

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

FACULTAD DE QUÍMICA

Departamento de Química Analítica

Programa de Doctorado en Técnicas Experimentales en Química



ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE BRONCE
ESCULTÓRICO: DIAGNÓSTICO
CONSERVATIVO Y AUTENTIFICACIÓN Y
DATACIÓN DE MUESTRAS ARQUEOLÓGICAS

Tesis Doctoral presentada por

JORGE REDONDO MARUGÁN

Bajo la dirección de:

Dr. Antonio Doménech Carbó

Dra. María Teresa Doménech Carbó

Dra. Laura Osete Cortina

Valencia, octubre de 2017

A mi familia

SUMMARY

Scientific examination of artworks and archaeological pieces is hampered by the requirement to preserve the integrity of the objects as far as possible. Thus, it is necessary to employ non-destructive or minimally destructive analytical techniques. In the case of metallic objects, this requirement usually prevents the sampling on the metallic substrate, so the analysis must be carried out in the corrosion layers.

In the present work an analytical study of sculptural and archaeological objects made by copper alloys through their corrosion layers has been carried out. The study is based primarily on analysis of voltammetry of immobilized microparticles (VIMP) analysis, a technique that provides specific responses for electroactive species from solid substrate. Voltammetric data, supported by other analysis techniques (ATR-FT-IR, FESEM-EDX, SECM), allowed to identify copper and lead corrosion products. In order to explain the mutual influence of these corrosion products on the voltammetric responses, a theoretical model based on uncompensated ohmic drops involved in the electrochemical processes has been proposed.

On the other hand, the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique provides interesting information about corrosion processes and textural properties (porosity, permeability) of the metallic surfaces, able to be used to group the samples in order to establish provenances and manufacturing methods. In order to combine the advantages of EIS with the capabilities of VIMP, an intersection between both methodologies has been presented. This new method consists in carrying out impedance measurements of microparticulate deposits of reference materials and samples attached to graphite electrodes in contact with an aqueous electrolyte.

Finally, a potential rate law for the corrosion processes based on thermochemical and kinetics aspects is presented. On the basis of this law, a dating method of archaeological samples of leaded bronze has been designed. In the same way, new diagnostic criteria for authentication of archaeological leaded bronze objects are also proposed, based on voltammetric features for lead and copper corrosion products.

RESUMEN

El examen científico de obras de arte y materiales arqueológicos se ve dificultado por el requisito de preservar la integridad del objeto en la medida de lo posible. Por ello, es conveniente utilizar técnicas de análisis no destructivas o mínimamente destructivas. En el caso de objetos metálicos, este requisito normalmente impide la toma de muestra del sustrato metálico, por lo que es necesario llevar a cabo los análisis en sus capas de corrosión.

El presente trabajo consiste en el estudio analítico de objetos escultóricos y arqueológicos compuestos de aleaciones de cobre a partir de sus capas de corrosión. El estudio se basa, fundamentalmente, en el análisis mediante voltamperometría de micropartículas inmovilizadas (VIMP), una técnica que proporciona respuestas específicas para especies electroactivas en sustratos sólidos con gran sensibilidad. Los resultados voltamperométricos, complementados con los obtenidos mediante otras técnicas de análisis (ATR-FTIR, FESEM-EDX, SECM), permiten la identificación de productos de corrosión de cobre y plomo. Para explicar la influencia mutua de estos productos de corrosión en las respuestas voltamperométricas se propone un modelo teórico basado en caídas óhmicas no compensadas involucradas en los procesos electroquímicos.

Por su parte, la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) aporta mayor información sobre los procesos de corrosión y las características de porosidad y permeabilidad de superficies metálicas, permitiendo un agrupamiento de las muestras en función de sus diferentes procedencias y procesos de elaboración. Con la finalidad de combinar las capacidades de la EIS con las ventajas que ofrece la VIMP, se presenta una intersección entre ambas metodologías. Este nuevo método consiste en la realización de medidas de impedancia sobre depósitos microparticulados de patrones y muestras inmovilizados sobre electrodos de grafito.

Finalmente, se presenta una ley de velocidad basada en consideraciones termoquímicas y cinéticas, a partir de la cual se ha diseñado un método de datación de muestras arqueológicas de bronce plomado. Del mismo modo, también se proponen criterios de autenticación de muestras arqueológicas sobre la base de las respuestas voltamperométricas de los productos de corrosión de cobre y plomo.

RESUM

L'examen científic d'obres d'art i materials arqueològics es veu dificultat pel requisit de preservar la integritat de l'objecte en la mesura que siga possible. Per això, és convenient utilitzar tècniques d'anàlisi no destructives o mínimament destructives. En el cas d'objectes metàl·lics, aquest requisit normalment impedeix la presa de mostra del substrat metàl·lic, per la qual cosa és necessari dur a terme les anàlisis en les seues capes de corrosió.

El present treball consisteix en l'estudi analític d'objectes escultòrics i arqueològics compostos d'aliatges de coure a partir de les seues capes de corrosió. L'estudi es basa, fonamentalment, en l'anàlisi per mitjà de voltamperometria de micropartícules immobilitzades (VIMP), una tècnica que proporciona respostes específiques per a espècies electroactives en substrats sòlids amb gran sensibilitat. Els resultats voltamperomètrics, complementats amb els obtinguts mitjançant altres tècniques d'anàlisi (ATR-FTIR, FESEM-EDX, SECM), permeten la identificació de productes de corrosió de coure i plom. Per a explicar la influència mútua d'aquests productes de corrosió en les respostes voltamperomètriques es proposa un model teòric basat en caigudes òhmiques no compensades involucrades en els processos electroquímics.

Per la seua banda, la tècnica d'espectroscòpia d'impedància electroquímica (EIS) aporta major informació sobre els processos de corrosió i les característiques de porositat i permeabilitat de superfícies metàl·liques, permetent un agrupament de les mostres en funció de les seues diferents procedències i processos d'elaboració. Amb la finalitat de combinar les capacitats de l'EIS amb els avantatges que ofereix la VIMP, es presenta una intersecció entre ambdues metodologies. Aquest nou mètode consisteix en la realització de mesures d'impedància sobre dipòsits microparticulats de patrons i mostres immobilitzats sobre elèctrodes de grafit.

Finalment, es presenta una llei de velocitat basada en consideracions termoquímiques i cinètiques, a partir de la qual s'ha dissenyat un mètode de datació de mostres arqueològiques de bronze plomat. De la mateixa manera, també es proposen criteris d'autenticació de mostres arqueològiques sobre la base de les respostes voltamperomètriques dels productes de corrosió de coure i plom.

Parte de los resultados obtenidos se han presentado en las siguientes publicaciones:

–Redondo-Marugán, J., Piquero-Cilla, J., Doménech-Carbó, M.T., Ramírez-Barat, B., Al-Sekhaneh, W., Capelo, S., Doménech-Carbó, A. (2017) Characterizing archaeological bronze corrosion products intersecting electrochemical impedance spectroscopy measurements with voltammetry immobilized particles. *Electrochimica Acta*, 246, 269-279.

–Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Redondo-Marugán, J., Osete-Cortina, L., Vivancos-Ramón, M.V., Martínez, B., Martínez-Lázaro, I. (2017) Electrochemical characterization and dating of archaeological leaded bronze objects using the voltammetry of immobilized particles. *Archaeometry*, doi: 10.1111/arc.12308.

–Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Redondo-Marugán, J., Osete-Cortina, L., Vivancos-Ramón, M.V (2016) Electrochemical characterization of corrosion products in leaded bronze sculptures considering ohmic drop effects in Tafel analysis. *Electroanalysis*, 28 (4), 833-845.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a todas las personas e instituciones que han contribuido en la realización de la tesis doctoral.

A mis tres directores de tesis, sin cuya labor este trabajo no se podría haber llevado a cabo. Al Dr. Antonio Doménech, por su absoluta implicación en este trabajo, por su paciencia y por transmitirme su conocimiento y las ganas por continuar. A la Dra. Teresa Doménech, por darme la oportunidad de formar parte de su equipo de investigación, por sus enseñanzas, su exigencia y su absoluta disponibilidad. A la Dra. Laura Osete, por su esfuerzo, su apoyo, su generosidad y sus buenos consejos.

A la Dra. Sofia Capelo, por concederme la posibilidad de realizar la estancia en Évora bajo su responsabilidad. Por su dedicación, esfuerzo y afecto.

A mis padres y hermano, por estar siempre a mi lado pese a la distancia, por apoyarme en los peores momentos y dejarme compartir los buenos. A mi abuela, por su sonrisa y la luz de su mirada.

A Maria José Barão, por la amabilidad y cariño que me transmitió durante mi paso por Portugal.

A la Dra. María Luisa Martínez, por iniciarme en las labores docentes, por su preocupación y su amistad.

A todos los compañeros de laboratorio que he tenido durante estos años, por todas las experiencias compartidas. A Annette, Miguel y Yu, por integrarme desde el primer momento y por aconsejarme sobre tantas cosas. Y a los que llegaron después, Belén, Carla, Carolina, Elena y Paola, por los buenos e inolvidables ratos.

A todos mis amigos, de los cuales me siento muy orgulloso de tener, por haberse interesado en mi evolución desde que me llegué a Valencia y no haber dejado de mantener el contacto. En especial a Laura y Alberto, de quienes me hubiese gustado estar más cerca cuando me necesitaron en sus peores rachas.

A David y Rosa, por abrirme las puertas de su casa cuando llegué a Valencia y por su generosidad incondicional.

Al Ministerio de Ciencia y Competitividad, por la concesión de la beca FPI que me ha permitido realizar el doctorado.

Al Fondo de Arte y Patrimonio de la UPV, por brindarme la posibilidad de realizar el estudio analítico de esculturas metálicas pertenecientes a su colección.

A María Lara, secretaria del Departamento de Química Analítica de la UV, por solucionarme más de un problema.

A Manuel Planes, al Dr. José Luis Moya y al resto del personal del Servicio de Microscopia de la UPV por su colaboración.

ÍNDICE

I.	MOTIVACIÓN	9
II.	OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	13
II.1.	Objetivos	14
II.2.	Plan de trabajo.....	16
III.	INTRODUCCIÓN.....	17
III.1.	EL BRONCE COMO MATERIAL ESCULTÓRICO Y ARQUEOLÓGICO .	19
III.1.1.	Evolución histórica.....	19
III.1.2.	Composición del bronce con aplicaciones artísticas	25
III.1.3.	Microestructura del bronce con aplicaciones artísticas.....	27
III.1.4.	La técnica artística del bronce	30
III.1.4.1.	Fundición del bronce	31
III.1.4.2.	Patinado artificial.....	33
III.2.	CORROSIÓN DE COBRE Y BRONCE.....	36
III.2.1.	Generalidades	36
III.2.2.	Corrosión atmosférica	37
III.2.3.	Corrosión de objetos de cobre y bronce enterrados en el suelo	43
III.2.4.	Corrosión en medio subacuático	46
III.2.5.	Productos de corrosión de cobre	48
III.2.5.1.	Cuprita	50
III.2.5.3.	Malaquita	52
III.2.5.4.	Trihidroxicloruros de cobre	54
III.2.5.5.	Brochantita.....	56
III.3.	DIAGNÓSTICO CONSERVATIVO	58
III.3.1.	Técnicas de análisis aplicadas a la conservación del patrimonio y a la arqueometría.....	58

III.3.2. Toma y preparación de muestras.....	59
III.3.3. Técnicas de caracterización morfológica, textural y de distribución estratigráfica de muestras metálicas	61
III.3.3.1. Microscopia óptica	61
III.3.3.2. Microscopia electrónica.....	62
III.3.4. Análisis composicional de metales y aleaciones.....	63
III.3.5. Caracterización estructural de metales y aleaciones	64
III.3.5.1. Difracción de rayos-X	64
III.3.5.2. Técnicas espectroscópicas	65
III.4. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EN ARQUEOMETRÍA, CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	67
III.4.1. Introducción	67
III.4.2. Fundamentos de la voltamperometría de micropartículas inmovilizadas (VIMP)	68
III.4.2.1. Esquema de un analizador voltamperométrico.....	69
III.4.2.2. Electrodos modificados	71
III.4.2.3. Inmovilización de micropartículas	75
III.4.2.4. Tipos de técnicas voltamperométricas de micropartículas inmovilizadas	76
III.4.2.4.1. Voltamperometría cíclica.....	76
III.4.2.4.2. Voltamperometría diferencial de impulsos (DPV)	78
III.4.2.4.3. Voltamperometría de onda cuadrada (SWV).....	79
III.4.2.4.4. Voltamperometría de redisolución anódica	81
III.4.2.5. Estrategias analíticas.....	83
III.4.2.5.1. Identificación de especies individuales.....	83
III.4.2.5.2. Sistemas multicomponentes.....	85
III.4.2.5.2.1. Parámetros dependientes de la forma.....	87
III.4.2.5.3. Análisis cuantitativo	89
III.4.2.6. Aplicaciones en el diagnóstico conservativo.....	90

III.4.2.6.1. Aplicaciones en objetos metálicos	91
III.4.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	93
III.4.3.1. Datos de impedancia electroquímica	93
III.4.3.3. Circuito eléctrico equivalente	95
III.4.3.4. Teoría de sistemas lineales y transformada de Kramer-Kronig	97
III.4.4. Técnicas acopladas	98
III.4.4.1. Microscopia electroquímica de barrido (SECM).....	100
III.5. MÉTODOS DE DATACIÓN	103
III.5.1. Métodos relativos de datación	103
III.5.2. Métodos absolutos de datación	104
III.5.3. Métodos electroquímicos	110
IV. EXPERIMENTAL	115
IV.1. EQUIPAMIENTO Y MATERIALES	117
IV.1.1. Microscopia óptica	117
IV.1.2. Microscopia electrónica de barrido con microanálisis.....	117
IV.1.3. Espectroscopia infrarroja	118
IV.1.4. Voltamperometría de micropartículas inmovilizadas	118
IV.1.5. Microscopia electroquímica de barrido (SECM).....	118
IV.1.6. Impedancia electroquímica	119
IV.1.7. Microscopia de fuerza atómica electroquímica	119
IV.2. MUESTRAS	120
IV.2.1. Colección escultórica de la <i>Universitat Politècnica de València</i>	120
IV.2.1.1. Torso H.....	125
IV.2.1.2. Crónica del viento	126
IV.2.1.3. Alegoría de la mujer	130
IV.2.1.4. El estudio.....	133
IV.2.1.5. Gades, la dança 2001	139

IV.2.1.6. Otoño	145
IV.2.1.7. Unidad yunta	147
IV.2.1.8. Pascua.....	150
IV.2.2. Yacimiento arqueológico de Gádara.....	155
IV.2.3. Descripción de las muestras	157
IV.2.3.1. Pequeños objetos de bronce	157
IV.2.3.2. Pesas	166
IV.3. Materiales de referencia.....	167
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	169
V.1. ESTUDIO DE MATERIALES DE REFERENCIA	171
V.1.1. Productos de corrosión de cobre	172
V.1.2. Productos de corrosión de plomo	177
V.1.3. Mezclas de productos de corrosión de cobre y plomo	184
V.2. ESTUDIO DE LA COLECCIÓN DE ESCULTURA CONTEMPORÁNEA DE LA <i>UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA</i>	189
V.2.1. Estudio morfológico y composicional.....	189
V.2.1.1. Escultura “Torso H”	189
V.2.1.1.1 Micromorfología	189
V.2.1.1.2 Composición elemental.....	191
V.2.1.1.3. Composición mineralógica	192
V.2.1.2. Escultura “Crónica del viento”	193
V.2.1.2.1. Micromorfología	193
V.2.1.2.2. Composición elemental.....	196
V.2.1.2.3. Composición mineralógica	198
V.2.1.3. Escultura “Alegoría de la mujer”	200
V.2.1.3.1. Micromorfología	200
V.2.1.3.2. Composición elemental.....	202

V.2.1.3.3. Composición mineralógica	203
V.2.1.4. Escultura “El estudio”	204
V.2.1.4.1. Micromorfología	204
V.2.1.4.2. Composición elemental	207
V.2.1.4.3. Composición mineralógica	209
V.2.1.5. Escultura “Gades, la danza 2001”	211
V.2.1.5.1. Micromorfología	211
V.2.1.5.2. Composición elemental	217
V.2.1.5.3. Composición mineralógica	224
V.2.1.6. Estudio de la escultura “Otoño”	225
V.2.1.6.1. Micromorfología	225
V.2.1.6.2. Composición elemental	228
V.2.1.6.3. Composición mineralógica	230
V.2.1.7. Escultura “Unidad yunta”	231
V.2.1.7.1. Micromorfología	231
V.2.1.7.2. Composición elemental	234
V.2.1.7.3. Composición mineralógica	237
V.2.1.8. Estudio de la escultura “Pascua”	239
V.2.1.8.1. Micromorfología	239
V.2.1.8.2. Composición elemental	247
V.2.1.8.3. Composición mineralógica	252
V.2.1.9. Resumen	255
V.2.2. Estudio mediante voltamperometría de micropartículas inmovilizadas.....	256
V.2.2.1. Estudio mediante voltamperometría cíclica.....	256
V.2.2.3. Análisis de Tafel generalizado	274
V.2.2.3.1. Análisis de Tafel de las muestras escultóricas	274
V.2.2.3.2 Efecto de la resistencia óhmica no compensada	281

V.2.2.4. Microscopía electroquímica de barrido (SECM).....	286
V.2.3. Diagnóstico conservativo	292
V.3. ESTUDIO DE BRONCES PLOMADOS (1)	295
V.3.1. Estudio morfológico y composicional.....	295
V.3.1.1. Estudio de las pesas del yacimiento arqueológico de Gádara	295
V.3.1.2. Estudio de otros objetos arqueológicos del yacimiento romano de Gádara.....	313
V.3.2.2. Respuesta voltamperométrica de otros objetos arqueológicos del yacimiento arqueológico de Gádara	336
V.3.3. Otros casos de estudio	350
V.3.4. Criterios de autenticación	351
V.4 ESTUDIO DE BRONCES PLOMADOS (2): ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....	357
V.4.1. Optimización del método	357
V.4.2. Modelización	369
V.4.3. Análisis de muestras	377
V.5. DATING OF LOADED BRONZES	385
V.5.1. Kinetics of corrosion processes.....	385
V.5.2. Dating method based on voltammetric measurements.....	388
VI. CONCLUSIONS.....	395
VII. BIBLIOGRAFÍA	401

I. MOTIVACIÓN

I) MOTIVACIÓN

La ciencia de la conservación de los bienes culturales tiene como objeto estudiar y aplicar los procedimientos que permitan preservar la integridad del patrimonio histórico y artístico. En ese contexto resulta indispensable la participación de la química analítica por la necesidad de comprender la naturaleza de los materiales que forman parte de los respectivos objetos de valor cultural, así como de los procesos de alteración que han sufrido o pueden sufrir por su propia naturaleza y por el entorno en el que se encuentran. Además, el análisis químico de los bienes culturales proporciona una valiosa información acerca de los materiales y métodos originales con los que fueron realizados, su edad, las condiciones a las que han estado expuestos, etc.

Los objetos metálicos sufren procesos de corrosión a lo largo del tiempo y/o por la influencia de unas determinadas condiciones medioambientales, lo que en el caso del cobre puede llegar a suponer una problemática importante. Conocer los mecanismos de corrosión y las condiciones en las que éstos se dan es una meta importante para los conservadores y restauradores. El desarrollo en las últimas décadas de técnicas analíticas instrumentales y su aplicación al estudio de objetos metálicos y sus productos de corrosión ha derivado en una mayor aproximación al conocimiento de estos fenómenos. Dada la necesidad de implementar metodologías sensibles y preferentemente no destructivas, resulta especialmente revelador el desarrollo de la voltamperometría de micropartículas inmovilizadas (VIMP).

