; NORTH, 1987: 227). Recientemente se han conseguido buenos resultados trabajando a 120° C. (SCH-

MIDT-OTT y BOISSONNAS, 2002). Este tratamiento que hasta entonces era logrado en ocho días ha podido ser rebajado hasta las 6-40 horas. Hace años trabajando a 400°C un cañón de hierro colado fue tratado en semana y media (PEARSON, 1984: 99-100).

El efecto que el plasma ejerce sobre los productos es de reducción, transformando los hidróxidos -después de haberlos deshidratado- a Hematites (FeO), y después a Magnetita estable; si continuásemos a mayor temperatura se podría conseguir su reducción a hierro metálico. Los cloruros son también reducidos y eliminados bajo la forma gaseosa de cloruro de hidrógeno (HCl). De esta manera es posible eliminar hasta un 2% en peso, lo que se establecía en un 90% empleando una temperatura de 400°C (NORTH, OWENS y PEARSON, 1976). A mayor temperatura es posible conseguir mayores efectos. Los objetos al final del tratamiento quedan porosos, fáciles de limpiar (bisturí, microabrasímetro, micromotor...) y con aspecto exterior de color negro (FORRIÈRES, 2001: 79-81).

Pero el efecto total de estabilización que es lo que aquí perseguimos aún no ha sido obtenido de forma satisfactoria por este sistema con plasma. Como los cloruros necesarios para dar por concluido el tratamiento, y por lo tanto, para dar por estabilizados los objetos aún no han sido eliminados, es necesario hacerlos solubles mediante un tratamiento complementario. Aprovechando la porosidad creada, más las grietas ya existentes previamente, la difusión se presenta como el método más idóneo, por lo cual es recomendable e imprescindible un tratamiento complementario por difusión de un par de meses. Según autores, antaño se recomendaba el NaOH al 2% (NORTH y PEARSON, 1978a; PEARSON, 1984: 99-100), o bien sulfito según el protocolo que veamos seguidamente (DUSSÈRE, 1999; SCHMIDT-OTT y BOISSONNAS, 2002).

Las investigaciones sobre este prometedor sistema que se iniciasen en el Museo de Londres continúan desde Suiza (Museo Nacional de Zurich), Francia (Escuela de Minas de Nancy, Lab. de Física de Gases y Plasma de la Univ. de Paris-Sur y Museo Val-d'Oise), Rep. Checa (Museo de Roztoky), Egipto (Universidad de Zagazig) y Grecia (Centro Nacional de Inv. Científica "Democritos" en Atenas).

4.2.6. *Sulfito de Sodio*: A principios de los años setenta del pasado siglo XX, N.A. North y C. Pearson, a partir del mejor conocimiento del ion cloruro en el seno de los productos de corrosión del hierro arqueológico, motivo de la inestabilidad y posterior destrucción de los objetos una vez son extraídos durante la excavación, propusieron un eficaz y entonces revolucionario tratamiento (NORTH, 1987, 222-223; NORTH y PEARSON, 1975). Tuvo gran repercusión y fue ampliamente utilizado por los profesionales ya que suponía un sistema eficaz, barato, sencillo y no afectaba en absoluto a los objetos; verdaderamente resultó un portentoso avance. Se basaba en la utilización de sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) un producto utilizado hasta entonces como conservante en la industria de alimentos, y que resultaba ser un buen reductor de los productos de corrosión del hierro, actuando electroquímicamente, dejando libres a los cloruros que pasan a formar parte

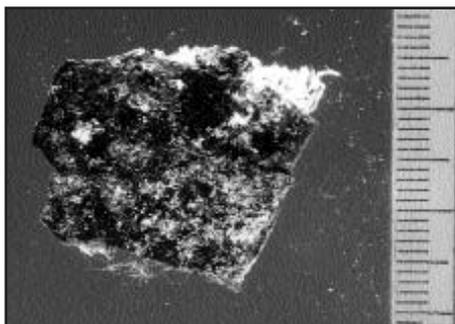


Lámina VII: Eflorescencias de sales de sulfato en un objeto tratado con sulfito y no neutralizado a su conclusión con hidróxido de Bario

ba en cada enterramiento, demostrando que el método es más efectivo sobre objetos recientemente excavados que sobre los que llevan tiempo almacenados (GILBERT y SEELEY, 1982). Actúa por difusión, no crea tensión mecánica alguna y reduce a Magnetita estable los hidróxidos que encierran cristales de cloruro en su interior. Es necesario tener precauciones con los objetos con zonas plateadas, y de cobre, sobre los que forma depósitos negros aún sin determinar, disuelve el estaño y daña a los objetos frágiles muy mineralizados (KEENE, 1991).

