

INVESTIGACIÓN SOBRE EL PROCESO DE ESTABILIZACIÓN Y LIMPIEZA POR REDUCCIÓN POTENCIOSTÁTICA DE UN PLOMO EPIGRÁFICO ROMANO

J.Barrio, E. Cano*, M. Arroyo, A.I. Pardo, y J. Chamón
Laboratorio. Dpto. de Prehistoria y Arqueología. UAM. Madrid.
*Dpto. de Ingeniería de Materiales, CENIM, CSIC, Madrid.

RESUMEN

Aunque los métodos manuales de limpieza mecánica siguen siendo los más utilizados y recomendables sobre las piezas arqueológicas de metal, tienen sus limitaciones. Esto nos lleva a la necesidad de investigar en la aplicación de los nuevos sistemas de limpieza sobre metales que las nuevas tecnologías nos aportan en la actualidad.

La limpieza y estabilización electrolíticas controladas con potenciostato nos abren interesantes posibilidades en este campo, siempre controvertido y dificultoso, de la limpieza de los metales arqueológicos. Por otro lado el uso combinado de métodos de examen y análisis previos y posteriores al proceso de limpieza nos van a servir de guía en nuestros objetivos.

Se trata pues de aplicar este tipo de tratamiento sobre un plomo romano enrollado y aplastado, susceptible de contener restos epigráficos según las indicaciones de los arqueólogos. Este método nos va a permitir abordar la solución de la compleja problemática de intervención en los plomos seriamente afectados por un proceso de mineralización. Al ser el plomo un material muy blando que apenas acepta limpieza mecánica sin rayarse, la limpieza electrolítica por potenciostato nos garantizaría una reducción de los productos de corrosión sin rayar la superficie y además sin desenrollarlo; ello supone no interferir en la conservación escrupulosa de cualquier rastro epigráfico que pudiese aparecer en su superficie.

Desde el punto de vista de la investigación, esta técnica hará posible la mejor comprensión de los procesos de corrosión mediante las gráficas potencial vs. intensidad generadas durante el proceso.

Así mismo, la aplicación de técnicas electroquímicas controladas supondrá una mayor rapidez del procedimiento relimpieza y estabilización.

A) OBJETIVOS Y CRITERIOS

La pieza objeto de este estudio es una plancha de plomo doblada sobre sí misma hasta tomar forma cuadrangular; midiendo aproximadamente 5 cm de ancho y alto y 1,6 cm de grosor. Su estado de conservación es extremadamente frágil, está aplastada y fisurada, con un alto grado de corrosión y varios pequeños fragmentos ya desprendidos de la plancha (Fig.1). La estructura de la pieza se ha debilitado hasta el punto de no poder soportar ningún intento de desenrollado, algo que es esencial para la documentación arqueológica de la pieza si se trata, como sospechamos, de un epígrafe. Los intentos de documentar el contenido del epígrafe mediante técnicas radiográficas han resultado hasta ahora infructuosos, dada la dificultad de aplicar dichas técnicas al plomo, material que por sus características se utiliza como barrera contra los Rayos X (Fig.2). Sin embargo, las placas radiográficas han aportado datos muy valiosos a cerca del deterioro estructural de la pieza, destacando la Radiología como una técnica NDT

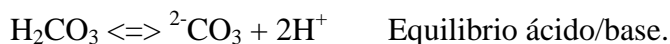
de enorme utilidad en la restauración del Patrimonio Metálico, y más si cabe en el arqueológico. Este es un criterio fundamental en la denominada *conservación científica*. La problemática especial de esta pieza requiere de un tratamiento de conservación y restauración que permita la lectura del epígrafe y que no dañe la blanda superficie del plomo, descartando en un principio la limpieza mecánica manual ya que por el bajo índice de dureza que presenta este metal podríamos rayarlo y dificultar la lectura de los caracteres que pudiera presentar la pieza. Este principio de *legibilidad documental* debe garantizarse en piezas como ésta, donde no sólo es importante la materia física del objeto sino su carácter de documento arqueohistórico.