La presente tesis doctoral surge del interés por explorar las capacidades de la VIMP en el área de la arqueometría y del diagnóstico conservativo de objetos de aleaciones de cobre. En un estudio preliminar, presentado como trabajo de fin de máster para la obtención del título de “Máster en técnicas experimentales en química” se comprobó la influencia mutua del cobre y del plomo en las respuestas electroquímicas de estos metales en muestras procedentes de las capas de corrosión de bronce plomados. Esta primera conclusión invitó al doctorando a continuar investigando sobre el mecanismo electroquímico que tiene lugar en ese sistema, lo cual es importante a la hora de comprender las respuestas voltamperométricas obtenidas. La presencia de plomo abre también otras posibilidades, como establecer un método de datación o criterios de autenticación de objetos arqueológicos.

Este trabajo forma parte del marco del proyecto de investigación del MINECO CTQ2014-53736-C3 del Microcluster ArcheomLab (Grupo de análisis científico de bienes culturales y patrimoniales y estudios de ciencia de la conservación) sobre la “Aplicación de las técnicas nanoelectroquímicas y biotecnologías en el estudio y conservación del patrimonio en metal”. El Microcluster ArcheomLab está conformado por el Laboratorio de Análisis Físico-Químico y Medioambiental de Obras de Arte (LAFQYM) del Instituto de Restauración del Patrimonio (IRP) de la *Universitat Politècnica de València*, del cual el doctorando ha formado parte en calidad de becario adscrito al programa de Formación de Personal Investigador (FPI), y por el grupo de electroanálisis del Departamento de Química Analítica de la *Universitat de València*, dirigidos, respectivamente, por los catedráticos María Teresa Doménech Carbó y Antonio Doménech Carbó.

II. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

II) OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

II.1. Objetivos

Los objetivos generales de este trabajo son:

- Desarrollar técnicas de voltamperometría de micropartículas inmovilizadas (VIMP) para la caracterización de las pátinas de corrosión de esculturas de bronce expuestas al aire libre en el *Campus de Tarongers* de la *Universitat Politècnica de València* y de muestras arqueológicas, en combinación con las técnicas de microscopia electrónica de barrido por emisión de campo combinada con microanálisis por espectroscopia de dispersión de energías de rayos-X (FESEM/EDX), espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier en modo ATR (ATR-FTIR) y microscopia óptica (MO).
- Evaluar el grado de alteración presente en las capas de corrosión de las esculturas de bronce. Identificar los productos de corrosión de cobre predominantes en las diferentes pátinas utilizando la metodología Tafel. Relacionar los resultados obtenidos con las condiciones particulares en las que se encuentra la escultura. Evaluar la presencia de productos de corrosión diferentes en distintas localizaciones de una misma obra escultórica.
- Estudiar el posible efecto del plomo en las respuestas voltamperométricas del cobre y viceversa en aleaciones de cobre con un alto contenido de plomo, teniendo en cuenta el sistema trifásico que tiene lugar en la voltamperometría en estado sólido. Discriminar entre muestras de bronce con alto contenido de plomo de muestras con bajo contenido de plomo mediante VIMP y correlacionar los resultados con FESEM/EDX.
- Establecer criterios de autenticación de objetos de bronce plomado arqueológico en función de las respuestas electroquímicas obtenidas mediante la técnica de VIMP.

II. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

II.1. Objetivos

- Desarrollar y aplicar de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica combinada con la voltamperometría de micropartículas (EIS-VIMP) a depósitos microparticulados de productos de corrosión de cobre. Se pretende aprovechar las capacidades intrínsecas de ambas técnicas para estudios de corrosión. Confeccionar circuitos equivalentes que se ajusten a los resultados de EIS obtenidos y expliquen el significado físico del sistema teniendo en cuenta las propiedades texturales del depósito.
- Aplicar la metodología EIS-VIMP sobre muestras reales de pátinas de corrosión de objetos de bronce de diferentes épocas y procedencias. Caracterizar las muestras a partir de los parámetros del circuito equivalente ajustado, relacionados con propiedades texturales de la muestra, tales como porosidad, permeabilidad o rugosidad. Correlacionar los resultados obtenidos con las técnicas VIMP, FESEM/EDX y ATR-FTIR.
- Establecer una ley de velocidad que permita el diseño un método de datación de objetos arqueológicos de bronce plomado basado en la VIMP.

II.2. Plan de trabajo

El plan de trabajo llevado a cabo se esquematiza en el siguiente diagrama de flujo:

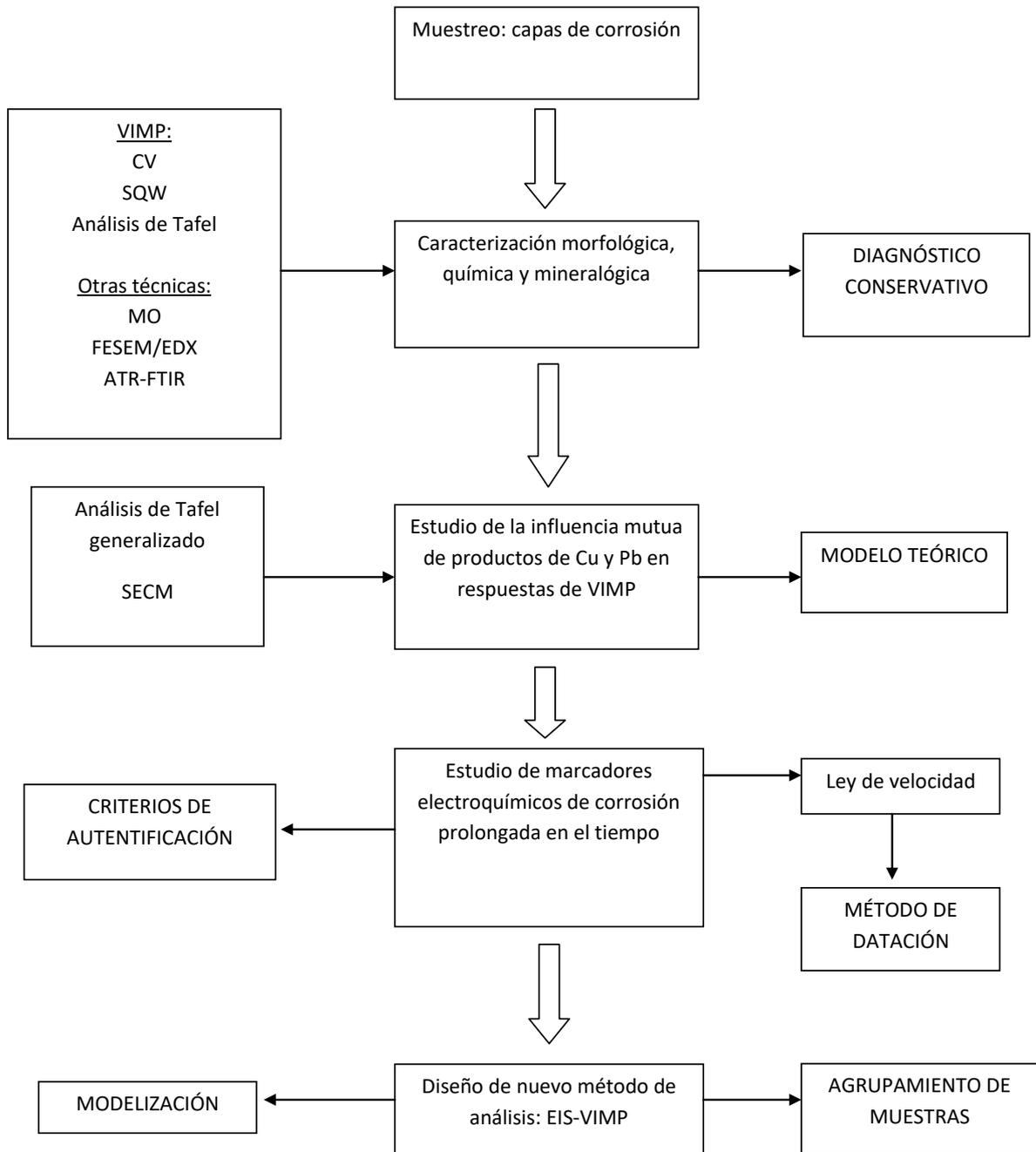


Figura II.2.1. Diagrama de flujo en el que se esquematiza el plan de trabajo llevado a cabo.

III. INTRODUCCIÓN

III) INTRODUCCIÓN

III.1. EL BRONCE COMO MATERIAL ESCULTÓRICO Y ARQUEOLÓGICO

III.1.1. Evolución histórica

La utilización del cobre por el ser humano se remonta al Neolítico, cuando se produjo lenta y gradualmente el descubrimiento de la metalurgia y, en particular, de la pirometalurgia. El cobre fue uno de los primeros metales en extraerse en su estado nativo. Desde el VII milenio antes de Cristo este metal permitió, gracias a su buena maleabilidad, la obtención de láminas de reducido espesor mediante martilleo en frío, con las cuales se recubrían estatuas de madera. No fue hasta principios del 4000 a.C. cuando en Mesopotamia, donde los sumerios ya conocían los procesos de cocción en horno y habían desarrollado el arte de la cerámica, se comenzó a extraer cobre de los minerales y emplear la técnica de la fundición [Corredor, 1997]. El desarrollo de la tecnología de preparación de aleaciones se produjo posteriormente, entre los años 3000 y 1000 a.C. En esa época se empezó a controlar las proporciones de cobre y estaño con el fin de obtener una aleación de mayor dureza, lo que resultó en una utilización habitual del bronce en este periodo, tanto en estatuas como en armas y otros objetos funcionales. Durante este periodo la tecnología de preparación del bronce se expandió por Mesopotamia, la península de Anatolia, los actuales Irán, Egipto y Siria y también por Europa, donde destaca la cultura micénica [Corredor, 1997].

Los primeros objetos de bronce ya respondían a una necesidad naturalista de representar la realidad y consistían en pequeñas estatuillas generalmente utilizadas como exvotos, por lo que es habitual encontrarlas en ajuares funerarios y en santuarios [Corredor, 1997]. La Figura III.1.1.1 se corresponde con una fotografía de la pieza “Carro sumerio” encontrado en el yacimiento de Tell Agrab (Irak) y datado del tercer milenio antes de Cristo. También estaban presentes como elementos ornamentales en muebles, probablemente aplicados, en estos casos, con algún tipo de finalidad religiosa. De esta época son las primeras piezas que presentan aspectos simbólicos, como figuras de dioses y animales [Clérin, 1988; Corredor, 1997].



Figura III.1.1.1. Carro sumerio. Anónimo. 2600 a.C. Museo de Bagdad (Irak).

Paralelamente, en China apareció y se desarrolló el arte del bronce en la fabricación de vasijas rituales durante la dinastía Shang (1523-1122 a.C.). Estas vasijas tienen la característica de presentar relieve, conseguido al efectuar cortes directamente sobre la superficie del molde. Sobre los bronce de esta época y de la dinastía posterior (Zhou, 1122-249 a.C.) versan tratados, entre los que destaca el *K'ao Kung Chi*, en los que se recogen fórmulas de aleaciones en las cuales la composición está definida según el uso para el que eran concebidas y en las que no solo se establecen las proporciones de cobre y estaño sino que también constan adiciones de zinc y hierro [Rich, 1988; Corredor, 1997]. Mucho tiempo después, en el siglo XII, se descubrieron objetos de bronce de aquellas épocas enterrados en el suelo. Dado que la mayoría de los objetos no enterrados habían sido destruidos, se inició un periodo de imitación de estos artefactos que habían sufrido un proceso de patinado natural por el largo periodo de enterramiento. De este modo, con objeto de lograr las mismas tonalidades, se desarrollaron metodologías de patinado artificial, principalmente por enterramiento controlado y acción con compuestos alcalinos [Hughes y Rowe, 1991].

III. INTRODUCCIÓN

III.1. El bronce como material escultórico y arqueológico

En Grecia, a partir de siglo VIII a.C., el bronce se fue convirtiendo en el material preferido para escultura hasta llegar a su apogeo en los periodos clásico y helenístico (siglos V-IV a.C. y III-II a.C., respectivamente). Gracias al metal, los escultores griegos lograron dotar de “movimiento” a sus obras, así como conseguir un mayor realismo en las mismas. Sin embargo, la mayoría de las obras de bronce han llegado a nuestros días a través de copias en mármol, ya que en su mayor parte fueron refundidas para fabricar armas, monedas, herramientas, utensilios domésticos, etc. [Clérin, 1988].

Algunos de los bronce griegos del primer periodo consisten en chapas metálicas remachadas en torno a un núcleo de madera. Las piezas más pequeñas se elaboraban mediante la técnica de la cera perdida, ya utilizada en Oriente y Egipto mientras que, por el contrario, las estatuas de talla grande o mediana eran huecas y se elaboraban por ensamble soldado de fragmentos más pequeños. Durante el siglo VII a.C. se introdujo y desarrolló la técnica de la fundición a la cera perdida por influencia de Oriente Medio y Egipto. A partir del periodo clásico de la civilización griega se incrementó de forma progresiva la creación de esculturas, cuyo acabado cada vez era más cuidadoso y la variedad de colores en los bronce cada vez más amplia. En el período helenístico se introdujo el plomo en la aleación y se comenzó a emplear la técnica del fundido al sable. Algunos de los escultores más destacados de estos periodos que trabajaron con bronce fueron Fidias, Mirón, Policleto, Praxíteles (Figura III.1.1.2) o Lisipo [Clérin, 1988; Rich, 1988; Corredor, 1997].

III. INTRODUCCIÓN

III.1. El bronce como material escultórico y arqueológico



Figura III.1.1.2. Escultura de bronce “Apolo Saurótocno”, perteneciente a la colección del *Cleveland Museum of Art*. La obra se atribuye a Praxíteles. Siglo IV a.C.

Del mismo modo que sucede con las obras griegas, los restos de bronce romanos que se encuentran en la actualidad representan una mínima parte de toda la obra producida en esa época, debido a la reutilización del metal para otros fines. Los bronce romanos tienen normalmente un considerable contenido de plomo e incluso de zinc [Corredor, 1997]. Aunque en épocas más antiguas se obtenía el llamado una aleación de cobre, plomo y zinc, conocida como orichalcum, mediante largos y laboriosos procesos que incluían una etapa de cementación [Caponetti *et al.*, 2017], fueron los etruscos y los romanos los primeros en obtener latón como tal, calentando el cobre en presencia de calamina (hemimorfita, $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$) y un agente reductor como el carbón vegetal, de manera que el zinc presente en la calamina penetraba en el cobre. La presencia de zinc y plomo en el bronce lo hace más moldeable, facilitando un mejor trabajo en frío, aunque el principal motivo para producir aleaciones ternarias e incluso cuaternarias era la escasez de estaño [Rich, 1988; Corredor, 1997].

Mientras que en el Imperio Romano el bronce fue un metal muy habitual, su uso decayó en la Edad Media, época en la que se usaron preferencialmente bronce con alto

III. INTRODUCCIÓN

III.1. El bronce como material escultórico y arqueológico

contenido en plomo y zinc debido a la escasez de estaño. En el Renacimiento volvió a emplearse bronce “pobres” (esto es, con un contenido en cobre superior al 90%) normalmente binarios con un 10% de estaño, aunque también fue notoria la utilización de latón. El gran interés por la obra clásica griega y romana que caracteriza esta época se evidencia, entre otros muchos aspectos, en la proliferación de esculturas de temática similar (figuras ecuestres, figuras desnudas de pie, figuras heroicas, etc.), lo que conllevó a una mejora en las técnicas de fundición. También es destacado el patinado y barnizado en estatuillas y otros elementos de pequeñas dimensiones que proliferaron entre los coleccionistas, obteniendo una gama de colores que iba desde el negro al rojo, pasando por verde o marrón oscuro [Hughes y Rowe, 1991]. En los siglos posteriores al Renacimiento las aleaciones predominantes continuaron siendo de zinc, cobre y estaño aunque el uso de este material decayó [Corredor, 1997; Reich, 1988].

En el siglo XIX se produjeron importantes descubrimientos en el campo de la metalurgia, especialmente en lo concerniente a la técnica de la soldadura. Así, a principios de siglo se inventaron el soplete oxhídrico y la soldadura oxiacetilénica, aunque la implantación de esta última para uso industrial no llegó hasta 1901. De forma paralela a la soldadura con soplete se propuso la soldadura por arco, llevada a cabo por primera vez en 1885. El descubrimiento del argón en 1894 fue muy importante para el desarrollo de la soldadura eléctrica durante el siglo XX, siendo la soldadura con arco MIG (*Metal Inert Gas*) la más empleada en la actualidad. Por otro lado Achille Collas inventó una máquina similar al pantógrafo pero destinada a reproducir esculturas en diferentes escalas y materiales, especialmente reducciones a pequeño tamaño [Corredor, 1997].

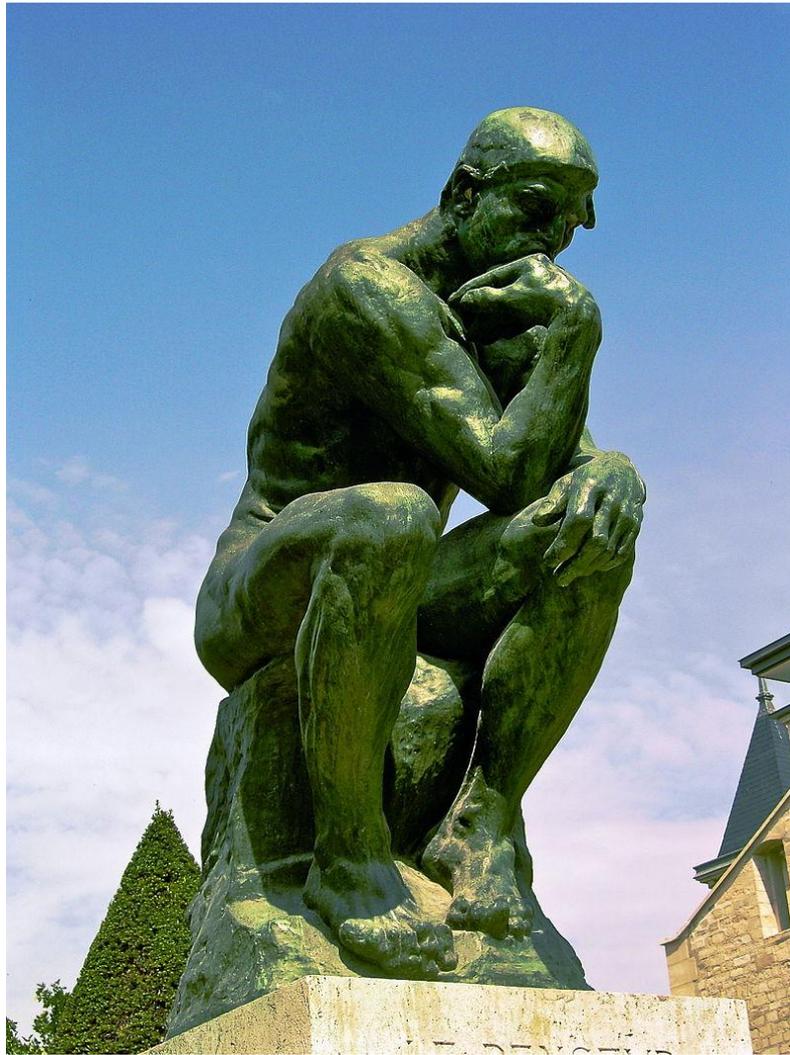


Figura III.1.1.3. “El pensador” de Auguste Rodin, año 1904. Ejemplo de escultura contemporánea de bronce. La obra está expuesta en el Museo Rodin de París (Francia) [Foto tomada de wikipedia].