El tratamiento comienza con la preparación de una disolución compuesta por 63 g/l de sulfito de sodio y 20 g/l de hidróxido de sodio. Se introducen los objetos que deberán quedar cubiertos por completo por la disolución, se tapará con el fin de que el oxígeno no transforme el sulfito en sulfato (Lámina VII) que provocaría un efecto de oxidación<sup>11</sup> contrario a lo que se desea, y finalmente se eleva y mantiene la temperatura hasta los 50°C agitándolo si es posible para favorecer la disolución. De todas formas el intervalo frío-calor-frío, también favorece en este caso la disolución de sales. Durante todo el proceso es conveniente ir midiendo la concentración de cloruros en el baño y trasla-



Lámina VIII: Reoxidación de un puntero romano tras varios meses después de haber sido tratado con sulfito alcalino

de la disolución. El tratamiento se lleva a cabo en un ambiente pasivante que proporciona la presencia del hidróxido de sodio. La disolución percola fácilmente, ya que su tensión superficial es dos veces menor que la del agua, además de consolidar y estabilizar los lechos de corrosión. Las primeras experiencias fueron llevadas a cabo con objetos extraídos de los pecios.

Aún no se conocen bien todos los procesos del sulfito en la zona interna de los objetos tratados con respecto a la composición de tales productos de corrosión, y su relación al medio ambiente que reina-

dando estas medidas a una gráfica, de tal manera que podamos determinar el momento del cambio de la disolución cuando se encuentre saturada (SKINNER, 1983). No obstante, si esto no es posible se propuso un cambio "a tanteo" (tras la experiencia acumulada por el autor a lo largo de años), una vez hubiesen transcurrido el 1º, 3º y dando por finalizado el tratamiento en el sexto mes (MOUREY, 1988: 102). Lo que si bien no es un método infalible, no cabe duda que en muchos

casos dio resultado sirviendo como parámetro para los cambios y el punto final. Una vez acabado el tratamiento, los objetos deben ser bien aclarados con agua desionizada y posteriormente con Hidróxido de Bario [ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ] al 30%, a fin de neutralizar los restos de sulfito mediante la transformación de éstos en bario estable evitando su conversión en sulfato (Lámina VII).

Con posterioridad al descubrimiento, los estudios de Rinuy y Schweizer en Suiza comprobaron la eficacia del tratamiento; superior la eliminación de cloruros<sup>12</sup> hasta en cinco veces la del resto de los conocidos entonces. Años después, nuevas investigaciones comprobaron que la inclusión de los objetos en baños que superaban en tres veces su volumen, o también, un litro por cada pequeño objeto, ponían en evidencia una eficaz decloruración y reducían el tiempo de tratamiento a seis semanas. Con cinco cambios de la disolución durante ese tiempo (BERTIN y LOEPER-ATTIA, 1999; LOEPER-ATTIA y WEKER, 1997: 165).

Pero no todo resultó tan positivo (Lámina VIII). Un equipo de especialistas dirigidos por A. Bandoín (BANDOIN *et alii.*, 1997) interpuso incertidumbres en este tratamiento y dudó de su eficacia, aduciendo que estaba mal evaluado. Partió de 107 hachas de hierro que habían sido tratadas por este método (en 800 Lts., durante seis meses con calor y agitación). Al cabo de dos años de exposición, la oxidación se reanudó, apareciendo en superficie pequeñas pústulas troncocónicas (5-10 mm  $\varnothing$ ) que se elevaban de sus respectivos cráteres. Tras su estudio se comprobó que no todos los cloruros habían sido reducidos a Magnetita y Goetita como se creía. En la interfase metal-productos de corrosión se hallaron pequeñas bolsas o islotes de cloruro, siendo éstos los responsables de la reoxidación. Este fenómeno de reoxidación también fue puesto en evidencia por Skinner (1982:14)