Con la utilización de métodos químicos para la limpieza del plomo (p. ej. el Método Caley) normalmente se eliminan por completo los carbonatos de plomo, que en este caso son el sustento de la pieza; además de correr el riesgo de dañar el detalle del epígrafe contenido en la corrosión. Es en este punto donde empezamos a considerar el uso de las modernas técnicas de tratamiento electrolítico (1), en concreto de la reducción potencioestática, como un tratamiento alternativo a los usuales para esta pieza, dado su precario estado de conservación, y teniendo en cuenta las experiencias llevadas a cabo en otros Laboratorios Europeos (2).

Se trata entonces de someter la pieza a un tratamiento potencioestático que reduzca los carbonatos de plomo a plomo metálico. Con esto conseguimos la estabilización de la pieza, reforzando su estructura y con ello conservamos, si los hubiera, los posibles signos epigráficos o esquemas decorativos.

B) ESTADO DE CONSERVACIÓN DE LA PIEZA: LOS PROCESOS DE DETERIORO DEL OBJETO DE PLOMO

La corrosión encontrada es la esperada para las piezas de plomo de procedencia arqueológica terrestre. En primer lugar el plomo sufre una oxidación formando una capa delgada, continua y protectora de óxido de plomo (PbO) que impide la difusión de oxígeno y por tanto protege la pieza de su avance. Las piezas de plomo se deterioran por un proceso no de corrosión sino de carbonatación. Es decir el CO₂, tanto atmosférico como del suelo, se combina con el agua para formar el ácido carbónico (H₂CO₃), ácido débil cuya sal de plomo es el carbonato de plomo (PbCO₃). Esta reacción tiene su medio ideal en suelos ácidos y húmedos. Esta capa de carbonato es porosa permitiendo la difusión de aniones a su través que al llegar al núcleo de plomo de la pieza formarán otra nueva capa de carbonato, también porosa. Es esta la manera en que progresa el deterioro. Por desgracia las capas de carbonato rompen la capa protectora de óxido que no es capaz de sellar el núcleo metálico de plomo y detener la corrosión.



El deterioro mecánico que presenta la pieza agrava las consecuencias de la carbonatación expuesta anteriormente, y a la vez es resultado de ésta. Por tanto un proceso de mineralización continuo que puede llevar a la completa destrucción de este objeto.

La pieza consiste en una placa rectangular de plomo que fue plegada intencionadamente sobre sí misma provocando tensiones internas y microfisuras en el material que favorecieron posteriormente un deterioro químico heterogéneo en las distintas zonas del objeto. Y que a la postre generaron la inicial fragmentación de este plomo.

C) EVOLUCIÓN DE LOS TRATAMIENTOS ELECTROLÍTICOS: LAS NUEVAS APLICACIONES EN LA LIMPIEZA ELECTRÓNICA

Cuando se habla de técnicas electroquímicas de limpieza es inevitable remontarse a los tratamientos ya descritos por Plenderleith: la reducción electroquímica y la reducción electrolítica (Plenderleith, H. J. 1967). Ambos métodos fueron usados con profusión y sin control durante los años '70 en España, para ser posteriormente abandonados al evolucionar los criterios de conservación y considerarse demasiado agresivos.

Mientras que en la reducción electroquímica la reacción se produce espontáneamente al poner en contacto dos metales de distinto potencial electroquímico sumergidos en un electrolito (que suele ser una disolución de hidróxido sódico), en la reducción electrolítica se aplica una corriente externa que induce la reacción redox. El tratamiento electrolítico utilizado por Plenderleith era galvanostático, es decir: se producía bajo una corriente constante y con un potencial variable según transcurre la reacción difícil de controlar. Los efectos que generaba este tipo de limpieza son bien conocidos entre los profesionales por su extrema agresividad; es fácil encontrar piezas cuya estructura ha quedado reducida a una *raspa* carente de cualquier rasgo de la superficie original del objeto. Como indicamos más arriba el criterio científico a seguir debía ser que el tratamiento aplicado garantizase la preservación completa de la superficie original, aunque ésta contenga numerosos productos de deterioro.