Estos avances, junto a otros como el descubrimiento del aluminio, propiciaron la creación de numerosas fundiciones desde mediados del siglo XIX. Desde entonces y durante las primeras décadas del siglo XX se comercializaron como bronce obras de composición muy diversa, desde latones hasta aleaciones metálicas que ni siquiera tenían trazas de cobre. En 1935 se aprobó un texto de ley en Francia estipulando que los bronce son aquellas aleaciones con más de un 65% de cobre [Corredor, 1997] mientras que en Reino Unido y Estados Unidos, en 1938, *La Industria del Metal de Londres* y la ASTM (*Sociedad Americana de Ensayo de Materiales*) definieron como bronce aquella aleación con un máximo de un 98% de cobre aleado con metales diferentes del zinc (el cual sólo podría estar presente en cantidades muy pequeñas), mientras que aleaciones de

cobre y zinc con menos de un 98% de cobre serían denominadas como latón [Graedel, 1987]. Actualmente en España, las aleaciones metálicas se nombran siguiendo las normas marcadas por la UNE (Una Norma Española), que consisten en una palabra que comienza por “fu” (de fundición) seguida de las primeras letras de los metales que componen la aleación y de unos números que indican el porcentaje de los principales metales exceptuando el mayoritario. Así, por ejemplo, un bronce de fundición de cobre y estaño se denomina fucustán mientras que un latón de cobre y zinc fucuzin¹.

III.1.2. Composición del bronce con aplicaciones artísticas

El cobre puro presenta características importantes como su buena resistencia mecánica y a la corrosión en atmósfera seca así como su maleabilidad, que le convierte en un material idóneo para la técnica de repujado. Su principal inconveniente es su falta de adecuación para la técnica de la fundición al ser demasiado viscoso, lo cual dificulta su fluidez en los moldes y hace más apropiado el empleo en aleaciones, como es el caso del bronce y del latón. No obstante, hay ejemplos de obras escultóricas realizadas en cobre prácticamente puro, como “La cuadriga triunfal” (también conocida como “Caballos de San Marcos”) (Figura III.1.2.1) [Clérin, 1988].

Las aleaciones de cobre más comúnmente utilizadas en arte son el bronce y, en menor proporción, el latón.

Actualmente, el bronce es especialmente empleado en escultura. El bronce utilizado en escultura es, esencialmente, una aleación de cobre (Cu) con estaño (Sn) a la que frecuentemente se le añaden pequeñas cantidades de otros metales como zinc (Zn), plomo (Pb) o hierro (Fe). El estaño se presenta en cantidades variables entre un 3 y un 20%, ya que a partir de 25% el bronce resultante es muy frágil. El estaño confiere a la aleación una mayor dureza, resistencia a la corrosión y fluidez del metal fundido y rebaja la temperatura de fusión (de 1084 °C en el cobre puro a alrededor de 1010 °C en el bronce). El metal fundido fluye circulando por el interior del molde y, al adherirse a las paredes de éste, permite la reproducción de los más mínimos detalles [Clérin, 1988].



Figura III.1.2.1. Obra escultórica “Caballos de San Marcos”, hecha en cobre, expuesta en el Museo de la Basílica de San Marcos, Venecia (Italia). Obra atribuida a Lisipo, siglo IV a.C. [<http://murillomandujano.blogspot.com.es/2015/03/basilica-de-san-marcos.html>]

El porcentaje de los componentes de los bronce varía en función del objeto a fabricar, del color deseado o de las características físicas pretendidas. La incorporación de plomo a la aleación de cobre y estaño permite rebajar la temperatura de fusión, facilita el trabajo de cincelado y hace más fluido el fundido, lo cual resulta ideal para su vertido en moldes destinados a la fundición de pequeñas esculturas, si bien su alta densidad resulta un inconveniente [Clérin, 1988].

La composición habitual del bronce escultórico es ternaria o incluso cuaternaria, muy adecuada para conseguir un buen vertido en los moldes, siendo el Fucustanciplo 5,5,5 el más empleado de los bronce modernos de fundición. Como su nombre indica, la composición de dicho bronce es de un 85% de cobre, un 5% de estaño, un 5% de plomo y un 5% de zinc. Otras composiciones muy empleadas son el bronce cuaternario que tiene un 86,6% de cobre, un 6,6% de estaño y un 3,3% tanto de plomo como de zinc; el bronce ternario con un 90% de cobre, un 7% de estaño y un 3% de zinc; o el bronce binario compuesto por un 85% de cobre y un 15% de estaño [Clérin, 1988].

Además de los bronce compuestos principalmente por los metales cobre, estaño, plomo y zinc, destacan otras aleaciones complejas que tienen propiedades específicas. Se trata del bronce de aluminio, que contiene entre un 4 y un 10% de aluminio en combinación con hierro, níquel o manganeso y que es muy resistente al envejecimiento; el bronce al berilio, que tiene entre un 2 y un 3% de este metal y el bronce de níquel, que tienen propiedades mecánicas comparables a las de los aceros; y el bronce al silicio, que es muy resistente a la corrosión, tiene bajo punto de fusión y presenta excelentes propiedades mecánicas [Clérin, 1988].

III.1.3. Microestructura del bronce con aplicaciones artísticas

El hecho de que el bronce esté compuesto de varios metales con puntos de fusión claramente diferentes confiere a la aleación una estructura caracterizada por dendritas. Las dendritas son estructuras con apariencia de helecho que crecen al azar a través del metal hasta que se encuentran con otras. A partir de una rama principal crece otra rama secundaria, a partir de la cual puede crecer una rama terciaria. El tamaño de las dendritas depende de la velocidad de enfriamiento de la aleación, de modo que cuanto más lento sea más grandes son las dendritas. Además, estas estructuras dendríticas pueden estar mejor o peor definidas dependiendo de la composición de la aleación y de las condiciones de la fundición. Cuando el bronce fundido comienza a enfriarse y solidificarse por segregación dendrítica, la primera fase que se forma es rica en cobre, ya que solidifica primero (el punto de fusión del cobre es 1083 °C), mientras que según van creciendo las dendritas se va depositando más estaño, cuyo punto de fusión es de 232 °C, de modo que se establece un gradiente composicional desde la parte más interna de la dendrita, rica en cobre, hasta la más externa, rica en estaño (Figura III.1.3.1) [Scott, 1991].

Por otra parte, el fluido que queda remanente entre las dendritas solidifica dando lugar a una fase eutectoide $\alpha+\delta$ (Figura III.1.3.1). La fase α se corresponde con una solución sólida de estaño muy rica en cobre mientras que la fase δ es un compuesto intermetálico de composición $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_{18}$. La formación de esta fase eutectoide se produce tras una sucesión de transformaciones complejas. A modo de resumen se podría decir que en primer lugar, al enfriar la aleación fundida, se origina una mezcla de fase α y fase líquida; al disminuir la temperatura hasta 798 °C ocurren las reacciones peritéticas

III. INTRODUCCIÓN

III.1. El bronce como material escultórico y arqueológico

dando como resultado la formación de una fase β intermedia; a 586 °C la fase β se transforma en γ ; finalmente, a 520 °C la fase γ origina el eutectoide $\alpha+\delta$ [Scott, 1991].

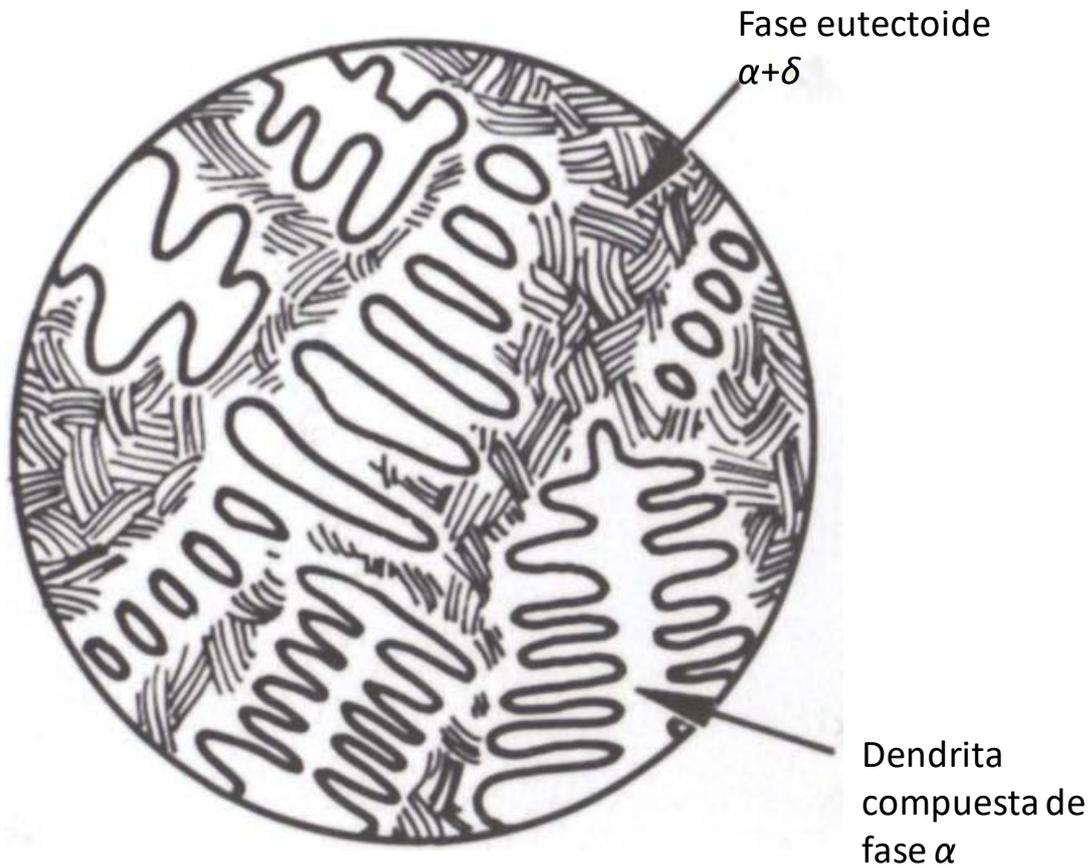


Figura III.1.3.1. Esquema de microestructura del bronce en fase eutectoide y dendritas [Scott, 1991].

En la Figura III.1.3.2, correspondiente al diagrama de fases del sistema Cu-Sn, se pueden observar esas transformaciones. A 798 °C se produce la reacción peritética en la que la fase α se transforma en la fase β al reaccionar con la fase líquida. El resultado de esta reacción peritética es diferente en función de la composición del estaño. Por ejemplo, para una concentración de estaño del 17%, todo el líquido se consume para reaccionar con la fase α dando lugar a granos de fase β , resultando una mezcla de granos de fase β con granos de fase α sin reaccionar. En cambio, si la proporción de estaño es del 23% toda la fase α se transforma en fase β a la temperatura de 798 °C, resultando una mezcla de fase β y fase líquida. A 586 °C se produce la reacción peritética en la que la fase β se transforma en fase γ si la composición de

III. INTRODUCCIÓN

III.1. El bronce como material escultórico y arqueológico

estaño está comprendida entre un 15 y un 23%, mientras que a 520 °C tiene lugar la reacción eutectoide entre las fases $\alpha+\gamma$ y $\gamma+\delta$ dando lugar al eutectoide $\alpha+\delta$ [Scott, 1991].

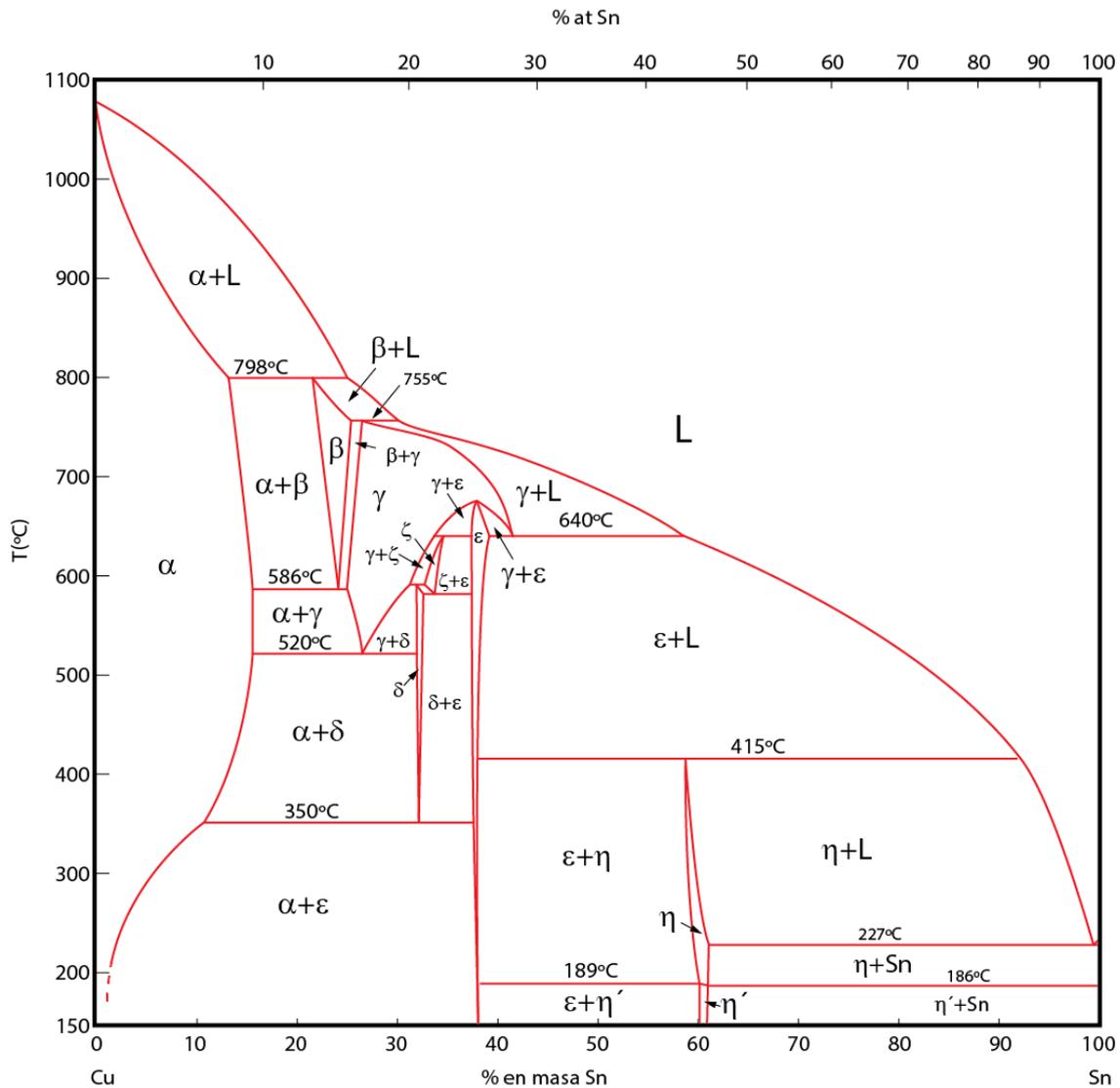


Figura III.1.3.2. Diagrama de fases del sistema cobre-estaño. (Imagen extraída de <https://www.ucm.es/atlasmetalografico/x3>).

Conviene distinguir los bronce con bajo contenido de estaño de los bronce cuyo contenido de estaño es alto, entendiendo un nivel bajo como aquél por debajo de un 17%, ya que es el límite teórico de solubilidad del estaño en una matriz Cu-Sn. En la práctica, sin embargo, ese límite es del 14%. Dentro de los bronce de bajo contenido de

estaño se pueden distinguir diferentes estructuras. Por un parte, si el contenido de estaño es muy pequeño, de entre un 2 y un 5%, todo el estaño es disuelto en la matriz de cobre, dando lugar a bronce homogéneos en los que no existe fase eutectoide. Por el contrario, al aumentar la concentración de estaño (por ejemplo, en bronce con un contenido en estaño del 10%), las dendritas están rodeadas por una fase eutectoide $\alpha+\delta$, que es mayor cuanto mayor sea la cantidad de estaño presente en la aleación. Normalmente esta fase eutectoide se presenta en islas entre los granos recristalizados de la fase α [Scott, 1991].

Los bronce que contienen entre un 17 y un 23% de estaño se encuentran en la fase β como resultado de reacciones peritéticas (Figura III.1.3.2). Por encima de 586 °C los bronce en esta fase deben ser trabajados rápidamente porque si se dejan enfriar lentamente a temperatura ambiente podrían descomponerse en las fases α y δ , siendo demasiado frágiles para ser trabajados. Estos bronce poseen un característico color dorado [Scott, 1991].

En los bronce plomados con bajo contenido de estaño el plomo no forma aleación ni con el cobre ni con el estaño y se concentra en pequeños glóbulos distribuidos de manera irregular a través de la matriz [Scott, 1991].

En lo que respecta a los productos de corrosión, éstos pueden reemplazar pseudomórficamente la estructura original. Esto se produce mediante crecimiento epitaxial, es decir, mediante el desarrollo ordenado de una capa correspondiente a los productos de corrosión manteniendo una relación definida respecto al sustrato metálico. En el caso del bronce, la capa de cuprita (Cu_2O) que crece sobre la superficie metálica o los granos metálicos como producto de la reacción química de éstos con agentes oxidantes es cristalina y está orientada regularmente [Scott, 1991].

III.1.4. La técnica artística del bronce

El bronce puede ser utilizado en escultura de varias maneras. La más extendida consiste en su fundición y posterior vertido sobre un molde. Además, el bronce también puede ser empleado directamente mediante la técnica de repujado y martilleo en frío sobre láminas, así como mediante el forjado [Rich, 1988].

III.1.4.1. Fundición del bronce

La fundición del bronce permite verter la aleación líquida sobre un molde de material refractario en el cual toma la forma deseada mientras se enfría y endurece lentamente. El molde negativo debe ser lo suficientemente frágil para poder ser eliminado una vez que el bronce se haya enfriado, así como lo suficientemente resistente para soportar el impacto de la aleación fundida cuando es derramada sobre el mismo. En lo que respecta a la textura, debe ser lo suficientemente fino como para conferir pequeños detalles en la forma final de la pieza pero también debe tener cierta porosidad para permitir la salida de los gases formados durante el vertido del fundido [Rich, 1988].

Los dos métodos fundamentales de fundido de bronce empleados desde la antigüedad son la fundición con arena y la fundición a la cera perdida.

El procedimiento general en el fundido con arena consiste, en primer lugar, en la ejecución de un modelo en arcilla y en su reproducción en yeso. A continuación se elabora un molde en la arena mediante la incrustación de la copia de yeso sobre un lecho de arena en varias etapas. Para ello, es preciso utilizar unas cajas de moldeo que normalmente son de hierro o acero (aunque también se pueden emplear cajas de madera) y que contendrán la arena compactada junto al modelo. En primer lugar se rellena la caja inferior y se introduce la mitad del modelo de yeso; después se vuelve a cubrir con una fina capa de arena y se repite el proceso con la otra mitad del modelo, tras lo cual se unen las cajas con unas clavijas. Durante este proceso es pertinente incorporar unos canales conectados a un canal principal, también llamado bebedero, que se coloca en la parte más alta de la caja. A través de estos canales se llevará a cabo el proceso de colada de la aleación fundida. Además, se incorpora otro canal llamado mazarota que permite el escape de aire durante este proceso y es situada en el último lugar del molde que se va a llenar con el bronce fundido. Una vez terminada la canalización, se retira la réplica de yeso, se vuelven a unir las cajas y el molde de arena se seca en una estufa. Cuando se desee que la pieza sea hueca este proceso incorpora un paso adicional de incorporación de un núcleo o machos que recubren los huecos interiores [Rich, 1988; Clérin, 1988; Corredor, 1997].