Se comprobó que el sulfito presentaba un grave inconveniente al no penetrar en la totalidad de los productos de oxidación/corrosión, abandonando peligrosos cloruros sin transformar. A partir de lo cual, y tras la evaluación práctica correspondiente, propusieron que este método de difusión fuese complementario a otros, como por ejemplo, un tratamiento electroquímico durase veinte días y utilizase sulfito como electrolito en solución agitada y caliente a 25°C, empleando un ánodo de acero inoxidable. Seguido de otro tratamiento más de tipo electrolítico durante 193 horas, empleando una tensión de 1'44 V. De esta manera, eliminaron en la primera fase electroquímica hasta un 72% del total de las sales extraídas una vez hubo acabado. De ellas, el 84% fueron disueltas en las primeras 240 horas. El 28% restante fue eliminado en la segunda parte electrolítica; en ésta, el 80% fue disuelto tras las primeras 67 horas. En conclusión, 3/4 partes de los cloruros fueron eliminados en la primera parte y algo más de 1/4 en la segunda, interpretando que en esta última parte del tratamiento quizás por electroforesis se conseguía llegar a lugares más inaccesibles.

4.2.7. *Hidróxido de Sodio (NaOH)*: Se emplea como alternativa al anterior producto desde los años noventa de pasado siglo, y como aquel actúa por difusión entre los productos de oxidación. No obstante, en la primera edición

en lengua inglesa publicada en 1956 del clásico tratado de H. Plenderleith, este autor ya apuntaba la posibilidad de eliminar los cloruros presentes en los objetos de hierro mediante NaOH, que inclusive acertadamente le atribuía la hoy la bien conocida capacidad inhibidora (PLENDERLEITH, 1967: 316, 318-319). Era recomendado para aquellos objetos frágiles que no podían resistir la reducción electrolítica. W. Mourey (1987: 102) calificó este tratamiento como de eficacia parcial y larga duración, ideal para objetos de hierro extraídos del mar que no presentaban demasiada corrosión.

Los baños de inmersión requieren una baja concentración de Hidróxido Sódico (2%) que actúa por difusión en los productos de corrosión del hierro, disolviendo los cloruros metálicos y transformándolos en iones libres que pasan a la disolución:



Este producto actúa además como eficaz inhibidor metálico al eliminar el oxígeno presente. Como en el tratamiento a base de sulfito, necesita calor (50°C) para acelerar y dar eficacia a la disolución, así como movimiento. Los cambios periódicos de la solución se deberían hacer cuando los test o las mediciones así lo aconsejen, aunque en principio se ha seguido utilizando el protocolo del tratamiento a base de sulfito: el primero después de pasado un mes, el segundo después de dos meses, y finalizando el tratamiento después de transcurridos otros tres meses más.

Es un tratamiento que junto al anterior dio los mejores resultados entre los que examinó (1º, 2º y 4º de los aquí reunidos) S. Keene (1991), si bien no recomienda su utilización en objetos que presenten restos de estaño pues llega a disolverlos. La Tesis Doctoral de J. Mª Alonso García (1997) -aún no publicada- recoge la investigación llevada a cabo sobre los efectos desaladores de este producto en artefactos de hierro antiguo de procedencia terrestre. Llega a la conclusión que no es posible extraer la totalidad de los cloruros, comprobando que la alternancia periódica de la temperatura (frío-calor-frío) acelera en el doble la citada disolución.