En la nueva técnica, la **reducción potencioestática**, el potencial se mantiene, en cambio, constante durante todo el proceso. Esto es posible gracias al uso de un potencioestato. El potencioestato permite aplicar a la célula un potencial seleccionado por nosotros y mantenerlo estable. Su aplicación en la limpieza de metales es sumamente interesante, ya que se puede llevar a cabo una verdadera reducción selectiva de los distintos productos de corrosión, en virtud de la selección de un potencial exacto y constante que es el que reduce el producto elegido y no otro. Además la utilización de estas técnicas podría ser sumamente útiles en la decloruración de los objetos metálicos arqueológicos. La reducción potencioestática fue propuesta por primera vez por I. A. Carradice y S. A. Campbell en 1994 para la limpieza de primitivos recordatorios de comunión realizados en plomo. Estos recordatorios sufrían corrosión producida por vapores de ácido orgánico. Tras un tratamiento de varias horas a un potencial de -1,2 V vs. electrodo de calomelanos saturados (ECS) en un electrolito de H_2SO_4 a 0,5 M se consiguió su estabilización, eliminando el acetato de plomo y preservando en gran medida los detalles de sus inscripciones (I. A. Carradice y S. A. Campbell, 1994:100-105). En el año 2001, Fourrière utilizó para la limpieza de figuritas de plomo corroídas por ácidos orgánicos un potencial de -1,3 V vs. electrodo de sulfato de mercurio I saturado (ESS) en un electrolito de sulfato de sodio al 0,5 M, realizando después un tratamiento a -0,82 V vs. ESS en H_2SO_4 a 0,5 M para crear una capa protectora de sulfato de plomo (Fourrière, 2001). Otros investigadores, como Degriigny, han trabajado con bastante éxito en la limpieza potencioestática de varios tipos de metales, como plata aleada con cobre (Degriigny *et al.*, 1994), plata sobredorada (Costa, 2002) y objetos compuestos de hierro y bronce (Degriigny *et al.*, 2004).

Otra aplicación dada a los tratamientos potencioestáticos es su uso como coadyuvantes en la decloración de objetos de metal. Su utilidad es debida a la polarización negativa del objeto durante el tratamiento, lo que fuerza al ión cloro, también negativo, a salir del objeto por repulsión electrostática. A. Beaudoin empleó esta técnica para declorar varias hachas de la Edad del Hierro, utilizando como electrolito sulfito alcalino y polarizando a -1,44 V, -1,22 V y -1,15 V vs ESS (A. Beaudoin *et al.*, 1997). Tratamientos semejantes se han llevado a cabo en objetos de hierro por Bertholon, (Bertholon, 2001) y en aleaciones de base cobre (Bertholon *et al.*, 1997), observando un incremento en la tasa de extracción de cloruros.

Esta es, sin duda, una técnica prometedora que ha de ser estudiada con mayor profundidad, pues no cabe descartarla de antemano por simples prejuicios puristas, cuando se trata de solucionar problemas tan complejos como los enumerados en los metales arqueológicos, que pueden conllevar la desaparición de éstos.