Una vez que el molde ya esté seco, se quitan las cajas de moldeo y se procede a la colada del bronce fundido a través del bebedero hasta rellenar el modelo.

Posteriormente se deja solidificar el bronce y se rompe el molde de arena extrayendo el ejemplar [Corredor, 1997].

El moldeo a la cera perdida puede hacerse por método directo o por método indirecto. El método directo consiste en la elaboración por parte del escultor de un modelo original de cera maciza o de arcilla recubierta por una o varias capas de cera. Por su parte, en el método indirecto en primer lugar se elabora un modelo en arcilla, escayola, etc., y a continuación se ejecuta una réplica en yeso. Sobre este negativo de yeso se aplican sucesivas capas de cera hasta alcanzar el grosor que se desee finalmente de bronce. El núcleo se rellena con el revestimiento adecuado (normalmente mezclas de escayola y ladrillo molido) y finalmente se elimina el molde de yeso, quedando una nueva réplica de cáscara de cera [Clérin, 1988; Rich, 1988; Corredor, 1997].

A continuación, tanto en el modelo original del método directo como en la prueba en cera del método indirecto, se incorporan tubos o conexiones de cera que tengan la función de ventanas para que escape el aire o bien de entradas del bronce fundido. Alrededor de los modelos se construye un molde de olla y se calienta en un horno hasta que se funde la cera. Tras dejar enfriar, el bronce fundido se vierte en los huecos dejados por la cera a través de los canales y, cuando solidifique la aleación, se rompe el molde de ella y se extrae el objeto metálico [Clérin, 1988; Rich, 1988; Corredor, 1997].

Algunas de las variantes del moldeo a la cera perdida más utilizadas son la microfusión, que aporta como novedad la extracción por medio de una bomba de absorción del aire del molde en el momento de la colada y la fusión mediante moldes de cascarilla [Corredor, 1997].

En todos los casos, una vez extraído el ejemplar de bronce, es preciso cortar los tubos de entrada del fundido y la salida de los gases, así como el disimulo de los defectos originados [Figura III.1.4.1.1]. Además, también es necesario llevar a cabo un proceso de desbarbado para eliminar las borras producidas al romper el molde y finalmente realizar un trabajo de cincelado. Posteriormente, es frecuente efectuar un pulido mediante abrasivos con la finalidad de dotar de brillo metálico al objeto [Corredor, 1997; Clérin, 1988].



Figura III.1.4.1.1. Escultura de bronce recién extraída del molde por la técnica de la cera perdida. Aun falta el acabado [Foto tomada de wikipedia].

III.1.4.2. Patinado artificial

La capa superficial de los objetos de bronce puede ser modificada de manera natural por la acción del medio en el cual han sido conservados y dependiendo de su composición original. Esta modificación composicional en ocasiones conlleva un cambio en la coloración de las capas externas [Rich, 1988]. En la antigüedad se aprovechó este proceso natural enterrando objetos de bronce en el suelo con el propósito de acelerar su corrosión. Durante años se mantenían en esa condición y finalmente se desenterraban con la coloración buscada. Otra forma de conseguir un patinado natural

relativamente acelerado consiste en sumergir el objeto de bronce en agua de mar o en un pozo durante un periodo prolongado [Clérin, 1988]. Sin embargo, estos procesos son largos, mal controlados y peligrosos, ya que pueden dar lugar a materiales no metálicos muy frágiles [Clérin, 1988; Rich, 1988].

Se define como patinado, por tanto, al proceso artificial y superficial de coloración o de cambio en la apariencia superficial de un metal o aleación metálica [Rich, 1988]. Este proceso se puede llevar a cabo mediante diferentes estrategias, desde la exposición del objeto a la acción corrosiva de ácidos y otros agentes químicos a la electrodeposición de otro metal o a la aplicación de lacas o pinturas [Rich, 1988].

No obstante, conviene reseñar que no siempre el color de los objetos de bronce es debido al patinado natural o artificial, sino que mediante la alteración de la composición de la aleación también se pueden conseguir colores diferentes.

En la actualidad, las pátinas se obtienen principalmente mediante la aplicación de agentes químicos. Un ejemplo de estos procesos consiste en aplicar una disolución ácida determinada sobre la superficie del bronce previamente calentada, procedimiento que resulta peligroso tanto para el operario como para la obra de arte al manejarse temperaturas muy altas. Por ello, se han desarrollado metodologías que permiten la aplicación de disoluciones ácidas en frío. Una tercera forma consiste en exponer la aleación a vapores ácidos, lo que supone un método más suave y superficial. Estas últimas pátinas suelen ser más delicadas que las anteriores pero pueden ser protegidas por lacas u otros compuestos [Rich, 1988].

La mayoría de las pátinas de color verde se consiguen mediante la aplicación de cloruros, generalmente mediante la acción de una disolución de cloruro amónico o de ácido clorhídrico. En condiciones húmedas es suficiente la aplicación de una pequeña capa de cloruro amónico para obtener malaquita y azurita. El color verde oscuro se puede obtener de diversas maneras como, por ejemplo, mezclando ácido acético con acetato de cobre, crema tártara y clorhidrato de amonio, pero una de las formas más seguras consiste en aplicar vapores de ácido clorhídrico y agua, con adición de carbonato cálcico para generar dióxido de carbono. Del mismo modo, se pueden obtener pátinas que van de color verde azulado a verde mediante la acción de vapores de ácido acético y amoníaco concentrado [Clérin, 1988; Rich, 1988; Corredor, 1997].

III. INTRODUCCIÓN

III.1. El bronce como material escultórico y arqueológico

La combinación de ácido acético con óxido férrico proporciona al bronce una tonalidad roja oscura, mientras que el color marrón se puede obtener mediante sulfuro de bario, sulfuro de potasio y amoníaco. El color negro puede obtenerse con la aplicación de nitrato de cobre y una posterior oxidación y secado, con una mezcla de sulfuro de amonio y sulfuro de bario o con cloruro de antimonio y arsénico blanco. La pátina blanca se puede conseguir mediante el empleo de nitrato, tricloruro o carbonato de bismuto [Clérin, 1988; Corredor, 1997; Rich, 1988; Young y Fennell, 1980].

III.2. CORROSIÓN DE COBRE Y BRONCE

III.2.1. Generalidades

La corrosión es la degradación de un metal o aleación metálica a causa de la acción química del entorno, provocando una alteración en sus propiedades a lo largo del tiempo. Conciernen a todas las transformaciones por las que pasa el metal hasta alcanzar un estado termodinámicamente estable, generalmente dando lugar a óxidos, sulfatos u otros compuestos químicos similares, o incluso idénticos, a los minerales de los cuales se extrajeron los metales. En mayor o menor medida todos los objetos metálicos sufren procesos de corrosión en entornos naturales pero normalmente, si no están expuestos a condiciones drásticas, se trata de procesos lentos [Schweitzer, 2007; Evans, 1963; Berducou, 1990]. Cada metal se comporta de una manera diferente frente a la corrosión, originándose compuestos químicos que son específicos de las propiedades del mismo y del entorno al cual ha sido expuesto [Krätschmer, Wallinder y Leygraf, 2002]. Los procesos de corrosión son mayores en objetos metálicos sumergidos en agua que en los expuestos directamente a la atmósfera aunque éstos reciban una gran cantidad de oxígeno, ya que el factor más importante para que se lleve a cabo una reacción electroquímica es la presencia de al menos una pequeña capa húmeda que provenga de la lluvia o de la condensación causada por la humedad ambiental [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009]. Al tratarse de procesos electroquímicos, es necesaria la participación de electrolitos que estimulen el ataque ya que, en ausencia de los mismos, la película de óxido formada directamente sobre la superficie del metal impide su propio crecimiento [Evans, 1987].

La tendencia termodinámica para la corrosión de cobre es baja, por lo que dicho metal y sus aleaciones son bastante resistentes a la corrosión en atmósferas no agresivas y en entornos acuosos no oxidantes [Jones, 1996]. A la capa de productos de corrosión formada sobre la superficie de cobres y sus aleaciones se le conoce como pátina, independientemente de cuál sea la composición de la misma [Krätschmer, Wallinder y Leygraf, 2002]. Estas pátinas pueden tener un origen natural, por la reacción química con cloruros o sulfatos presentes en el medio (suelo, atmósfera, agua, etc.) [Fitzgerald, Nairn y Atrens, 1998] o también pueden ser consecuencia de una corrosión controlada provocada con fines preservativos o estéticos por parte de los artistas y conservadores [Ćurković *et al.*, 2012]. En atmósfera húmeda el cobre o las aleaciones con alto

contenido cúprico tienden a pasivarse. En primer lugar se forma la cuprita (Cu_2O), la cual lentamente se va transformando en tenorita (CuO) [Schweitzer, 2007]. Esta primera capa de corrosión presenta un color marrón que con el paso del tiempo se oscurece hasta alcanzar un tono casi negro [Krätschmer, Wallinder y Leygraf, 2002]. En entornos más agresivos, en los que hay una alta presencia de sulfatos, carbonatos, cloruros o nitratos, las capas externas de cuprita y tenorita son atacadas dando lugar a especies solubles, lo que conduce a la formación de una nueva capa más externa compuesta tanto por productos de corrosión del cobre, tales como brochantita, malaquita, azurita, atacamita, antlerita, paratacamita, etc., como por partículas de aerosoles y polvo u hollín transportados por el viento, que son depositados sobre la superficie del metal [Strandberg, 1998a; Watanabe *et al.*, 2010; Vázquez-Calvo *et al.*, 2007; Sidot *et al.*, 2006; Chiavari *et al.*, 2007]. La formación de unos u otros productos de corrosión va a depender del entorno en el cual se encuentre el objeto, que puede ir desde objetos expuestos directamente a la atmósfera (a su vez pueden distinguirse entornos rurales, urbanos, industriales o marinos) a estar enterrados en el suelo, en un entorno subacuático o conservados en un museo.

III.2.2. Corrosión atmosférica

A temperatura ambiente y en una atmósfera totalmente seca la corrosión metálica es despreciable. Sin embargo, dado que se trata de un proceso electroquímico, la corrosión atmosférica sí cobra especial relevancia en presencia de humedad. El electrolito a través del cual tienen lugar las reacciones electroquímicas consiste en una película acuosa muy fina que puede haber sido originada por precipitaciones acuosas (en forma de lluvia, nieve o niebla) o por la condensación de agua durante el enfriamiento periódico del aire. Esta formación de rocío depende de la humedad relativa del aire y de los cambios de temperatura, ya que cuanto más seco sea el ambiente mayor ha de ser el descenso de temperatura que favorezca la condensación de humedad, mientras que con una alta humedad relativa es suficiente una pequeña disminución en la temperatura para que se produzca el estado de saturación en la atmósfera.

Se estima que por debajo de un nivel de humedad relativa (HR) en torno a un 60% la corrosión de los metales progresa a velocidad infinitesimal si en la atmósfera no

hay polvo u otros contaminantes que estimulen la actividad de la película acuosa [Feliu y Morcillo, 1991; Leygraf, 2002; Uhlig, 1979].

Las reacciones anódicas para el cobre son [Fitzgerald, Nairn y Atrens, 1998]:



Mientras que en un medio neutro la reacción catódica es:



La temperatura (T) del entorno también es un factor determinante, ya que, en climas con temperaturas superiores a las de la condensación acuosa o inferiores al punto de congelación del agua, la oxidación del cobre es despreciable debido a que el hielo es un mal conductor electrolítico [Uhlig, 1979].

Sin embargo, conviene destacar que la condensación de vapor también puede producirse en atmósferas no saturadas gracias al fenómeno de condensación capilar, favorecido por la porosidad que puede presentar la superficie del metal o los productos de corrosión ya formados sobre la misma y por la deposición de polvo sobre la estructura metálica [Feliu y Morcillo, 1991; Uhlig, 1979]. Además, ciertas sustancias contaminantes depositadas sobre el metal poseen propiedades higroscópicas, dando lugar a la llamada condensación química [Feliu y Morcillo, 1991].

Normalmente, la actividad de los contaminantes en la interfase electrolito / metal es más intensa cuanto más finas sean las capas de humedad absorbidas sobre la superficie metálica, puesto que el contaminante se presenta más concentrado [Feliu y Morcillo, 1991].

En lo que respecta a la lluvia, su efecto depende en gran medida del grado de contaminación que tenga la atmósfera. En atmósferas fuertemente contaminadas las superficies metálicas situadas en lugares donde es posible la retención de humedad pero fuera del alcance de la lluvia se corroen con mayor rapidez que las superficies totalmente expuestas. Esto es debido a que en estas condiciones, la acción de la lluvia, incluso cuando se manifiesta con gran intensidad, resulta bastante menos corrosiva que

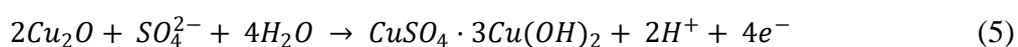
el rocío o la niebla debido a su acción de lavado. En el caso de atmósferas más limpias el efecto es justo el contrario [Uhlig, 1979; Feliu y Morcillo, 1991].

Las velocidades de corrosión atmosférica varían considerablemente de unas regiones a otras, puesto que la naturaleza y la concentración de los contaminantes capaces de favorecer el proceso de corrosión están determinadas por el ambiente en el que se encuentran. De este modo, en las proximidades a la costa el aire está cargado de sales, en particular NaCl, mientras que las áreas industriales se caracterizan por cantidades apreciables de SO₂ y cantidades menores de SH₂, NH₃, NO₂ y diversas sales en suspensión. Como consecuencia, una aleación de una determinada composición puede ser muy resistente en una determinada atmósfera pero puede perder esa característica en otro lugar [Uhlig, 1979]. Para abordar el estudio de la corrosión de objetos directamente expuestos al aire libre es conveniente clasificar las atmósferas en cuatro grandes grupos: marina, industrial, urbana y rural. No obstante, como se mencionó previamente, también sería adecuado considerar las variantes climatológicas, prestando especial atención a las atmósferas tropicales o árticas por ser más extremas [Uhlig, 1979].

En todos los supuestos, la primera pátina que se forma sobre la superficie metálica es de cuprita (Cu₂O), según la reacción [Fitzgerald *et al.*, 2006]:

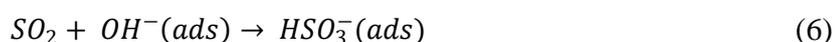


En las áreas rurales el depósito sobre la superficie de cobre normalmente consta de un agregado oscuro de sulfuro, óxido y hollín sobre el que se forma una pátina verdosa, resultante de la oxidación del sulfuro de cobre y de la acción del ácido sulfúrico sobre el hollín. La capa resultante generalmente presenta como principal producto de corrosión sulfato básico hidratado (Cu₄(OH)₆SO₄, brochantita) acompañado de carbonato básico de cobre ((Cu₂(OH)₂CO₃, malaquita) [Jones, 1996]. La formación de brochantita se puede expresar mediante la siguiente reacción global [Fitzgerald, Nairn y Atrens, 1998]:

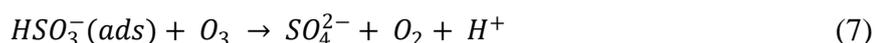


En las áreas urbanas y sobre todo industriales, donde la concentración de SO₂ es mayor, está favorecida la formación de pátinas verdosas de brochantita y antlerita (Cu₃(OH)₄SO₄), en las que también puede haber presencia de otros hidroxisulfatos como posnjakita (Cu₄(OH)₆SO₄·H₂O), langita (Cu₄(OH)₆SO₄·2H₂O) [Krätschmer, Wallinder y Leygraf, 2002] o el compuesto intermedio de composición Cu_{2,5}(OH)₃SO₄·2H₂O, descubierto por Strandberg [Strandberg, 1998a], hecho por el cual algunos autores se han referido a él como “strandbergita” [Krätschmer, Wallinder y Leygraf, 2002], mientras que en entornos muy agresivos puede llegar a formarse calcantita (CuSO₄·H₂O) [Jones, 1996]. La posnjakita, la langita y el compuesto intermedio Cu_{2,5}(OH)₃SO₄·2H₂O no son estables, por lo que únicamente se suelen identificar en zonas metálicas más protegidas de la lluvia. En realidad se trata de compuestos precursores en el proceso de formación de brochantita y antlerita, dándose esta última en entornos con especial abundancia de SO₂ [Krätschmer, Wallinder y Leygraf, 2002].

El mecanismo detallado de formación de la brochantita en atmósfera húmeda fue descrito por Strandberg [Strandberg, 1998a]. En primer lugar se produce una quimisorción de sulfito sobre la superficie de cuprita hidroxilada, según la ecuación:



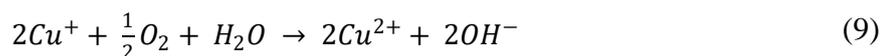
La presencia de ozono en la atmósfera favorece la formación de sulfato soluble:



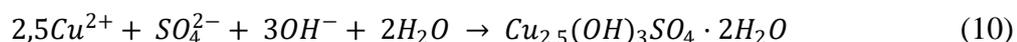
La formación de sulfato provoca un incremento de la acidez en el medio por lo que se favorece la disolución de la cuprita según:



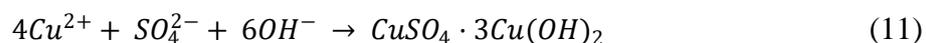
En aire húmedo se produce la oxidación:



A continuación se forma la “strandbergita”:



Como se ha mencionado, este compuesto no es estable, por lo que generalmente se obtiene la brochantita según:



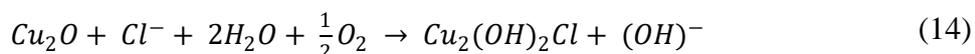
De forma análoga, el SO₂ también puede reaccionar con la tenorita dando lugar al mismo resultado. En las ecuaciones (12) y (13) se describe la formación del precursor de antlerita y brochantita “strandbergita” y la formación de brochantita sobre una pátina de tenorita:



El SO₂ es el agente contaminante más importante en la corrosión atmosférica, aunque en los últimos años se ha reducido su presencia en la atmósfera y han cobrado importancia otros compuestos como los ácidos orgánicos [Leygraf y Graedel, 2000]. El origen de los sulfatos puede deberse al agua de lluvia, donde están presentes en una cantidad del orden de entre 0,1 y 15 ppm; a la adsorción y oxidación del SO₂ atmosférico sobre la superficie del metal; y a particulados presentes en aerosoles que se depositan sobre la superficie del metal [Fitzgerald, Nairn y Atrens, 1998]. Teniendo en cuenta estas posibles fuentes, se trata de un proceso favorecido por la contaminación de la atmósfera pero también por la acción del viento y de la lluvia [Jones, 1996]. La adsorción del SO₂ está fuertemente ligada a la humedad relativa del entorno [Fitzgerald, Nairn y Atrens, 1998]. Además de estos factores, es preciso tener en cuenta que la propia naturaleza y la geometría de la superficie del metal juegan un papel fundamental en la velocidad de deposición de sulfatos [Fitzgerald, Nairn y Atrens, 1998].

En los entornos costeros predominan pátinas compuestas por cloruros básicos cuya composición se aproxima a la atacamita (CuCl₂·3Cu(OH)₂) y a sus compuestos isomórficos paratacamita [Krätschmer, Wallinder y Leygraf, 2002] y clinoatacamita [Strandberg, 1998a], aunque en las áreas urbanas próximas al mar la presencia de sulfatos y de cloruros está equilibrada [Evans, 1987]. El amoníaco forma complejos con el cobre e incrementa la corrosión general y en concreto la corrosión bajo tensión de las aleaciones de cobre [Jones, 1996].