Lámina VI: Herramienta protohistórica recubierta por una pátina de magnetita después de algunas semanas después de finalizado el tratamiento, y habiendo sido estabilizada mediante NaOH

Si bien puede efectuarse un test visual ya clásico con Nitrato de Plata -NO<sub>3</sub>Ag- (SEMCZAK, 1977), la concentración de iones Cl<sup>-</sup> en el baño debe ser medida con regularidad y los resultados pasados a una gráfica, en cuyos ejes se vean reflejados la proporción entre la cantidad de cloruros eliminados y la raíz cuadrada del tiempo empleado. De esta manera observó que cinco días de tratamiento, fueron suficientes para estabilizar sus objetos, así como también que este tratamiento no

tiene exactamente el mismo grado de efectividad en un objeto de procedencia terrestre que en otro de procedencia submarina (ALONSO GARCÍA, 1996b).

Por nuestra parte hemos de decir después de haberlo experimentado repetidas veces y además de las experiencias que pudimos observar en el Laboratorio de Draguignan al frente del cual se encontraba el Dr. William Mourey, que, si bien se trata de un tratamiento del cual se obtienen buenos resultados, los cloruros verdaderamente no son extraídos en su totalidad. De tal manera que, por ejemplo en pátinas tersas, continuas y escasamente porosas como las de Magnetita que posiblemente fueron confeccionadas de manera artificial según las más recientes investigaciones (ALONSO LÓPEZ, CERDÁN y FILLOY NIEVA, 1999), el producto no es capaz de percolar lo suficiente como para disolver la totalidad de los cloruros existentes bajo ella en la interfase metal-productos de corrosión (Lámina VI).

## 5. Consideraciones finales

El resultado final de todo este escrito es de cierto desencanto, aunque si bien es verdad ampliamente esperanzador. La decloruración absoluta de cualquier antiguo artefacto de hierro actualmente no es posible, pero se han alcanzado muy altas cotas de experiencia, conocimiento, así como óptimos resultados tras miles de ensayos y trabajos. De tal manera que, desde un punto de vista óptimo y a partir de nuestra actual tecnología, podemos asegurar que es factible alcanzar una estabilidad físico-química real, muy lejos de lo que se podía soñar hace décadas. Si bien es verdad que resulta más efectiva en objetos de pequeño y mediano tamaño (sobre todo extraídos del ecosistema tierra), que sobre grandes piezas fundidas que han permanecido varios siglos en el lecho marino.

Los cloruros forman parte insoslayable de la vida de cada objeto, y como tal, han dejado una huella indeleble en la historia de cada uno. Por lo cual, no daremos por definitivo ningún tratamiento. El profesional deberá ser cauto, sopesar y reflexionar de forma responsable cada caso específico dentro de una problemática general en constante aprendizaje, con el fin de tomar una decisión lo más acorde con las necesidades. En función siempre de la “espada de Damocles” que constituyen las posibilidades reales (económicas fundamentalmente), y que pende de cada laboratorio.

Hay que aceptar que aún no se ha descubierto ni un tratamiento único ni totalmente eficaz. La adición de las ventajas proporcionadas de forma complementaria por diferentes métodos de estabilización aquí descritos, es lo que hoy por hoy nos ofrece plenas garantías. Seguido además por los ineludibles cuidados medioambientales de humedad y temperatura.

Desconocemos aún muchos aspectos de la naturaleza y el comportamiento de las sales en el hierro. Ecosistemas secundarios de enterramiento y almacenamiento hay muchos y cada pieza es un mundo en sí mismo, por lo cual los resultados también pueden ser variables. Y así, la acción de los tratamientos es posible que de lugar a resultados no esperados, e incluso ambiguos tanto en sentido positivo como negativo. De todo esto y entre otras

motivaciones suele ser responsable la indeterminada cantidad de cloruros que, de forma residual, indefectiblemente siempre permanece como dijimos en el seno de cada objeto, y que aparentemente no produce una reacción secundaria de oxidación siempre y cuando su volumen no exceda de los parámetros ya vistos.