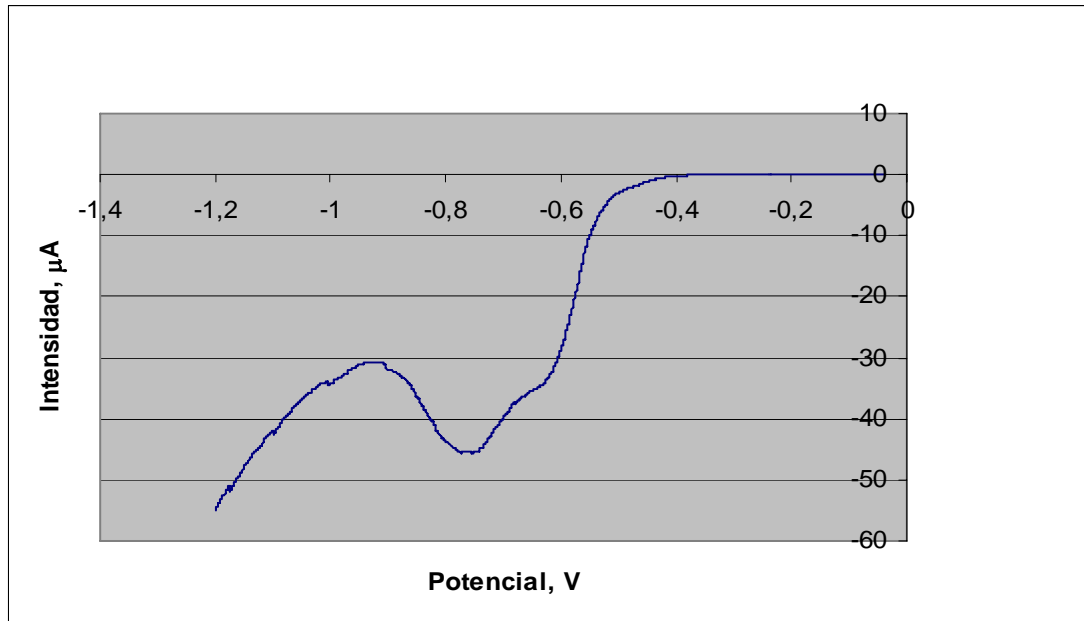
D) METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Antes de someter la pieza al tratamiento le fueron realizadas varias placas de RX. Con ellas pretendíamos observar el estado de conservación estructural de la pieza, e intentar confirmar o descartar la presencia de caracteres epigráficos en el interior de la plancha de plomo. A pesar de que las placas fueron tomadas por expertos radiógrafos del CENIM, no fue posible apreciar ningún detalle de la plancha doblada, debido a la gran radiopacidad que presenta el plomo (3). En los fragmentos desprendidos sí fue posible obtener imágenes radiográficas que documentan perfectamente el frágil estado de la estructura de la pieza, que presenta múltiple fisuras causadas por la tensión mecánica que ha sufrido al ser doblada.

Una vez realizada la documentación de la pieza, se procedió a ejecutar una curva potencioestática completa pues disponíamos de algunos fragmentos desprendidos del plomo. La curva potencioestática consiste en someter una muestra del metal a limpiar a un potencial creciente en el tiempo de manera regular, y en registrar las subsiguientes corrientes anódicas o catódicas que se produzcan. Con estos datos se realiza una gráfica que relaciona la intensidad de la corriente obtenida con el potencial aplicado. Los mínimos de esta gráfica indican a que voltajes ocurre la oxidación o la reducción de la pieza. Con esta información se selecciona el potencial adecuado para la limpieza que se desea realizar, en nuestro caso la reducción de los carbonatos de plomo a plomo metálico.

Para realizar la curva se utilizó un pequeño fragmento desprendido de la pieza, que se sujetó con una pinza de cocodrilo y se introdujo en la celda electrolítica, constituyendo el electrodo de trabajo. El electrolito utilizado fue H_2SO_4 a 1 M y se empleó como contraelectrodo un electrodo de platino, distinto al de acero inoxidable mencionado la bibliografía ya referida. El electrodo contador, que realiza las mediciones de la corriente fue un electrodo ECS. La curva resultante aparece en la Gráfica

adjunta.



Gráfica de la curva potenciostática realizada con el fragmento de la plancha de plomo.

De la curva resultante se desprende que el potencial adecuado para la limpieza de los carbonatos de plomo se encuentra alrededor de $-0,8$ V. Polarizando la pieza a este potencial se consigue la reducción de los carbonatos sin llegar a desprenderse hidrógeno de la reacción.

Con estos datos ya es posible preparar la célula para realizar la reducción. Antes de realizar el tratamiento se realizó un ensayo con un pequeño fragmento desprendido de la propia pieza y tras una analítica que dio un resultado satisfactorio procedimos a realizar el tratamiento de la pieza completa.