La reacción global de la cuprita con cloruros se describe en la ecuación (14) [Stranberg, 1998b]:



De forma análoga, la atacamita y sus isómeros también se obtienen por la reacción de iones cloruros con la tenorita:



Los iones cloruros también reaccionan con los sulfatos básicos de cobre si la presencia de cloruros es significativa, de modo que el equilibrio de la reacción (16) estaría desplazado a la derecha [Valeva *et al.*, 1996]:



A partir de la brochantita se obtiene atacamita, mientras que a partir de la antlerita se obtienen atacamita, botalaquita y clinoatacamita [Stranberg, 1998b]. Para que el equilibrio de la ecuación (16) se desplace a la izquierda y por tanto se establezca la brochantita, la concentración de sulfato en el medio debería ser 5,5 veces mayor que la de cloruros [Valeva *et al.*, 1996].

Con relación a los efectos de los óxidos de nitrógeno en la corrosión atmosférica se observa un interés creciente, motivado por el incremento relativo de su concentración en la atmósfera, detectado en particular en las grandes ciudades. La fuente principal de contaminación por NO_x de la atmósfera la constituyen los humos procedentes de los tubos de escape de los automóviles. Su concentración se incrementa notablemente en situaciones climatológicas de inversión térmica. La presencia de óxidos de nitrógeno en mezclas de SO₂ y NO_x parece acelerar la corrosión atmosférica en cobres. Otros contaminantes como O₃ o HCl también pueden influir en la velocidad de corrosión [Feliu y Morcillo, 1991].

En lo que respecta a los ácidos orgánicos, como el ácido acético y el ácido fórmico, a pesar de su pequeña concentración en fase gaseosa (unas 0,07 ppm), su presencia aumenta considerablemente en la película acuosa que recubre la superficie metálica, habida cuenta de la elevada solubilidad de los ácidos orgánicos de pequeño peso molecular en el agua. Estos ácidos aportan entre un 18 y un 35 % de la acidez libre

medida en el agua de lluvia de las regiones industriales y hasta dos tercios en áreas remotas [Feliu y Morcillo, 1991].

III.2.3. Corrosión de objetos de cobre y bronce enterrados en el suelo

El suelo constituye un sistema heterogéneo, poroso y a menudo coloidal. Sus poros están llenos de aire y humedad [Royuela, 1991]. De los diferentes medios corrosivos que existen, el suelo es probablemente el más complejo de todos ellos, ya que además de su heterogeneidad en cuanto a la naturaleza y el tamaño de las partículas que lo conforman, el grado de corrosividad de un suelo dado viene determinado por factores tan variados como la humedad, la porosidad (definida como el volumen relativo de los espacios vacíos con relación al volumen total aparente de una masa dada de tierra), el contenido en sales solubles, la aireación, la capacidad de drenaje, la acidez y alcalinidad totales, la materia orgánica presente, la conductividad eléctrica y la presencia de bacterias anaerobias [Uhlig, 1979; Royuela, 1991]. Por lo tanto, el grado de corrosión de metales enterrados es extremadamente variable en función del suelo donde se encuentren y puede ir desde despreciable, en el caso de suelos poco porosos, a muy significativa en el caso de suelos húmedos con gran salinidad y actividad bacteriana [Royuela, 1991].

El tipo de corrosión también puede variar significativamente de un suelo a otro, desde la corrosión uniforme presente en medios relativamente homogéneos, a la corrosión localizada cuando existen heterogeneidades en el medio en contacto con la estructura metálica. En el caso de que la heterogeneidad provenga del propio objeto, por las diferentes fases que lo componen, se habla de ataque selectivo [Royuela, 1991]. Un tipo de corrosión localizada es la corrosión por picaduras, presente especialmente en suelos que no están bien aireados. Este ataque local se forma debido a que la velocidad de corrosión es mayor en unas zonas que en otras. Si se produce un ataque apreciable confinado a un área fija del metal relativamente pequeña, que actúa como ánodo, las picaduras resultantes son profundas mientras que si el área de ataque es relativamente grande y no tan profunda, las picaduras se consideran superficiales [Uhlig, 1979].

La corrosión en suelos es de tipo electroquímico y para que tenga lugar es necesario que el suelo posea cierta conductividad eléctrica y un cierto grado de

humedad. La semirreacción anódica del proceso es el paso del metal al estado iónico [Evans, 1981; Royuela, 1991]. Por ejemplo, en el caso del cobre, sería:



Por su parte, la semirreacción catódica podría ser, en un medio ácido:



O en un medio alcalino:



En un suelo seco la corrosión es despreciable mientras que en un suelo saturado de agua el acceso de oxígeno a la estructura metálica se ve dificultado, por lo que el ataque, salvo si existen bacterias anaerobias en él, es pequeño. Por lo tanto, los mayores valores de corrosión se dan en casos de humedad intermedia, especialmente en aquellos donde hay variaciones de humedad y de aeración [Royuela, 1993].

La aeración del suelo depende del tamaño y distribución de las partículas, lo que está relacionado con la porosidad [Romanoff, 1957]. Los suelos porosos tienen la capacidad de retención de la humedad durante periodos de tiempos mayores que los suelos no porosos, lo que unido a su buena aireación ayudan al incremento de la velocidad de corrosión inicial [Uhlig, 1979]. Sin embargo, la situación es más compleja debido a que los productos de corrosión que se forman en los suelos aireados son más protectores que los formados en suelos no aireados. Además, las picaduras suelen ser más significativas en los suelos no aireados. Esto es debido a que en suelos bien aireados la velocidad de formación de picaduras, aunque inicialmente elevada, disminuye con rapidez en función del tiempo, ya que en presencia de abundante oxígeno la oxidación y precipitación de óxidos ocurre cerca de la superficie del metal, y la membrana protectora formada de esta manera hace que la velocidad de formación de salpicaduras disminuya. En cambio, en suelos de aireación pobre la velocidad inicial de formación de picaduras disminuye con lentitud. Bajo estas condiciones los productos de corrosión tienden a difundirse en el suelo, ofreciendo poca o ninguna protección al metal que está corroyéndose [Uhlig, 1979]. Otro factor que hay que tener en cuenta es que, en suelos de aireación pobre, la actividad de bacterias anaerobias reductoras del azufre es muy superior [Romanoff, 1957; Uhlig, 1979].

El pH no suele alcanzar valores extremos en los suelos, sino que está comprendido entre 5,0 y 8,0. El único caso significativo de corrosión asociada al pH se daría en suelos muy alcalinos, de valor de pH superior a 8,5 donde éste sí afectaría a metales de tipo anfótero que forman aleación con el cobre, como es el caso del plomo, del aluminio y del zinc [Royuela, 1993]. Conviene destacar que los suelos con alto contenido de humus manifiestan una acción corrosiva relevante debida a la presencia de ácidos orgánicos. En esta clase de suelos la medida de la acidez total es mejor índice de corrosividad que el pH [Uhlig, 1979]. El humus, además, confiere propiedades como la capacidad tamponadora del medio, la retención de agua y la absorción de compuestos hidrofóbicos [Scott, 2002].

En lo que respecta a la composición, los suelos están constituidos principalmente por sílice, silicatos simples o complejos de diversos metales como calcio y magnesio, óxidos de aluminio y hierro, carbonatos de calcio y magnesio, etc., que son insolubles. Sin embargo, hay otras sales que se disuelven en agua y contribuyen a la conductividad del suelo, como es el caso de los cationes Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y de los aniones Cl^- y SO_4^{2-} , además de los bicarbonatos [Royuela, 1993]. La presencia de sales en el suelo favorece la conducción electrónica a través del mismo y, por lo tanto, la corrosión electroquímica de los metales [Romanoff, 1957; Uhlig, 1979].

De forma genérica, todos los objetos de bronce enterrados en el suelo presentan una capa de cuprita adyacente al sustrato metálico y sobre ella se superpone otra capa de malaquita, como consecuencia de la gran presencia de carbonatos en el medio [Scott, 2002]. Sin embargo, de los iones mencionados anteriormente son especialmente importantes por su efecto corrosivo, sobre todo en suelos que no desaguan bien, los cloruros, ya que incluso en concentraciones muy pequeñas pueden romper la pasividad del cobre y son los responsables de la llamada enfermedad o cáncer del bronce; y los sulfatos, debido a que son imprescindibles para que tenga lugar la corrosión bioquímica por la acción de bacterias reductoras, dando lugar a otros procesos electroquímicos y, por ende, a otros productos de corrosión, tales como atacamita o brochantita [Royuela, 1993]. La concentración salina depende de las condiciones climatológicas, ya que las regiones con alta pluviometría muestran baja concentración de sales solubles como resultado de la acción lixivante de la lluvia mientras que los suelos de zonas áridas suelen tener alta concentración en sales [Royuela, 1993].

A diferencia de lo que acontece con la corrosión atmosférica, la presencia de cloruros en el suelo da lugar al mineral nantokita (CuCl) como producto de corrosión tras su reacción con el cobre. Este producto de corrosión es el principal responsable de la llamada enfermedad del bronce [Scott, 1990]. El cloruro cuproso, en un medio oxidante, da lugar a la formación de trihidroxiclорuros de cobre mediante la siguiente reacción de hidrólisis y de oxidación favorecida termodinámicamente ($\Delta H = -360,9$ kcal/mol):

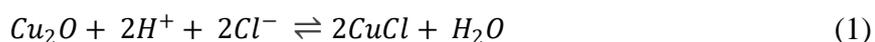


Se trata, por tanto, de una reacción cíclica ya que además de producirse compuestos de tipo trihidroxiclорuros también se generan iones cloruros que pueden dar lugar a la formación de más nantokita. La primera fase en formarse es la botalaquita, que recristaliza rápidamente para dar lugar a atacamita y paratacamita. En lo que respecta a estas dos formas isómeras, la obtención de atacamita está favorecida si en la disolución hay una gran proporción del complejo CuCl^+ , mientras que la formación de paratacamita prevalece si hay mayor cantidad de los complejos CuCl_2 , CuCl_3^- y CuCl_4^{2-} [Scott, 1990].

III.2.4. Corrosión en medio subacuático

El medio marino es un entorno altamente complejo consistente en una disolución acuosa constituida por sales minerales (principalmente cloruros y sulfatos de sodio, magnesio, calcio y potasio), gases disueltos (especialmente oxígeno y dióxido de carbono procedentes de las reacciones fotosintéticas), materia orgánica en suspensión, sedimentos y micro- y macroorganismos [Scott, 2002; Angelini y Grassini, 2013]. El intervalo de pH del medio marino se encuentra entre 6,2 y 9,2, habitualmente entre 7,5 y 8,4 [Scott, 2002], mientras que la concentración del oxígeno disuelto está sujeta a diferentes parámetros que condicionan la capacidad de intercambio con la atmósfera, como la temperatura o la actividad biológica, por lo que varía de una zona geográfica a otra y, dentro de una zona geográfica concreta, varía con el cambio estacional y disminuye con la profundidad, por lo que teóricamente los artefactos enterrados a mayor profundidad deberían estar menos corroídos [Angelini y Grassini, 2013].

Debido a la gran concentración de iones cloruros en el agua de mar, uno de los primeros procesos que se esperan en la corrosión electroquímica de objetos de cobre y de aleaciones de cobre, tras la formación de la primera capa de cuprita, es la formación del producto inestable CuCl (nantokita), responsable de la enfermedad del bronce [Angelini y Grassini, 2013]. Sin embargo, esta reacción requiere un pH inferior a 5,30, por lo que únicamente tiene lugar en entornos muy específicos bajo condiciones locales muy concretas en las que un nivel de pH suficientemente bajo pueda favorecer la formación de este compuesto [MacLeod, 1987] mediante la siguiente reacción:



Uno de los aspectos más importantes en la corrosión metálica en entornos marinos es la actividad microbiana. En medios naturales las bacterias se adhieren a los sólidos, incluidos los metales, colonizando la superficie y originando un *biofilm*, caracterizado por tener características muy diferentes al entorno, como el pH y el oxígeno disuelto [Scott, 2002]. El grupo más importante de microorganismos en la corrosión biológica de objetos de cobre y bronce es el de las bacterias reductoras del azufre, ya que promueven la formación de sulfuro cúprico y cuproso (CuS, covelita, y Cu₂S, calcosina, respectivamente) en la superficie [Angelini y Grassini, 2013]. La reacción que se produce por la acción de las bacterias es, esencialmente, la siguiente [Scott, 2002]:



Las bacterias utilizan el oxígeno para la actividad enzimática oxidativa, y uno de los productos finales en el agua de mar o sedimentos marinos es el sulfuro de hidrógeno, el cual puede formar complejos insolubles con elementos traza presentes en los sedimentos con déficit de oxígeno. El sulfuro de hidrógeno se obtiene mediante la reacción:



La eliminación del hidrógeno de las áreas catódicas da como resultado una depolarización del cátodo, lo cual permite que se produzcan reacciones de corrosión en ausencia de oxígeno. La liberación de sulfuro de hidrógeno acelera la corrosión de aleaciones de cobre por la sustitución de capas más protectoras [Scott, 2002].

Estas bacterias reductoras del azufre pueden coexistir con microorganismos aerobios que podrían agotar el oxígeno local, dirigiendo la biocapa hacia potenciales más electronegativos y proporcionando condiciones idóneas para el crecimiento de las bacterias reductoras de sulfatos. Esto conlleva al incremento de los niveles de sulfuro y a una acidificación del medio [McNeil y Little, 1992]. En los entornos anaeróbicos generalmente predominan los sulfuros de cobre de menor estado de oxidación (Cu_2S), pero si se eliminan la biocapa, el sulfuro cuproso se oxida dando lugar a una capa de CuS [Angelini y Grassini, 2013].

Además de los cloruros y del azufre, otro agente importante en la formación de la pátina en el medio marino es el vanadio. La presencia de este metal, en estado de oxidación +3, en el medio es debida a su papel relevante en numerosos microorganismos marinos habituales. Los microorganismos colonizadores son capaces de acumular altos niveles de vanadio, llegando a niveles de un millón de veces más que en el entorno vecino. Tras la muerte de los microorganismos el vanadio pasa a formar parte de los sedimentos que pueden interactuar localmente con los productos de corrosión del bronce y participar en la formación de la pátina [Angelini y Grassini, 2013].

III.2.5. Productos de corrosión de cobre

En la Tabla III.2.5.1 se recogen los principales productos de corrosión de cobre explicitando su fórmula química, estructura cristalina y color [Scott, 2002].

Tabla III.2.5.1. Principales minerales de cobre.

NOMBRE	FÓRMULA	SISTEMA CRISTALINO	COLOR
Cuprita	Cu_2O	Cúbico	Rojo
Tenorita	CuO	Monoclínico	Gris-negro
Spertiniita	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	Amorfo	Azul-verde
Malaquita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Monoclínico	Verde claro
Azurita	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Monoclínico	Azul vítreo

III. INTRODUCCIÓN
III.2. Corrosión de cobre y bronce

Georgita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Monoclínico	Verde claro
Calconatronita	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico	Azul verdoso
Rosaíta	$(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	Monoclínico	Verde azulado
Auricalcita	$(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$	Ortorrómbico	Verde perlado
Nantokita	CuCl	Cúbico	Verde claro
Atacamita	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Ortorrómbico	Verde vítreo
Paratacamita	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Romboedro	Verde claro
Clinoatacamita	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Monoclínico	Verde claro
Botalaquita	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Monoclínico	Verde azulado
Calcantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Triclínico	Azul intenso
Brochantita	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	Monoclínico	Verde vítreo
Antlerita	$\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$	Ortorrómbico	Verde vítreo
Posnjakita	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Monoclínico	Verde vítreo
Bonatita	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico	Azul pálido
Strandbergita	$\text{Cu}_{2,5}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico	Verde pálido
Langita	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico	Azul verdoso
Schulenbergita	$(\text{Cu}, \text{Zn})_7(\text{SO}_4, \text{CO}_3)_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Romboedro	Azul verdoso
Caledonita	$\text{Cu}_2\text{Pb}_5(\text{SO}_4)_3\text{CO}_3(\text{OH})_6$	Ortorrómbico	Verde azulado
Beaverita	$\text{Pb}(\text{FeCuAl})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Romboedro	Azul-verde
Spangolita	$\text{Cu}_6\text{Al}(\text{SO}_4)\text{Cl}(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal	Verde azulado
Guildita	$\text{CuFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico	Amarillo-marrón
Devillina	$\text{CaCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico	Verde perlado
Anilita	Cu_7S_4	Ortorrómbico	Gris azulado
Calcocita	Cu_2S	Hexagonal	Gris negruzco
Covelita	CuS	Hexagonal	Azul
Libetenita	$\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$	Ortorrómbico	Verde oliva
Cornetita	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_3$	Ortorrómbico	Azul verdoso

Sampleíta	$\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Ortorrómbico	Azul
Zapatalita	$\text{Cu}_3\text{Al}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_9\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Tetragonal	Azul claro
Gerardita	$\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$	Ortorrómbico	Verde
Crisocola	$(\text{Cu},\text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\cdot \text{H}_2\text{O}$	Ortorrómbico	Verde

III.2.5.1. Cuprita

La cuprita (óxido de cobre (I), Cu_2O) cristaliza en el sistema cúbico y presenta una dureza comprendida entre 3,5 y 4 en la escala de Mohs. Aunque normalmente es roja, su coloración puede ir desde el marrón oscuro al amarillo dependiendo de las impurezas y el tamaño de partículas. Una de las características de la cuprita es que a menudo retiene información pseudomórfica del sustrato metálico [Scott, 2002].

La capa cuprita es la primera capa de corrosión que se forma sobre la superficie del bronce por la interacción de ésta con el oxígeno del medio. En el transcurso del proceso de corrosión, los átomos de oxígeno migran hacia el interior mientras que los iones de cobre migran hacia el exterior, lo que facilita el crecimiento de diferentes capas de cuprita [Scott, 2002]. Sin embargo, la cuprita también puede originarse en el proceso de obtención del bronce debido a la absorción del oxígeno del aire por el cobre fundido. Una vez que el cobre se enfría y solidifica, el óxido cuproso precipita en forma de cuprita [Scott, 2002].

Generalmente, la capa de cuprita contiene menos cantidad de cobre que la estequiométrica, de manera que hay pequeñas vacantes en la red cristalina, aunque la neutralidad eléctrica se mantiene gracias a la presencia de iones de Cu^{2+} en la estructura. Además, la estructura de la cuprita también es deficiente en electrones, lo que le confiere la propiedad de semiconductor de tipo p. La conducción electrónica tiene lugar, por tanto, por la transferencia de un electrón del ion Cu^+ al ion Cu^{2+} , por migración de los huecos positivos, y por la migración de los sitios vacantes en la red cristalina. En los procesos de corrosión los agentes corrosivos (Cl^- , O_2^-) son transportados a través del metal mientras que los iones Cu^+ pueden salir afuera [Chase, 1991; Scott, 2002].

III.2.5.2. Tenorita

La tenorita (óxido de cobre (II), CuO) cristaliza en el sistema monoclinico y presenta una dureza de 3,5 en la escala de Mohs y un color grisáceo. La tenorita se forma por la oxidación termodinámicamente favorecida de la cuprita. En la Figura III.2.5.2.1 se puede ver el diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema cobre-agua. En presencia de una atmósfera de aire absolutamente puro, y para condiciones de potencial electroquímico en torno a +0,8 V y de pH entre 6 y 8, la forma estable del cobre es la tenorita (CuO) [Pourbaix, 1977]. Sin embargo, este proceso no está cinéticamente favorecido y la formación de tenorita se produce lentamente o en condiciones específicas, como por ejemplo altas temperaturas o a valores de pH elevados [Scott, 2002].