### Bibliografía

- ALONSO GARCÍA, J. M<sup>a</sup>. (1996a): “Tratamientos *in situ* de hierro arqueológico de procedencia terrestre”, *2ª Reunión Nacional de Restauradores de BB.CC. Arqueológicos* (texto en disquete), Albacete, 19-22.
- ALONSO GARCÍA, J. M<sup>a</sup>. (1996b): “Estudio comparativo de estabilización de hierro forjado arqueológico”, *Actas del XI Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales Vol.II*, Castellón, 801-805.
- ALONSO GARCÍA, J. M<sup>a</sup>. (1997): 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 de Doctorado en Microficha, Universidad de Granada*, Granada.
- ALONSO LÓPEZ, J., CERDÁN, R. y FILLOY NIEVA, I. (1999): Nuevas técnicas metalúrgicas en armas de la II Edad del Hierro, *Diputación Foral de Alava*, Vitoria.
- ALMORAIMA GIL, M. L. (2001): “Extracción de cloruros de piezas arqueológicas metálicas recuperadas del fondo del mar”, *Boletín del Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico* 35, Sevilla, 87-89.
- ARNAUD-PERNOT, P. *et alii* (1993): “Optimisation d’un traitement de déchloruration d’objets archéologiques ferreux par plasma d’hydrogène”, *Groupe ICOMcc – SFIC Section Métal, Actes de la 7e Rencontre Annuelle du Groupe de Trarail* (S. PENNEC y L. ROBBIOLO eds.), Draguignan, 93-111.
- BARRIO MARTÍN, J. (1994): “Proyecto de restauración/conservación de un cuchillo afalcatado de hierro del Castejón de Capote (Badajoz)”, *El Altar Prerromano del Castejón de Capote*, Madrid, 303-306.
- BARRIO MARTÍN, J. (1996): “Metodología de investigación en los procesos de deterioro de los hierros prerromanos”, *Actas del XI Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales Vol.II*, Castellón, 921-936.
- BARRIO MARTÍN, J. y HERMANA MENDIOROZ, F. (1998): “Arqueometría y conservación de metales antiguos: el caso de los hierros de Capote”, *Cuadernos de Prehistoria y Arqueología de la Universidad Autónoma de Madrid* 25(1), Madrid, 35-70.
- BARRIO MARTÍN, J. y HERMANA MENDIOROZ, F. (1999): “Méthode de conservation et restauration d’une falcata ibérique de la nécropole de El Salobral (Albacete, Espagne)”, *Metal* 98 (L. ROBBIOLO y W. MOUREY eds.), London, 177-184.
- BEAUDOIN, A. *et alii* (1997): “Corrosion d’objets archéologiques en fer après déchloruration par la méthode au sulfite alcalin”, *Métal* 95, London, 170-177.

- BERGA CELMA, C. (1999): "Armas de la IIª Edad del Hierro. Museo de Ávila", *Castilla y León Restaura 1995-1999*, Valladolid, 346-351.
- BERTHOLON, R. (2001): "Nettoyage et stabilisation de la corrosion par électrolyse", *La Conservation des Métaux* (C.VOLFOVSKY ed.), Paris, 83-101.
- BERTHOLON, R. Y RELIER, C. (1990): "Les métaux archéologiques", *La Conservation en Archéologie* (M. C. BERDUCOU ed.), Masson, Paris, 163-221.
- BERTIN, F. y LEOPER-ATTIA, M.-A. (1999a): "Réflexions autour de l'optimisation du traitement par le sulfite alcalin", *A la Recherche du Métal Perdu*, Paris, 113
- CARLIN, W., KEITH, D. Y RODRÍGUEZ, J. (2001): "Less is more: measure of chloride removal rate from wrought iron artifacts during electrolysis", *Studies in Conservation* 46(1), London, 68-76.
- CANEVA, G., NUGARI, M. P. Y SALVADORI, O. (2000): La biología en la restauración, *Editorial Nardini y Junta de Andalucía*, Hondarribia.
- CATALÁN MEZQUÍRIZ, E. (1991-92): "Informe sobre recuperación y restauración de una reja romana procedente de Arellano", *Trabajos de Arqueología Navarra 10*, Pamplona, 369-380.
- DALARD, F., GOURBEYRE, Y. Y DEGRIGNY, C. (2002): "Chloride removal from archaeological cast iron by pulsating current", *Studies in Conservation* 47 (2), London, 117-127.
- DUSSÈRE, F. (1999): "Réactions mises en jeu dans le traitement des objets archéologiques", *A la Recherche du Métal Perdu*, Paris, 139-141.
- FABECH, E. W. y TRIER, J. (1978): "Notes on the conservation of iron, especially on the heating to redness and the lithium hydroxide methods", *ICOM Committee for Conservation 5th Triennial Meeting*, Zagreb.
- FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, C. (1988a): "Bibliografía en lengua castellana sobre conservación y restauración de materiales arqueológicos", *Conclusiones y Ponencias del Vº Congreso de Restauración de Bienes Culturales, Actas del VIº Congreso de Conservación de Bienes Culturales*, Tarragona, 351-360.
- FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, C. (1988b): "Bibliografía en lengua castellana sobre conservación y restauración de materiales arqueológicos (II)", *Actas del VIº Congreso de Conservación de Bienes Culturales*, Tarragona, 185-191.
- FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, C. (1990): "Bibliografía en lengua castellana sobre conservación y restauración de materiales arqueológicos", *Trabalhos de Antropología e Etnología*, XXX, Porto, 195-203.
- FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, C. (1994): A chave romana da cidade de Ourense, *Ayuntamiento de Ourense*, Ourense.
- FORRIÈRES, C. (2001): "La stabilisation des fers archéologiques", *La Conservation des Métaux* (C.VOLFOVSKY ed.), Paris, 73-82.
- GILBERT, M. R. Y SEELEY, N. J. (1982): "The alkaline sodium sulphite reduction process for archaeological iron a closer look", *Studies in Conservation* 53(1), London, 4-7.
- GÓMEZ VIZCAÍNO, A. (1997): "Recuperación y restauración de los caño-