Primeramente limpiamos el plomo bajo un chorro de agua destilada, para arrastrar las tierras de la superficie, evitando así posibles interferencias de otros productos en la reacción. Seguidamente se sujetó con un hilo de nylon de manera que el peso de la pieza descansara adecuadamente durante el tratamiento. En uno de sus extremos se fijó una pinza de cocodrilo, teniendo cuidado de que sus dientes metálicos entraran en contacto con la pieza para asegurar la transmisión de la corriente. Hay que tener la precaución de no sumergir este extremo prendido con el clip en el electrolito, porque el metal del clip interferiría en la reacción. Se introduce el plomo así preparado en la célula como electrodo de trabajo. El contraelectrodo es un electrodo de platino de tamaño semejante a la pieza para asegurarnos la mayor eficiencia del trabajo ya que su superficie es un factor limitante de la reacción. El electrodo contador usado fue un ECS. Se utilizó H_2SO_4 a 1 M como electrolito. Una vez constituida la célula se polarizó a $-0,8$ V y se mantuvo ese potencial estable durante las cuatro horas que duró el tratamiento de reducción. La duración del tratamiento se estableció utilizando los datos de la intensidad eléctrica proporcionados por el galvanostato. A medida que se realiza la reducción se van produciendo distintos flujos de intensidad que indican la actividad reductora que se está llevando a cabo. Cuando esta intensidad permanece estable en el tiempo, quiere decir que ya no se produce reacción química y el tratamiento puede darse por finalizado. En nuestro caso la pieza no sufría de corrosión producida por vapores orgánicos, no teniendo la necesidad de eliminar, además de los carbonatos de plomo, el acetato de plomo, hecho que acertó notablemente la duración del tratamiento con respecto a las experiencias de Fourrière (2001:147-151).

Una vez terminada la reducción se procedió inmediatamente a pasivar la pieza de plomo mediante la aplicación de un potencial de -0,4 V durante 10 min. que se corresponde con la formación del Sulfato de Plomo (PbSO_4) con mejores propiedades protectoras para la pieza que los carbonatos de plomo que se formarían espontáneamente si la dejásemos al aire. Esto garantiza la estabilidad del objeto de plomo en el futuro.

Finalizado el tratamiento se realizó una neutralización mediante baños de agua destilada y un secado del plomo.

A partir del estudio en sección en Microscopía Óptica de las muestras se ha podido determinar que la limpieza electrolítica llevada a cabo ha supuesto la completa reducción de los carbonatos externos en la pieza (Fig. 3) y con ello el plomo carbonatado vuelve a formar parte de la pieza metálica, recuperando masa y acercándonos bastante a las dimensiones que tuvo el objeto original (Fig. 4). El frente de la masa metálica ahora es más continuo y presenta contornos más suaves que el antiguo frente (Fig. 5 y 6). El plomo reducido es menos compacto que el original dando tonalidades metálicas distintas frente a la luz (Fig 4. y 6.), esto nos da una idea del espesor recuperado y de su homogeneidad, a la vez que evita las confusiones propias en las metalografías antiguas.

Como indican los detalles del cuadro de la figura 4, el carbonato de plomo formado en fisuras internas de la pieza no ha llegado a reducirse a plomo posiblemente por la inaccesibilidad de la zona.

E) CONCLUSIONES

Es indudable que aplicación de estas técnicas electrolíticas ofrecen unos resultados óptimos cuando se trata de metales con problemas complejos de restauración como es el caso de los plomos afectados por una carbonatación avanzada. Somos conscientes de que en el plomo epigráfico romano en cuestión, esta técnica era la única solución con garantías. La condición fundamental es que siempre deben de realizarse estos tratamientos con un estricto control, a fin de evitar los excesos del pasado. El equipo potenciostático ofrece estas garantías.

No obstante las experiencias experimentales son imprescindibles antes de abordar el tratamiento completo de los objetos, pues es bien sabido en la restauración arqueológica la extrema heterogeneidad entre objetos de la misma composición.

Como resultado lógico de una investigación encaminada a la conservación de este plomo romano, se ha planteado a los arqueólogos responsables de su estudio epigráfico la siguiente propuesta de intervención restauradora:

1. Un desdoblado de la pieza, objetivo principal para proceder a su estudio completo y conocer si realmente se trata de un plomo epigráfico.
2. Una limpieza suave por cepillado de los restos de tierras en su superficie.
3. Secado de 24 horas en estufa a 105°C.
4. Y para finalizar una doble capa de protección: la primera por inmersión al vacío en una disolución de resina acrílica y la segunda por impregnación de cera microcristalina.