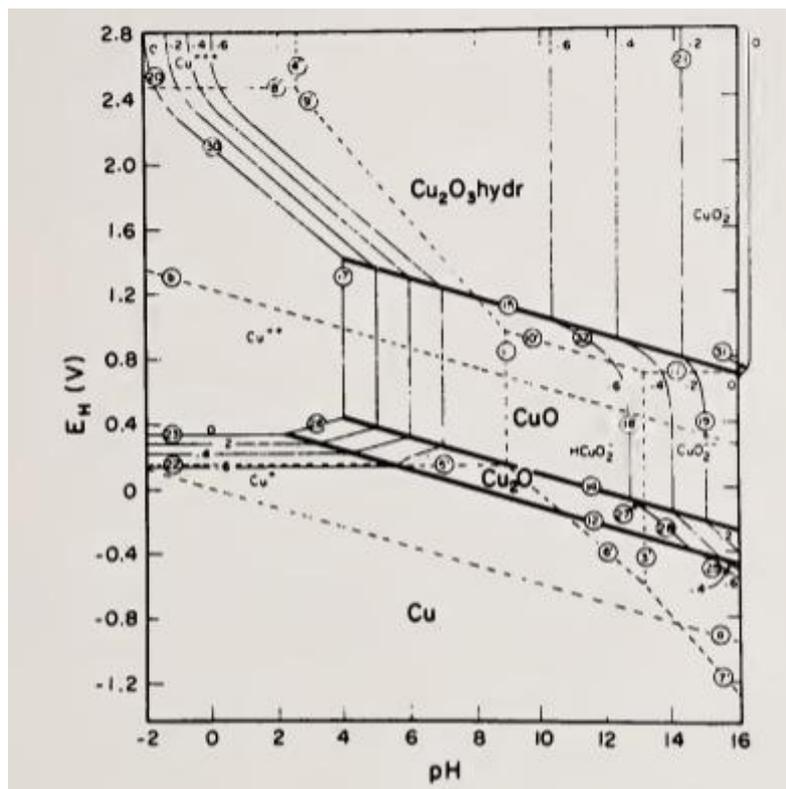


Figura III.2.5.2.1. Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-H₂O a 25 °C [Pourbaix, 1977].

La tenorita también puede originarse por la alteración de otros compuestos, como la azurita o la malaquita. Este proceso está favorecido por la presencia en el

entorno de calcita y óxido de calcio, que dotan al medio de mayor basicidad [Scott, 2002].

III.2.5.3. Malaquita

La malaquita (carbonato básico de cobre, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) es el carbonato de cobre que con mayor frecuencia se obtiene tras los procesos de corrosión del cobre [Evans, 1981]. La malaquita cristaliza en el sistema monoclinico, tiene una dureza de 3,5-4,0 en la escala de Mohs y destaca por su color verde más o menos intenso [Scott, 2002].

La malaquita aparece como producto de corrosión minoritario en los objetos de bronce expuestos a la atmósfera, pero tiene mayor relevancia en los objetos enterrados. En estos objetos es frecuente encontrar una capa de malaquita formada uniformemente sobre una primera capa de cuprita [Scott, 2002].

En la Figura III.2.5.3.1 está representado el diagrama de equilibrio de Pourbaix para un sistema cobre-agua en una atmósfera que contiene 40 ppm de dióxido de carbono. Como se puede apreciar, en presencia de CO_2 en la atmósfera, estaría favorecida la formación de una patina de malaquita junto a otra de tenorita sobre la superficie del cobre o aleación de cobre, siendo la malaquita la forma más estable a valores de pH inferiores a 8 [Pourbaix, 1977].

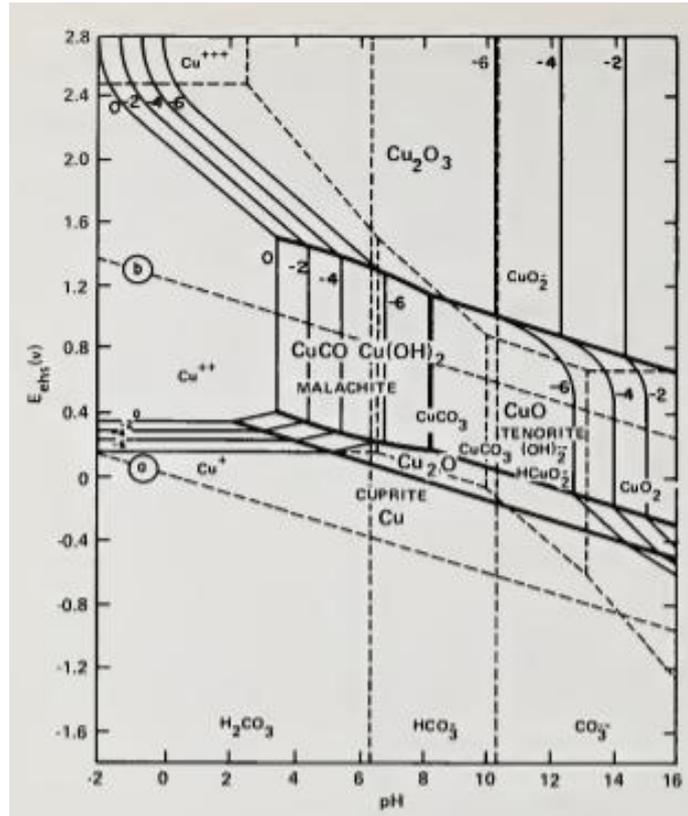


Figura III.2.5.3.1. Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-CO₂-H₂O a 25 °C, con una concentración de CO₂ de 44 ppm [Pourbaix, 1977].

Como se puede observar, en esas condiciones el único carbonato de cobre estable es la malaquita. La azurita no aparece hasta que la concentración de CO₂ en el medio no es mucho más elevada (del orden de 4400 ppm, Figura III.2.5.3.2). En ese sistema la malaquita continúa siendo la fase más estable en medios ligeramente básicos.

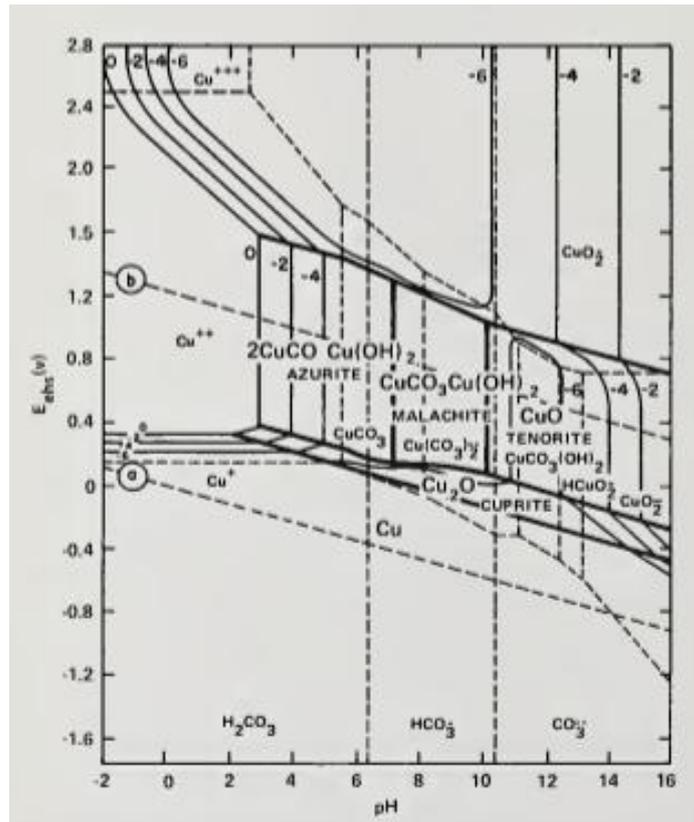
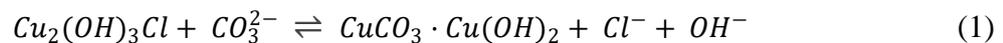


Figura III.2.5.3.2. Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-CO₂-H₂O a 25 °C, con una concentración de CO₂ de 4400 ppm [Pourbaix, 1977].

La malaquita también puede tener lugar en medios marinos, donde su reacción de precipitación está en competencia con la de los trihidroxicloruros de cobre (Scott, 2002):



III.2.5.4. Trihidroxicloruros de cobre

La atacamita (Cu(OH)₃Cl) es el isómero más común del trihidroxicloruro de cobre, siendo los otros la paratacamita, la clinoatacamita y la botalaquita. Los cristales de atacamita son ortorrómbicos, su color se encuentra entre el verde esmeralda y el verde negruzco y presentan una dureza comprendida entre 3,0 y 3,5 en la escala de Mohs [Scott, 2002]. La paratacamita suele presentarse como una capa de corrosión secundaria de color verde claro sobre la superficie de la pátina metálica. La paratacamita cristaliza en el sistema romboédrico y tiene una dureza de 3,0 en la escala

de Mohs. Históricamente este mineral se confundió con su forma isomórfica monoclinica nombrada como clinoatacamita. Esto se debe a que presentan difractogramas muy similares, así como la misma coloración y dureza [Scott, 2002]. Por su parte, la botalaquita es la forma menos estable de los trihidroxiclорuros de cobre [Scott, 2002].

Los diagramas de Pourbaix correspondientes al sistema Cu-Cl-H₂O para diferentes concentraciones de cloruros indican que en condiciones de acidez la forma más estable del cobre es de tipo trihidroxiclорuro (Figuras III.2.5.4.1 y III.2.5.4.2). Como se puede observar en ambos diagramas, cuando la concentración de cloruros es mayor en el ambiente, mayor es el intervalo de pH al cual son estables los minerales del grupo de la atacamita. En ausencia de oxígeno, sin embargo, la fase más estable a pH ácido es la nantokita (CuCl) [Pourbaix, 1977].

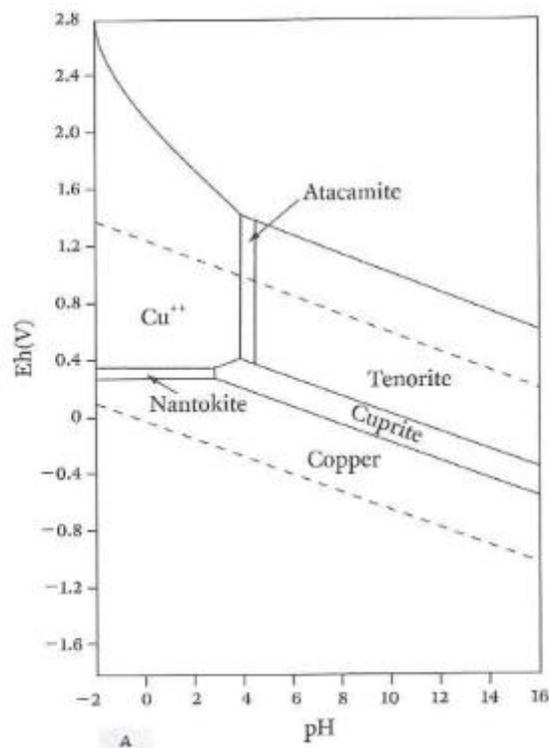


Figura III.2.5.4.1. Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-Cl-H₂O a 25 °C, con una concentración de Cl⁻ de 35 ppm [Scott, 2002].

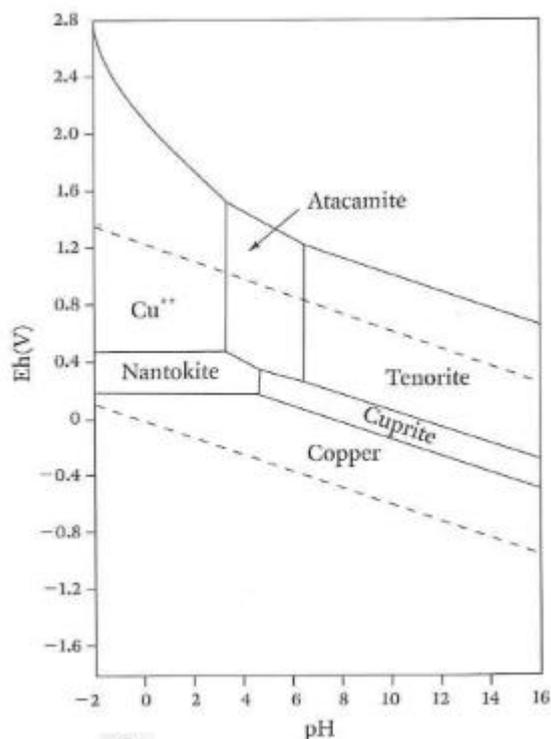


Figura III.2.5.4.2. Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-Cl-H₂O a 25 °C, con una concentración de Cl⁻ de 3550 ppm [Scott, 2002].

III.2.5.5. Brochantita

La brochantita (sulfato básico de cobre (II), $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$) es el producto de corrosión más estable y habitual en las aleaciones de cobre expuestas a la atmósfera. Este producto de corrosión es de color verde vítreo, pertenece al sistema monoclinico y presenta valores de dureza comprendidos entre 2,5 y 4,0 en la escala de Mohs [Scott, 2002]. La brochantita, al igual que otros sulfatos básicos de cobre como la antlerita ($\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$), suele formarse en atmósferas que contienen dióxido de azufre. Los diagramas de equilibrio de Pourbaix de los sistemas Cu-SO₃-H₂O muestran que las pátinas formadas sobre una superficie de cobre expuesta a una atmósfera contaminada con SO₂ pueden estar constituidas principalmente por tenorita o por brochantita dependiendo de la concentración de SO₂ presente [Pourbaix, 1977]. En la Figura III.2.5.1 está representado el diagrama de equilibrio de potencial electroquímico frente a pH para el sistema Cu-SO₃-H₂O cuando la concentración de SO₂ es de 46 ppm. Como se puede observar, en estas condiciones la tenorita únicamente sería estable a valores de pH superiores a 7, mientras que los sulfatos básicos de cobre serían los productos de

III. INTRODUCCIÓN
 III.2. Corrosión de cobre y bronce

corrosión mayoritarios en el resto de condiciones, siendo la brochantita el mineral más estable mientras que la antlerita únicamente se produciría en condiciones muy concretas de acidez [Scott, 2002].

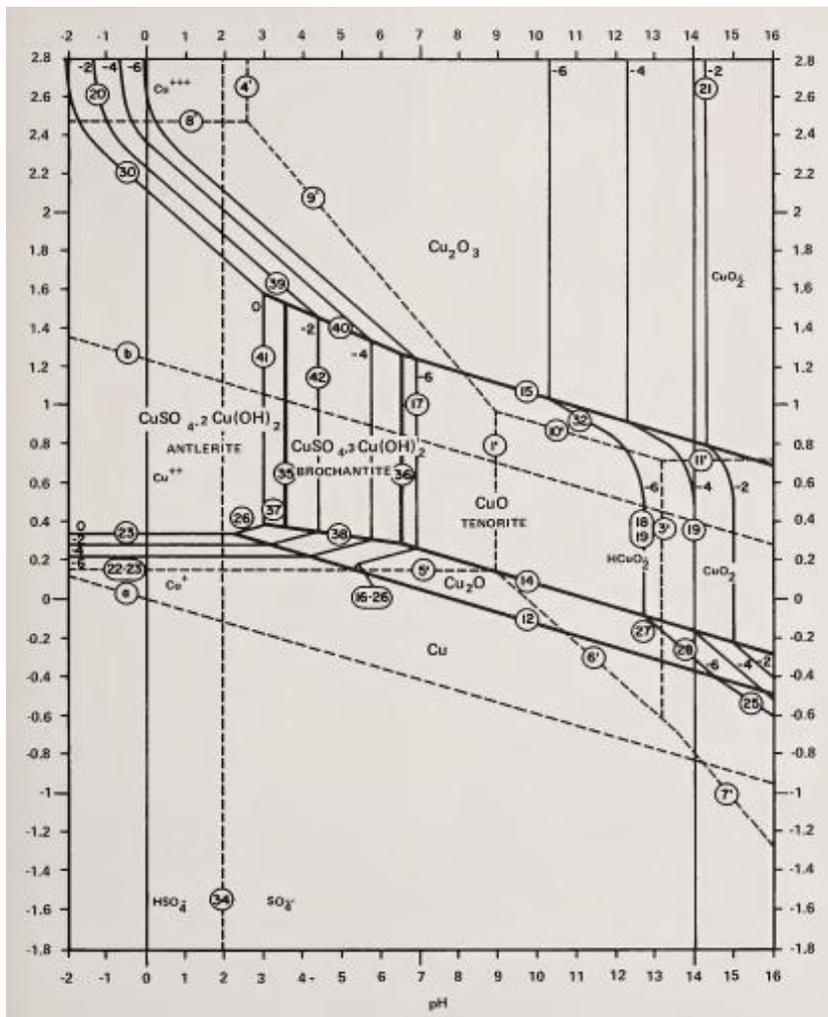


Figura III.2.5.1. Diagrama de Pourbaix del sistema ternario Cu-SO₃-H₂O a 25 °C para una concentración de SO₃ de 46 ppm [Pourbaix, 1977].

III.3. DIAGNÓSTICO CONSERVATIVO

III.3.1. Técnicas de análisis aplicadas a la conservación del patrimonio y a la arqueometría

La química analítica juega un papel esencial en la determinación del estado de conservación de un objeto arqueológico o de una obra de arte, así como en las causas y los mecanismos de su deterioro. El daño del objeto puede presentarse mediante cambios en su morfología o composición, la formación de productos de corrosión, la pérdida de materiales por diferentes procesos, como por ejemplo la lixiviación, etc. A la hora de abordar el diagnóstico, es preciso tener en cuenta las posibles causas de las alteraciones, ya que éstas pueden tener su origen en la acción del entorno mediante procesos químicos, mecánicos o biológicos; en incompatibilidades entre los diferentes materiales que puedan formar parte del objeto; e incluso en efecto generado por una restauración previa. Conocer los procesos que dan lugar a las alteraciones en las propiedades de los objetos arqueológicos y artísticos es fundamental para acometer una adecuada conservación así como una eventual restauración [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009].

Los métodos analíticos aplicados a la conservación del patrimonio y a la arqueometría pueden clasificarse en cuatro grupos principales, en función de la información que proporcionan, que puede ser relativa a la morfología, a la composición química, a la estructura cristalina o molecular y a la composición y estructura de superficies y microdominios [Doménech-Carbó y Osete-Cortina, 2016; Neff, Reguer y Dillmann, 2013].

Las técnicas instrumentales deben cumplir dos requisitos principales: una alta sensibilidad que permita obtener una respuesta analítica a partir de muestras muy pequeñas, generalmente de escala microscópica e incluso nanoscópica; y una gran especificidad, puesto que habitualmente los analitos se encuentran inmersos en mezclas complejas que forman parte de los materiales componentes de las obras de arte u objetos arqueológicos [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009]. Además, también es deseable que dichas técnicas cumplan los siguientes requisitos: ser una técnica no invasiva, es decir, que se preserve la integridad del objeto; ser una técnica no destructiva, es decir, que el fragmento de la muestra sea recuperable después del análisis; robustez; que el método sea válido para objetos de formas, tamaños y

composiciones diferentes con una toma de muestra mínima; que la técnica proporcione información composicional tanto del promedio de la muestra como de áreas locales; que sea multielemental, permitiendo la obtención de información de múltiples elementos presentes en una muestra con una única medida; y que sea de fácil adquisición y bajo coste [Lahanier, 1991; Janssens *et al.*, 2000].