- nes del Farallón (La Manga, Cartagena)”, *Actas del XXIV Congreso Nacional de Arqueología* Vol.5, Cartagena, 39-42.
- KEENE, S. (1991): “Real time survival rates for treatments of archaeological iron”, *Ancient and Historic Metals Conservation and Scientific Research*, Los Angeles, 249-264.
- LOEPER-ATTIA, M.-A. y WEKER, W. (1997): “Déchloruration d’objets archéologiques en fer par la méthode du sulfite alcalin à l’IRRAP”, *Métal* 95, London, 162-166.
- LÓPEZ MARCOS, M. A. (1987): “Los condicionantes de la corrosión de los metales sumergidos”, *Pátina* 2, Madrid, 30-37.
- LORRIO, A. J., ROVIRA, S. y GAGO BLANCO, F. (1998-99): “Una falcata damasquinada procedente de La Plana de Utiel (Valencia): Estudio tipológico, tecnológico y restauración”, *Lvcentvm XVII-XVIII*, Alicante, 149-161.
- MACLEOD, I. D. (1996): “The electrochemistry and conservation of iron in sea water”, *Marine Archaeology. The global perspectives* Vol. II, Delhi, 358-363.
- MARTÍN-BUENO, M. y AMARÉ, J. (1983): “Tratamiento y conservación”, *La Nave de Cavoli y la Arqueología Subacuática en Cerdeña*, Zaragoza, 67-75.
- MOUREY, W. (1987): *La conservation des antiquités métalliques*, Draguignan.
- MOUREY, W. (1993): “Procesos de alteración, análisis y conservación de los metales antiguos”, *Arqueología y Conservación* (C. FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, L. CASTRO PÉREZ y F. PÉREZ LOSADA eds.), Xinzo de Limia, 43-60.
- NORTH, N. A. (1987): “Conservation of metals”, *Conservation of Marine Archaeological Objects*, London, 207-252.
- NORTH, N. A. y PEARSON, C. (1975): “Alkaline sulphite reduction treatment of marine iron”, *ICOM Committee for Conservation 4th Triennial Meeting*, Venice, 75.13.3/1-14.
- NORTH, N. A., OWENS, M. y PEARSON, C. (1976): “Thermal stability of cast and wrought marine iron”, *Studies in Conservation* 21(3), London, 192-197.
- NORTH, N. A. y PEARSON, C. (1978a): “Methods for treating marine iron”, *ICOM Committee for Conservation 5th Triennial Meeting*, Venice, 78.23.3/1-10.
- NORTH, N. A. y PEARSON, C. (1978b): “Washing methods for the chloride removal from marine artefacts”, *Studies in Conservation* 23(3), London, 174-186.
- ODDY, W. A. y HUGHES, M. J. (1970): “The stabilization of “active” bronze and iron antiquities by the use of sodium sesquicarbonate”, *Studies in Conservation* 15(3), London, 183-189.
- PEARSON, C. (1984): “La conservation du patrimoine subaquatique”, *La Sauvegarde du Patrimoine Subaquatique*, UNESCO, Cahiers Techniques Musées et Monuments 4, Paris, 79-136.
- PÉREZ GUERRA, J. y BOUZAS ABAD, A. (1997): “Tratamiento de restauración aplicado a una caja de clavos y otras piezas de hierro halladas en el galeón español *Nuestra Señora de Guadalupe*”, *La Aventura del Guadalupe*, Editorial Lunwerg, Barcelona, 46-47.
- PLENDERLEITH, H. J. (1967): *La conservación de antigüedades y obras*