NOTAS

(1) El desarrollo de todas estas investigaciones se están llevando a cabo dentro del proyectos *Patrimonio Arqueológico y Conservación: Aplicación de innovaciones tecnológicas a la restauración de los metales*

antiguos.(06/HSE/0233/2004), financiado por Consejería de Educación. Dirección General de Universidades e Investigación de la Comunidad de Madrid.

(2) Agradecemos las informaciones personales proporcionadas por Jean-Bernard Memet, del departamentote Investigación del Laboratorio Arc´Antique de Nantes; se trata de uno de los centros con mayor experiencia en la aplicación de estas modernas técnicas electrolíticas en metales arqueológicos.

(3) Deseamos dejar constancia de nuestro agradecimiento al Equipo de Radiología del CENIM, así como al Dr. Bastidas, Jefe del Dpto. de Ingeniería de Materiales, Degradación y Durabilidad por poner a nuestra disposición sus equipos, sin los cuales esta investigación experimental no hubiera sido posible.

BIBLIOGRAFÍA

BEAUDOIN, A., *et al.* “Corrosion d’objets archèologiques en fer après déchloration par la méthode au sulfite alcalin” en, MACLEOD, I. D., PENNEC, S. L. Y ROBBIOLOLA, L. (eds) *Proceedings of Metal 95*. Edt. James and James, London, (1997), pp.170-177.

BERTHOLON, R. “Nettoyage et stabilisation de la corrosion par électrolyse” en *La conservation des métaux*, Volfovsky, C. (ed)., CNRS Éditions, París, (2001), 83-101

BERTHOLON, R., *et al.* “Stabilisation de la corrosion d’un objet archéologique en alliage cuivreux par electrolyse à faible polarisation dans le sesquicarbonate de sodium – dernières expériences”, en MACLEOD, I. D., PENNEC, S. L. Y ROBBIOLOLA, L. (eds) *Proceedings of Metal 95*, Edt. James and James, London ,(1997),pp. 209-219.

CARRADICE, I. A., CAMPBELL, S. A. “The conservation of lead comunion tokens by potentiostatic reduction”, *Studies in Conservation*, **39**,(1994),100-105.

COSTA, V. “Electrochemistry as a conservation tool: an overview”, *Conservation Science* **2002**, 88-95.

DEGRIGNY, C. Y LE GALL, R. “Conservation of ancient lead artefacts corroded in organic acid environments: electrolytic stabilization/consolidation”, **Studies in Conservation**, **44**,(1999),157-169.

DEGRIGNY, C., DE GROOT, I., “Electrolytic stabilisation of a marine composite porthole and its framework” en ASHTON, J., HALLAM, D. (eds). *Proceedings of Metal 04*. Edt.National Museum of Australia, Canberra, 2004, pp.427-442

FORRIERES, Cl. “La conservation des plomos anciens”, VOLFOVSKY, Cl. (dir.) *La conservation des métaux*, CNRS Editions, París, 2001, pp.147-151.

PLENDERLEITH, H. J. *La conservación de antiguedades y obras de arte*, Instituto de Conservación y Restauración de Obras de Arte (ICROA), Madrid, (1967).

PIES DE FOTO

Fig. 1. El plomo epigráfico romano de Valdeherrerros (La Rioja). De izqda. a drcha. : pequeño fragmento sobre el que se realizó el primer ensayo de reducción potenciostática con el tratamiento de limpieza finalizado, fragmento (más grande) no tratado electrolíticamente y por último la pieza tras el tratamiento electrolítico sin la limpieza final.

Fig. 2. Placa de RX realizada previa a los ensayos.

Fig. 3. Macrografía de una esquirla desprendida antes del tratamiento electrolítico: se aprecia la capa de carbonato de plomo ($PbCO_3$) en el exterior; el contorno del frente metálico de plomo es muy irregular.

Fig 4. Macrografía de una esqirla desprendida después del tratamiento electrolítico: detalle marcado donde se aprecia la masa metálica ganada por la reducción del carbonato dejando un contorno más continuo.

Fig 5. Detalle de la esqirla desprendida antes del tratamiento electroquímico.

Fig 6. Detalle de la esqirla desprendida después del tratamiento electroquímico. Se puede observar la diferencia entre el plomo original (más oscuro) y el plomo reducido (más claro).