III.3.2. Toma y preparación de muestras

La elección de la técnica de análisis determina en gran parte la estrategia de toma de muestra y especialmente la preparación de la misma [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009]. La toma de muestra es el primer paso importante del protocolo analítico ya que define el tipo de análisis que se va a llevar a cabo en función de la información que se precise obtener. Por ejemplo, la estrategia de muestreo será diferente si únicamente se quiere estudiar un objeto, una serie de objetos similares expuestos en un mismo entorno o una serie de objetos similares expuestos en entornos diferentes [Neff, Reguer y Dillmann, 2013].

En el análisis de obras artísticas y arqueológicas es preciso reseñar que los objetos de estudio son piezas únicas e irremplazables, por lo cual el número de muestras está restringido. Esta limitación supone una pérdida en la confianza en los resultados ya que los procesos de degradación no se desarrollan de manera homogénea a lo largo de la superficie del objeto de estudio [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009].

Una situación muy parecida ocurre respecto al tamaño de muestra que puede ser tomado. En este caso, con el propósito de garantizar un nivel de confianza aceptable, se establece que el tamaño de la muestra debe cubrir el grado de heterogeneidad del objeto [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009; Doménech-Carbó y Osete-Cortina, 2016].

En lo que se refiere a las estrategias de muestreo, éstas también dependen de la información analítica que se pretenda obtener. De este modo, si únicamente se quiere identificar una alteración concreta se tomarán muestras seleccionadas, mientras que si se desea hacer un promedio para obtener una información representativa del objeto, se pueden tomar muestras de forma aleatoria o bien de forma ordenada guardando intervalos regulares entre los puntos de toma de muestra. En algunos casos, la toma de

muestras está limitada a algunas zonas por razones estéticas [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009].

Generalmente, el método de muestreo consiste en la escisión mecánica de muestras en la escala microscópica o nanoscópica, dependiendo del instrumento utilizado. A veces la toma de muestra simplemente consiste en la transferencia por abrasión de pequeños granos de muestra sobre una barra o disco de un material que no interfiere en la técnica de análisis [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009]. En lo que respecta a objetos metálicos, la mayoría de las veces el sustrato metálico debe ser preservado y únicamente pueden tomarse pequeñas cantidades de muestras de las capas de corrosión [Neff, Reguer y Dillmann, 2013].

El paso previo al análisis en el protocolo analítico es la preparación de la muestra. Entre los métodos de preparación de muestras se distinguen la pulverización o molienda, la disolución, el fundido y el embutido en resina para la preparación de cortes estratigráficos. La disolución es necesaria para análisis cromatográficos, como por ejemplo la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), o espectroscópicos, como por ejemplo la espectrofotometría UV-Visible o la espectroscopia de absorción atómica, siendo necesario en algunas ocasiones un ataque en medio ácido o básico sobre la muestra. Una segunda etapa en la que la muestra disuelta es sometida a procesos de reacción específicos tales como hidrólisis y subsiguiente derivatización, metanólisis, etc., es necesaria en la cromatografía de gases mientras que la fusión se utiliza para el análisis de cerámicas y vidrios por fluorescencia de rayos-X (XRF) [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009].

La molienda es un método de preparación empleado en la mayoría de las técnicas, desde la difracción de rayos-X (XRD), a la espectroscopia ATR-FTIR o el análisis termogravimétrico (TG) [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009]. Este método de preparación es el más habitual para muestras metálicas, aunque en ocasiones la simple metodología de toma de muestra permite obtener muestras ya pulverizadas. Por otra parte, cuando es necesario determinar la distribución de diferentes fases en una capa de corrosión es útil englobar la muestra en una resina polimérica, obteniéndose al solidificar ésta y tras una etapa de pulido mediante discos abrasivos de carburo de silicio de grado comprendido entre 180 y 4000, la muestra preparada para ser observada en su sección transversal. En ocasiones, en la fase final de

pulido, se aplica una pasta de diamante o una solución de aluminio [Neff, Reguer y Dillmann, 2013].

III.3.3. Técnicas de caracterización morfológica, textural y de distribución estratigráfica de muestras metálicas

El primer paso en el diagnóstico del estado de degradación de un objeto metálico consiste en examinar su superficie. Antes incluso de la toma de muestra es posible observar visualmente la presencia de capas de corrosión, su expansión a lo largo de la superficie del objeto e incluso la posible pérdida del sustrato metálico. A veces, si las dimensiones del objeto lo permiten, se puede llevar a cabo, a continuación, un análisis radiográfico. Esta técnica proporciona información sobre la presencia del metal que aún permanece inalterado en el objeto [Scott, 2013].

III.3.3.1. Microscopia óptica

La mayoría de los métodos instrumentales que proporcionan información morfológica, estructural y estratigráfica están basados en técnicas microscópicas [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009]. Mediante la microscopía óptica se consigue una información preliminar sobre la distribución de las diferentes fases presentes en una muestra. En las muestras metálicas esta técnica resulta de especial utilidad cuando los productos de corrosión presentan variaciones tonales entre ellos [Neff, Reguer y Dillmann, 2013]. Se pueden distinguir diferentes tipos de microscopios ópticos estereoscópicos, así como configuraciones ópticas. El microscopio óptico (MO) de baja magnificación (5x-80x) opera con luz especular reflejada mientras que el equivalente de alta magnificación (100x-400x) opera con luz especular coaxial. Por otra parte, los microscopios petrográficos se caracterizan porque funcionan con luz polarizada, como es el caso de las configuraciones XPL (luz polarizada cruzada) y del PPL (luz polarizada plana) [Doménech-Carbó y Osete-Cortina, 2016].

Sin embargo, el examen de la microestructura de los metales no puede llevarse a cabo sobre las capas de corrosión y ha de hacerse mediante métodos metalográficos. Esto conlleva la extracción de una muestra por abrasión, su posterior embebido en una

resina y un proceso final de pulido. La observación de la microestructura se lleva a cabo mediante microscopía óptica con luz polarizada reflejada [Scott, 1991]. Un aspecto muy útil que permite la metalografía es la medida del tamaño de grano del material o del espacio interdendrítico. El tamaño de grano se calcula mediante comparación con patrones de referencia o mediante el método circular de Hilliard. El examen de muestras pulidas, sin embargo, no proporciona ciertos detalles de la estructura. Por ello se recurre a una estrategia basada en un ataque químico mediante inmersión, dando lugar al revelado de estructuras y defectos. Para las aleaciones de cobre los reactivos más empleados son una disolución acuosa de cloruro férrico, una disolución acuosa de persulfato amónico, una disolución alcohólica de cloruro férrico, una disolución saturada de óxido de cromo (VI) y ferrocianuro potásico. Todos ellos proporcionan un mayor contraste en los límites de grano [Scott, 1991; Scott, 2013].

III.3.3.2. Microscopia electrónica

Dentro de las técnicas de microscopía electrónica más empleadas en el estudio de muestras metálicas se encuentran la microscopia electrónica de barrido (SEM) y la microscopia electrónica de transmisión (TEM). La microscopia electrónica de barrido ha sido extensamente utilizada para la caracterización de objetos artísticos y arqueológicos, especialmente en combinación con el microanálisis de rayos-X por dispersión de energías (EDX), permitiendo la identificación de los elementos presentes en los materiales y de su distribución en diferentes capas [Schreiner, Melcher, Uhlir, 2007]. Esta técnica ha demostrado ser de utilidad para la caracterización de todo tipo de materiales empleados en obras de arte, entre los cuales se encuentran los metales y las aleaciones [Vasiliev, Kovalchuk y Yatsishina, 2016] y, entre ellos, el bronce arqueológico [Giumlia-Mair *et al.*, 2000; Quaranta *et al.*, 2014] principalmente por su gran resolución, que alcanza valores por debajo del micrómetro cuando el equipo incorpora un cañón de emisión de campo (FE-SEM).

La técnica se fundamenta en el bombardeo de un haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Del resultado de esta interacción se generan electrones secundarios de los átomos de la muestra, se retrodispersan los electrones primarios fruto de la interacción con los núcleos atómicos y se emiten rayos-X. Por lo tanto, el equipo posee tres detectores. Gracias al detector de electrones secundarios se genera una

imagen topográfica de la muestra con gran resolución y una alta profundidad de campo, permitiendo identificar capas de corrosión y, a veces, incluso la presencia de cristales característicos a través de su morfología. Sin embargo, no es frecuente la identificación inequívoca de cristales asociados a un producto de corrosión concreto. Por su parte, el detector de electrones retrodispersados también genera una imagen con la particularidad de presentar una escala de grises en función de la relación entre el número atómico y la masa, siendo más claros los elementos más pesados. Además de la caracterización topográfica, la mencionada combinación de la técnica con la espectroscopia EDX añade información composicional de la muestra en la respuesta analítica [Doménech-Carbó y Osete-Cortina, 2016; Neff, Reguer y Dillmann, 2013].

III.3.4. Análisis composicional de metales y aleaciones

Como ya se mencionó previamente, el microanálisis de rayos-X por espectroscopia de dispersión de energías complementa la respuesta analítica obtenida mediante microscopia electrónica de barrido. En estos casos el microscopio electrónico incorpora un detector adicional de rayos-X. La técnica se fundamenta en la emisión de rayos-X fluorescentes como consecuencia de la interacción entre los electrones de la fuente acelerados con electrones presentes en los orbitales internos (K o L) de los átomos de la muestra. Cuando uno de esos electrones es expulsado genera una vacante que pasa a ser ocupada por uno de los electrones de las capas más externas (N , M o L para la transición $L \rightarrow K$), con la consecuente emisión de energía en forma de fotón. Estas energías son características de cada elemento mientras que las intensidades de las líneas de emisión son proporcionales al número de átomos emitidos.

Mediante esta técnica es posible la determinación tanto de la composición elemental de granos individuales como la composición elemental promedio de un área escogida con un alto grado de confianza. La cuantificación se lleva a cabo aplicando un factor de corrección matemático basado en los efectos del número atómico, absorción y fluorescencia para cada elemento con objeto de eliminar el efecto matriz [Doménech-Carbó y Osete-Cortina, 2016]. Este método es válido para identificar todos los elementos de la tabla periódica salvo el hidrógeno y el helio [Mantler y Shreiner, 2000], aunque los elementos de número atómico inferior a 12 presentan ciertas complicaciones

en su detección [Doménech-Carbó y Osete-Cortina, 2016; Mantler y Shreiner, 2000; Neff, Reguer y Dillmann, 2013].

Las técnicas de espectrometría de rayos-X incluyen varios métodos de análisis elemental que se clasifican en función del origen de la radiación que da lugar al proceso de fluorescencia. Así, la espectrometría de fluorescencia de rayos-X (XRF) utiliza tubos de rayos-X como fuente de radiación mientras que la XRF-SR (fluorescencia de rayos-X inducida por radiación de sincrotrón) emplea un sincrotrón. Por su parte, la espectrometría de emisión de rayos-X inducida por protones (PIXE) emplea protones como partículas aceleradas.

Una técnica similar a las técnicas de espectrometría de rayos-X es la espectrometría de emisión de rayos gamma inducida por protones (PIGE) que da lugar a una emisión fluorescente de rayos- γ [Mantler y Shreiner, 2000]. Todas ellas son técnicas no destructivas, en algunos casos también no invasivas, que han sido extensamente aplicadas en la caracterización composicional de aleaciones metálicas [Janssens *et al.*, 2000; Mantler y Shreiner, 2000; Gigante y Cesareo, 1998].

III.3.5. Caracterización estructural de metales y aleaciones

III.3.5.1. Difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X es la técnica más utilizada para la identificación de fases cristalinas en un material. El fenómeno de difracción tiene lugar cuando un haz de rayos-X primario de una determinada longitud de onda λ interacciona con una sustancia cristalina, produciéndose, en consecuencia, una dispersión en su trayectoria que da lugar a un haz difractado. De acuerdo a la ley de Bragg, la longitud de onda está directamente relacionada con el ángulo de incidencia θ y con el espaciado interplanar de la red cristalina d_{hkl} :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (1)$$

Generalmente, λ es un parámetro fijado por la fuente de rayos-X del difractómetro, por lo que cada familia de planos, definida por su espaciado d , y el ángulo de incidencia θ dan lugar a un pico de difracción cuya posición e intensidad está determinado por la estructura del cristal. En la práctica, mediante variaciones en el

ángulo de difracción, (2θ) , se obtiene un registro de intensidades en función del ángulo 2θ , llamado difractograma, que es característico de la fase mineral. La posición (2θ) está determinada por la red cristalina mientras que la intensidad es determinada por la disposición de los átomos en la celda unidad [Doménech-Carbó y Osete-Cortina, 2016].

III.3.5.2. Técnicas espectroscópicas

Las espectroscopias infrarroja y Raman son técnicas instrumentales ampliamente utilizadas en los campos de la arqueometría y la conservación del patrimonio debido a que proporcionan respuestas analíticas tanto para materiales orgánicos como inorgánicos requiriendo una mínima cantidad de muestra [Doménech-Carbó y Osete-Cortina, 2016].

El fundamento físico de la espectroscopia infrarroja se basa en que la energía absorbida por un grupo de átomos enlazados tras la incidencia de radiación infrarroja es utilizada para ejecutar una transición desde un estado fundamental vibracional a un estado excitado. Las frecuencias vibracionales, por lo tanto, son características de un determinado estado fundamental de un determinado grupo de átomos o grupo funcional. Esto conduce a que un grupo funcional en un determinado compuesto presentará un patrón de respuesta determinado, es decir, las mismas bandas vibracionales y en la misma posición [Derrick, Stulik y Landry, 1999; Coates, 2000].

Los tres parámetros esenciales que presenta un espectro de infrarrojos son la frecuencia, la forma y la intensidad para cada banda de absorción. La frecuencia es indicativa de un determinado grupo funcional, aunque hay que tener en cuenta la influencia que tienen los átomos próximos al grupo funcional, por lo que, dependiendo de la composición del compuesto esta frecuencia puede desplazarse. La forma de la banda está relacionada con la funcionalidad del grupo y con su pureza de modo que, por ejemplo, la asimetría en las bandas es característica de mezclas. La intensidad de las bandas está relacionada con la abundancia relativa de un grupo funcional específico presente en la molécula [Derrick, Stulik y Landry, 1999].

Mediante la instrumentación habitual, el haz de radiación incidente es modulado con un interferómetro, por lo que la señal de infrarrojos es detectada como un interferograma. Mediante el algoritmo matemático de la transformada de Fourier, dicha

señal es transformada en un espectro, de ahí que la técnica reciba el nombre de espectroscopia FTIR [Derrick, Stulik y Landry, 1999].

Por su parte, la espectroscopia Raman tiene lugar como resultado de interacciones inelásticas entre la radiación y la molécula. Sin embargo, la energía del fotón incidente no se corresponde con ninguna transición de energía ya que la energía del fotón no es absorbida en el sentido estricto debido al carácter inelástico de la interacción entre el fotón y la molécula. Lo que ocurre es que la radiación perturba la molécula abriendo la posibilidad a transiciones espectroscópicas diferentes. El espectro Raman consiste en un patrón de bandas que son características de la molécula involucrada de modo que resulta especialmente útil para caracterizar la estructura y composición de un material. Debido a que únicamente son activas las transiciones en las cuales la polarizabilidad de la molécula cambia, esta técnica resulta complementaria a la espectroscopia infrarroja [Doménech-Carbó y Osete-Cortina, 2016].

En el campo de la corrosión, las espectroscopias Raman y FT-IR resultan muy adecuadas por su capacidad para dar lugar a espectros de moléculas con alta resolución. Además, estas técnicas permiten la investigación de los objetos de arte directamente, sin tratamiento de muestra y sin necesidad de hacer estratigrafías [Vandenabeele, Edwards y Moens, 2006]. Los productos de corrosión de los metales pueden ser identificados mediante estas técnicas como así reflejan numerosos estudios [Frost *et al.*, 2002; Scott, 2000; Bouchard y Smith, 2003].

III.4. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EN ARQUEOMETRÍA, CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

III.4.1. Introducción

En los últimos años se han introducido las técnicas electroquímicas en los campos de la arqueometría, conservación y restauración de bienes culturales. Estas técnicas proporcionan información complementaria a las técnicas convencionales y son especialmente útiles en muestras con presencia de componentes electroactivos en las que es posible la identificación y cuantificación de especies, así como para discriminar estados de oxidación [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009].

En los métodos voltamperométricos convencionales la muestra está disuelta en un electrolito soporte inerte que debe ser desoxigenado. Los principales inconvenientes de esta metodología radican en que es necesaria una cantidad de muestra demasiado grande y, especialmente, en que dicha muestra debe ser tratada, ya sea por ataque químico o por extracción, lo cual conduce a una pérdida importante de información analítica tanto estructural como composicional [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009].

Sin embargo, el empleo de los métodos voltamperométricos para el diagnóstico conservativo ha ido creciendo en las últimas décadas gracias a la implantación de la voltamperometría de micropartículas inmovilizadas (VIMP), una metodología para el análisis de muestras en estado sólido desarrollada por F. Scholz y sus colaboradores en 1989 [Scholz, Nitschke y Henrion, 1989; Scholz *et al.*, 1989b; Scholz y Meyer, 1994]. Esta técnica está basada en la inmovilización de una cantidad de un sólido del orden de micro- o nanogramos sobre un electrodo inerte, típicamente de grafito impregnado con parafina, en contacto con un electrolito en el cual la muestra no es soluble. La transferencia por abrasión de micropartículas de una muestra sólida a la superficie del electrodo de trabajo aporta a la voltamperometría de micropartículas dos importantes ventajas. Por un lado, esta metodología asegura el contacto directo entre la partícula y el electrolito, minimizando la posibilidad de interferencias o contaminación de la muestra. Por otra parte, con una cantidad de muestra del orden de micro- nanogramos se obtiene información cualitativa y cuantitativa acerca del estado de oxidación, especiación y composición mineralógica de especies electroactivas en sustratos sólidos. Por este

motivo, la aplicación de la VIMP resulta de gran interés en una amplia variedad de campos de estudio, abarcando desde análisis de compuestos bioquímicos hasta el estudio de materiales tecnológicos.

Las características descritas previamente hacen de esta técnica una herramienta especialmente útil para el análisis de materiales arqueológicos y obras de arte debido a las restricciones de disponibilidad de muestra y al requerimiento de gran sensibilidad impuesto por la frecuente alta dilución de los compuestos de interés en el material en estudio. A todo ello hay que añadir la compleja distribución espacial, en muchas ocasiones en forma de estratificación en diferentes capas, así como la presencia de interferentes y efecto matriz que habitualmente exhiben las muestras extraídas de objetos artísticos y arqueológicos [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009].

III.4.2. Fundamentos de la voltamperometría de micropartículas inmovilizadas (VIMP)

La voltamperometría de micropartículas inmovilizadas (VIMP) se basa en el registro de una respuesta voltamperométrica tras la transferencia mecánica de un depósito sólido microparticulado sobre la superficie de un electrodo inerte en contacto con un electrolito y conduce específicamente a la obtención de información de la composición química y mineralógica del material sólido inmovilizado [Scholz, Nitschke y Henrion, 1989a; Scholz *et al.*, 1989b; Doménech-Carbó, 2013].