de arte, Madrid.

- PLENDERLEITH, H. J. y WERNER, A. E. A. (1971): *The conservation of antiquities and works of art*, Oxford University Press, London (2ª edición).
- PORTA I FERRÉS, E. (1988): “Conservación de hierro arqueológico. 3 Falconetes de los siglos XV-XVI encontrados en Vilanova i la Geltrú”, *Actas del VIº Congreso de Conservación de Bienes Culturales*, Barcelona, 227-228.
- POURBAIX, M. (1987): *Lecciones de corrosión electrolítica*, Madrid.
- REES-JONES, S. G. (1972): “Some aspects of conservation of iron objects from the sea”, *Studies in Conservation* 17(1), London, 39-43.
- RINUY, A. y SCHWEITZER, F. (1981): “Méthodes de conservation d’objets de fouilles en fer: étude quantitative comparée de l’élimination des chlorures”, *Studies in Conservation* 26(1), London, 29-41.
- RINUY, A. y SCHWEITZER, F. (1982): “Application of the alkaline sulphite treatment to archaeological iron: a comparative study of different desalination methods”, *Conservation of Iron*, National Maritime Museum, Greenwich, 44-49.
- SARABIA ROGINA, P. (1988-98): “Dos pipas y dos cañones procedentes de la mar”, *Publicaciones del Instituto de Estudios Marítimos “Juan de la Cosa” VII*, Santander, 149-166.
- SCHMIDT-OTT, K. y BOISSONNAS, V. (2002): “Low-pressure hydrogen plasma: an assessment of its application on archaeological iron”, *Studies in Conservation* 47(2), London, 81-87.
- SELWYN, L. S., SIROIS, P. J. y ARGYROPOULOS, V. (1999): “The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akaganite”, *Studies in Conservation* 44(4), London, 217-232.
- SEMCZAK, C. M. (1977): “A comparison of chloride test”, *Studies in Conservation* 22(1), London, 40-41.
- SKINNER, T. (1983): “Some aspects of the alkaline sulphite method for the treatment of marine archaeological iron”, *The Scottish Society for Conservation & Restoration. Bulletin 1*, Edinburgh, 12-16.
- TURGOOSE, S. (1982): “Post-excavation changes in iron antiquities”, *Studies in Conservation* 27(2), London, 97-101.
- WALKER, R. (2001): “Instability of iron sulfides on recently excavated artifacts”, *Studies in Conservation* 46(2), London, 141-152.
- WERNER, C. (1999): “Déchloruration des ferreux au sulfite alcalin”, *A la Recherche du Métal Perdu*, Editions Errance, Paris, 107-111.
- ZAMBRANO VALDIVIA, L. C. y BETHENCOURT NÚÑEZ, M. (2001): “Conservación y registro arqueológico en el yacimiento submarino Bucentaure II de La Caleta, Cádiz”, *Boletín del Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico* 36, Sevilla, 83-90.
- \_\_\_\_\_ (2000): “PCR “fers chlorurés“ (Arc` Antique / LAM / IRRAP / labo. De Guiry-en-Vexin)”, *Bulletin d`Information sur la Recherche Appliquée à la Conservation-Restauration* 4, ICOM-CC / Groupe Métal, 2-3.

## Notas

<sup>1</sup> Deseamos agradecer sinceramente la amabilidad del Prf. Joaquín Barrio el habernos proporcionado dos de las láminas que incluimos en este trabajo, por él obtenidas, así como el permiso para su reproducción.

<sup>2</sup> El flujo constante de electrones en masa produce un exceso que a su vez se combinan con el hidrógeno allí formado y produciendo a su vez un nuevo exceso esta vez de iones OH<sup>-</sup>, lo que provoca que la alcalinidad aumente y pasive a la zona catódica.

<sup>3</sup> La corrosión de tipo electroquímico se produce de forma puntual en la superficie de los objetos a partir de las heterogeneidades allí existentes. Estas forman potenciales diferentes y por lo tanto zonas anódicas y catódicas entre las que se establece una corriente eléctrica en presencia de un electrolito.

<sup>4</sup> Se puede considerar al agua de mar como una gran disolución sódica, cuyos componentes y concentraciones son variables: cloruro sódico (77'8%), cloruro de magnesio (10'9%), sulfato de magnesio (4'7%), sulfato de calcio (3'6%), sulfato de potasio (2'5%) y carbonato de calcio (0'5%).

<sup>5</sup> En una sección efectuada en uno de los caños procedente del pecio de Cavoli se pudo medir el grosor de la costra superficial en  $\pm 35$ mm, y el metal, cuya superficie presentaba algunos milímetros de grafito, 30 mm. (MARTÍN-BUENO y AMARÉ, 1993: 69)

<sup>6</sup> Pearson eleva la proporción hasta un 10% (PEARSON, 1984: 97).

<sup>7</sup> Deberá tenerse en cuenta que esta solución contiene 4 ppm de cloruro, y por lo tanto esta cantidad deberá ser descontada en el valor de cada medición.

<sup>8</sup> Sería también conveniente durante el tratamiento ir tomando sobre el objeto el potencial de corrosión mediante un electrodo Ag/AgCl y el Ph, e ir trasladando las mediciones a un diagrama de Pourbaix (POURBAIX, 1987) con el fin de asegurarnos que va poco a poco accediendo o ya se encuentra en la zona de pasividad (Zambrano Valdívía y Bethencourt Núñez, 2001).

<sup>9</sup> Hace años quedaron establecidos unos límites máximos valores tales como 0-50 A. y 0-12 V. (PEARSON, 1984: 97). Actualmente y en función de las intensidades que se aconsejan, consideramos que tales valores son excesivos debido al peligro que supone para los objetos el volumen tan desmesurado de hidrógeno.

<sup>10</sup> Proceso por el cual se produce una migración iónica de un polo a otro debido a la diferencia de potencial entre ambos. Las sales disueltas en el agua circundante actúan como electrolito.

<sup>11</sup> Hay quien recomienda que antes de cerrar el recipiente se insufla nitrógeno (Werner, 1999: 108), suponemos que para eliminar por completo el oxígeno y evitar que reaccione con el sulfito. Quizás esto pueda ser sustituido por el llenado completo del recipiente utilizado para la dechloruración.

<sup>12</sup> En los laboratorios franceses de LAM y IRRAP se llevó a cabo hace años una nueva y sencilla comprobación de la eficacia del tratamiento mediante sulfito con dos grandes grupos de objetos de hierro; A –compuesto por 1400 y B– de 900. Sólo el primero de ellos fue tratado. Al cabo de tres años se comprobó que del primero había reoxidado el 8%, mientras que en el segundo la cifra se elevó al 46%. Según la experiencia adquirida se extrajeron las siguientes conclusiones cara a la mejor conservación del hierro arqueológico: se obtienen mejores resultados si el tratamiento es realizado antes de los tres años posteriores a la exhumación de los objetos, si este se prolonga en el baño asegurando y favoreciendo la disolución, y en cualquier caso si son almacenados en lugares con H.R. inferior al 40%.