La modificación del electrodo de trabajo consiste normalmente en el recubrimiento parcial de su superficie con una serie de partículas, lo que da lugar a un sistema de tres fases en contacto entre sí que está conformado por la superficie del electrodo de trabajo directamente expuesta, las partículas que modifican el mencionado electrodo y el electrolito soporte empleado [Scholz *et al.*, 2014]. De acuerdo con el modelo de M. Lovrić y F. Scholz [Lovrić y Scholz, 1997; Lovrić y Scholz, 1999; Schröder *et al.*, 2000] el proceso electroquímico se inicia en la región de intersección de las tres fases y a continuación se expande a través de la partícula sólida. Este sistema trifásico se caracteriza por una transferencia electrónica entre el depósito de micropartículas y el electrodo de trabajo, acompañada de la transferencia iónica simultánea entre las micropartículas y la disolución para así mantenerse la

electroneutralidad de la fase de micropartículas. El proceso de reducción electroquímica requiere la entrada de cationes procedentes del electrolito en la red cristalina del sólido depositado sobre el electrodo mientras que el proceso de oxidación electroquímica conlleva la entrada de aniones [Lovrić y Scholz, 1997; Scholz *et al.*, 2014]. El transporte de carga eléctrica se produce mediante saltos electrónicos entre los centros red-ox del sólido inmovilizado mientras que la migración de iones tiene lugar en los huecos y canales del sólido [Dómenech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009]. En la Figura III.4.2.1 está esquematizado un proceso de reducción electroquímica llevado a cabo sobre un depósito sólido inmovilizado en un electrodo inerte en contacto con un electrolito, teniendo lugar simultáneamente procesos de transporte electrónico e iónico en las interfases.

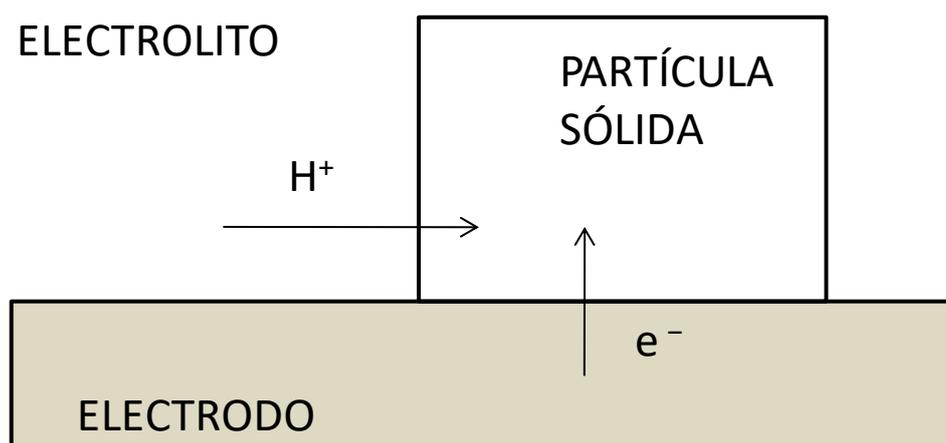


Figura III.4.2.1. Esquema descriptivo de un proceso de reducción electroquímica sobre una partícula sólida depositada sobre un electrodo en contacto con un electrolito.

III.4.2.1. Esquema de un analizador voltamperométrico

El analizador voltamperométrico consta de una celda electroquímica idéntica a la que se utiliza en los experimentos convencionales de electroquímica, consistente en un sistema adaptado para tres electrodos (electrodo de trabajo, electrodo de referencia y electrodo auxiliar) conectado a un potenciostato, el cual a su vez está conectado a un ordenador. Un esquema de este analizador puede verse en la Figura III.4.2.1.1.

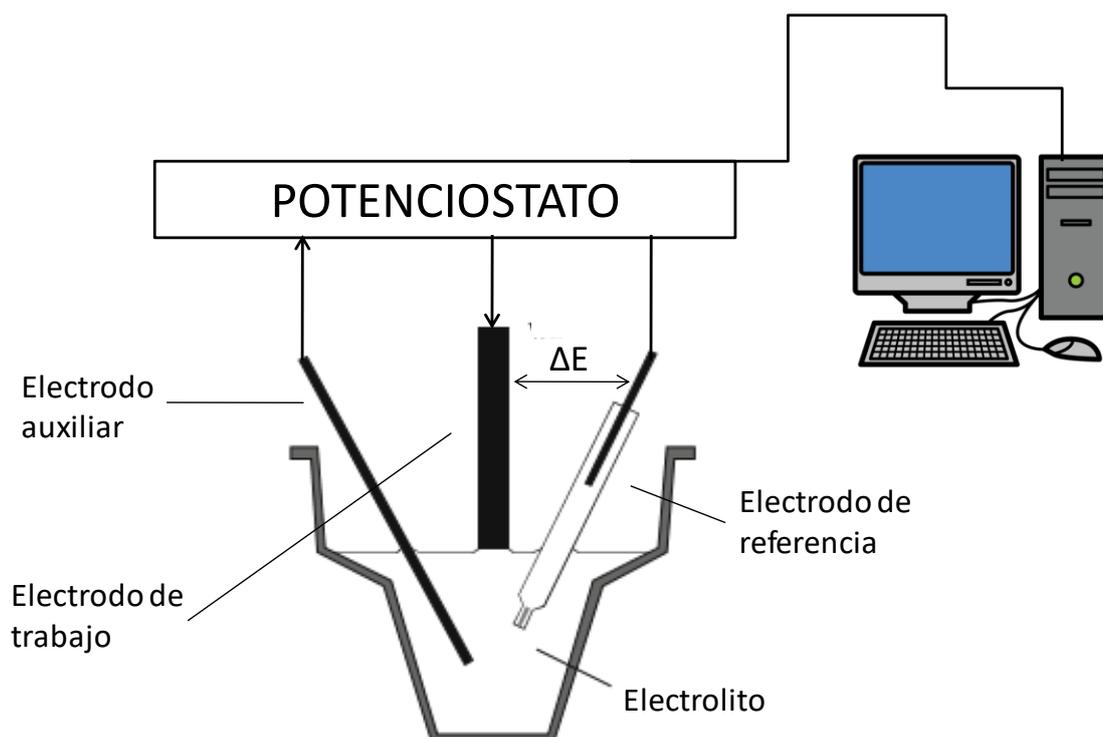


Figura III.4.2.1.1. Esquema del analizador voltamperométrico.

En el sistema de tres electrodos el flujo de corriente eléctrica circula casi exclusivamente entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar o contraelectrodo, mientras que la cantidad de corriente que pasa a través del electrodo de referencia es prácticamente despreciable [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009]. El potencióstato mantiene el potencial del electrodo de trabajo a un nivel constante con respecto al electrodo de referencia mediante el ajuste de la corriente del electrodo auxiliar. Los electrodos de referencia típicos son de Ag/AgCl, Hg/HgCl y Hg/Hg₂SO₄. Por su parte, el electrodo auxiliar suele ser un alambre de platino o de titanio cuya longitud debe ser sustancialmente superior a la del electrodo de trabajo, tal y como se puede ver en la Figura III.4.2.1.1. Si se cumple esta condición, el electrodo auxiliar no debería afectar a la medida de la corriente eléctrica [Stojek, 2002].

La colocación de los electrodos es muy importante. El electrodo de trabajo no debe sumergirse por completo en el electrolito sino que simplemente basta con que la superficie del electrodo esté en contacto con la disolución, con el fin de proteger el resto del electrodo y de evitar la corriente de fondo [Doménech-Carbó, 2013].

III.4. Técnicas electroquímicas en arqueometría, conservación y restauración

La elección del electrolito depende de la naturaleza del compuesto estudiado y de los procesos que se llevan a cabo. En la mayoría de los casos se trata de disoluciones acuosas. El principal requisito es que el compuesto estudiado sea insoluble en ese electrolito [Scholz *et al.*, 2014].

En algunos estudios de corrosión de metal, como aquellos que están basados en la obtención de curvas de polarización potencioestáticas o potenciodinámicas o los análisis de impedancia, el mismo metal (incluyendo sus capas de corrosión y capas protectoras) puede utilizarse como electrodo de trabajo. En el resto de estudios electroquímicos llevados a cabo sobre materia en estado sólido, hay que llevar a cabo una inmovilización de la misma sobre la superficie del electrodo. Este proceso puede consistir desde el embebido de la misma en un polímero hasta la deposición directa o en suspensión tras una pulverización previa. En general, el material sólido a ser analizado puede ser empleado como modificador de un electrodo de trabajo inerte [Doménech-Carbó, 2013].

III.4.2.2. Electrodo modificado

En general, cualquier tipo de electrodo es adecuado para la voltamperometría de micropartículas inmovilizadas. Sin embargo, la elección del mismo depende del procedimiento de inmovilización de la muestra, condicionado por la propia naturaleza de la misma.

El material más empleado es el grafito ya que aporta múltiples ventajas, entre las que se encuentran su alto grado de carácter inerte, su bajo coste, el hecho de que sea lo suficientemente blando como para permitir la adherencia mecánica de las partículas de polvo sobre su superficie y su fácil limpieza, consistente en la eliminación de la capa superior del grafito mediante abrasión o corte [Scholz *et al.*, 2014]

De entre todos los electrodos basados en grafito, los electrodos impregnados en parafina (*PIGEs*) son los que dan mejores resultados. Estos electrodos consisten en barras de grafito cuyos poros están rellenos de parafina sólida con la finalidad de evitar una alta corriente de fondo y que el electrodo se estropee por la entrada de la disolución. El método de preparación consiste en fundir la parafina en un matraz cerrado dispuesto sobre un baño de agua entre 56 °C y 70 °C. A continuación, se introducen las barras de

III.4. Técnicas electroquímicas en arqueometría, conservación y restauración

grafito en el fundido con la precaución de utilizar una bomba de vacío hasta que dejen de producirse burbujas de aire desde la barra. La parafina penetra en los poros del grafito a presión ambiente y seguidamente, antes de que la parafina fundida vuelva a solidificar, se extraen las barras de grafito impregnadas con parafina y se dejan reposar sobre papel de filtro con el objetivo de eliminar la parafina excedente que no ha penetrado en los poros [Scholz *et al.*, 2014].

Otros electrodos utilizados en la voltamperometría de micropartículas inmovilizadas son:

–Electrodos *composites*: es un tipo de electrodos en los que el material base es polvo de grafito mientras que el aglutinante es un material sólido, normalmente una resina polimérica -como por ejemplo de tipo poliéster- o una cera. Este aglutinante sella los poros del grafito con el objetivo de impedir la penetración del electrolito y dotar al electrodo de estabilidad mecánica. El aglutinante es elegido en función de la inercia física y química frente a un electrolito concreto, así como la estabilidad térmica y las propiedades mecánicas que se deseen obtener. Su preparación consiste en la mezcla de aglutinante y polvo de grafito en unas proporciones que dependen de las propiedades mecánicas buscadas, de la naturaleza del aglutinante empleado y del proceso de solidificación y de inmovilización de la muestra sólida en el *composite* [Scholz y Meyer, 1994; Grygar *et al.*, 2002b; Scholz *et al.*, 2014; Doménech-Carbó, 2013].

–Electrodos de carbono pirolítico de plano basal (Figura III.4.2.2.1): el carbono pirolítico es impermeable frente a la disolución electrolítica, por lo que, a diferencia de los electrodos *composites*, no precisa del empleo de ningún aglutinante orgánico.

III.4. Técnicas electroquímicas en arqueometría, conservación y restauración



Figura III.4.2.2.1. Electrodo de carbono pirolítico de plano basal [Imagen tomada de http://www.ijcambria-webshop.com/mall/pyrolytic_graphite1.jpg].

–Electrodos de grafito pirolítico altamente orientados (HOPG): a pesar de tener una estructura muy frágil, son de gran utilidad en la microscopia de barrido electroquímico (SECM) y en la microscopia de fuerza atómica (AFM).

–Electrodos de mina de lápiz (Figura III.4.2.2.2): ofrecen resultados similares a los PIGE y son muy baratos y universales. Están compuestos principalmente por una mezcla de polvo de grafito y arcilla, que actúa como aglutinante, y habitualmente incorporan una pequeña proporción de cera. La proporción de grafito y arcilla determina la dureza de la mina.



Figura III.4.2.2.2. Electrodo de mina de lápiz.

III.4. Técnicas electroquímicas en arqueometría, conservación y restauración

–Electrodos de diamante dopado con boro: su dureza permite el muestreo directo en materiales duros y compactos como los metales o la cerámica. Presentan un gran carácter inerte, se puede trabajar con ellos en una amplia ventana de potenciales y la señal de fondo observada con su uso es muy baja. Sin embargo presentan el inconveniente de una mayor dificultad en la limpieza.

–Electrodos de óxido de estaño dopados con indio.

–Electrodos de carbono vítreo (*glassy*) (Figura III.4.2.2.3): la inmovilización mecánica sobre estos electrodos es complicada y solo se emplea con algunos compuestos de naturaleza organometálica u orgánica.

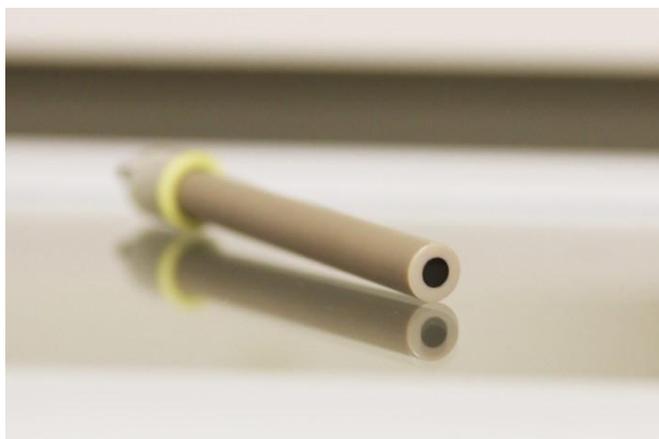


Figura III.4.2.2.3. Electrodo de carbono vítreo (Imagen tomada de <http://ionodedirect.com/working-electrode-gc-3mm.html>).

–Electrodos metálicos: al igual que en el caso anterior, únicamente funcionan bien con compuestos orgánicos y organometálicos. Cabe destacar que el electrodo de oro es imprescindible en la técnica de la microbalanza de cristal de cuarzo [Grygar *et al.*, 2002b; Scholz *et al.*, 2014].

–Electrodos recubiertos de película polimérica (PFEs): el polímero empleado puede ser Paraloid B72 [Doménech *et al.*, 2000a] y actualmente son especialmente útiles en electrodos modificados como mediadores que aceleran reacciones cinéticamente impedidas en la superficie del electrodo mediante la transferencia de carga entre el mediador y el analito [Komorsky-Lovrić, 2002].

III.4.2.3. Inmovilización de micropartículas

La forma más sencilla de inmovilizar micropartículas sólidas (es decir, muestras pulverulentas conformadas por granos del orden del micrómetro) sobre un PIGE o una mina de grafito consiste en depositar el microparticulado sobre un mortero de ágata o de vidrio y frotar sobre él la superficie de un extremo de la barra del electrodo. Como resultado, la mayoría de las micropartículas se quedan embebidas en la superficie del electrodo mientras que otras se unen por adhesión. En muchas ocasiones ni siquiera es necesario frotar mediante movimientos circulares, sino que basta con presionar el electrodo sobre la muestra. En algunas muestras de gran dureza es posible que sea necesario el empleo de suspensiones abrasivas de polvo de diamante o de alúmina, que son sustancias electroquímicamente inertes y no interfieren en la medida. Para este tipo de muestra también se pueden emplear electrodos de diamante dopado con boro [Scholz *et al.*, 2014].

Los electrodos son reutilizables siempre que se lleve a cabo un proceso de limpieza adecuado después de cada medida. La forma típica de limpiar los PIGE y las minas de grafito consiste en pulir el electrodo sobre papel de filtro (Figura III.4.2.3.1). Este pulido debe hacerse de manera uniforme e ininterrumpida, procurando que la superficie del electrodo quede totalmente plana, de manera que no solo se consigue la limpieza completa del electrodo, sino que una superficie de estas características facilita la posterior inmovilización de micropartículas [Scholz *et al.*, 2014]. Sin embargo, para algunas partículas, especialmente para aquellas que presentan gran dureza, esta metodología de limpieza mediante pulido puede originar un efecto muy diferente al esperado y en lugar de eliminarse las micropartículas, éstas son incorporadas mediante la abrasión en el electrodo. En estas ocasiones, la mejor opción consiste en eliminar una fina capa del extremo del electrodo modificado mediante un corte y a continuación pulir uniformemente la nueva superficie, ya libre de micropartículas [Scholz *et al.*, 2014].



Figura III.4.2.3.1. Limpieza de un electrodo de grafito impregnado con parafina mediante el pulido continuo sobre papel [Scholz *et al.*, 2014].

Antes de cada medida electroquímica, conviene asegurarse de la eficacia del proceso de limpieza realizando una medida voltamperométrica, como por ejemplo una voltamperometría cíclica, sobre el mismo [Scholz *et al.*, 2014].

III.4.2.4. Tipos de técnicas voltamperométricas de micropartículas inmovilizadas

En la voltamperometría de micropartículas inmovilizadas es posible aplicar todas las técnicas voltamperométricas empleadas en el modo convencional [Scholz *et al.*, 2014].

III.4.2.4.1. Voltamperometría cíclica

En la voltamperometría de barrido lineal se aplica un potencial al electrodo de trabajo que varía de forma lineal con el tiempo. La curva intensidad-potencial obtenida se denomina voltamperograma. Una variante particular de esta técnica es la voltamperometría cíclica, que consiste en el barrido lineal del potencial aplicado sobre un electrodo de trabajo pero operando en este caso con una señal de excitación triangular entre dos potenciales fijos (Figura III.4.2.4.1.1) [Wang, 2006].

III.4. Técnicas electroquímicas en arqueometría, conservación y restauración

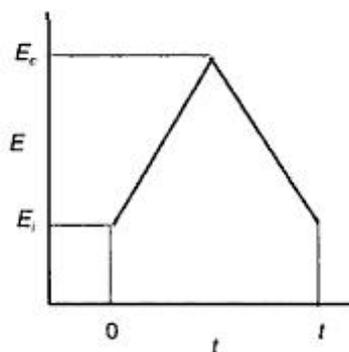


Figura III.4.2.4.1.1. Señal de excitación del potencial con respecto al centro en un experimento de voltamperometría cíclica (Imagen tomada del libro “Introducción al análisis instrumental”, de Lucas Hernández Hernández y Claudio González Pérez).

En el caso de la voltamperometría cíclica, la curva corriente-potencial resultante recibe el nombre de voltamperograma cíclico. Este voltamperograma es dependiente del tiempo así como de un gran número de parámetros físicos y químicos. La medida se puede hacer con un solo ciclo o con múltiples ciclos. Un ejemplo de voltamperograma cíclico puede verse en la Figura III.4.2.4.1.2.

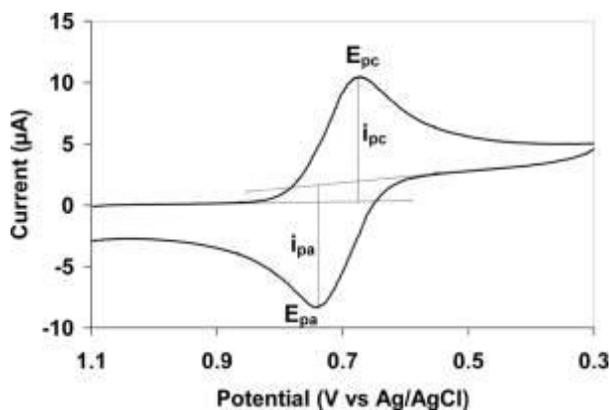


Figura III.4.2.4.1.2. Voltamperograma cíclico.

Con frecuencia, la voltamperometría cíclica es la primera técnica en emplearse en un estudio electroanalítico. Esto es debido a que proporciona con bastante rapidez información acerca de la influencia del medio en el proceso redox y de la localización de los potenciales de los picos anódico y catódico de las especies electroactivas

presentes en la muestra. Estos picos característicos se originan por la formación de una capa de difusión cercana al electrodo. La posición de los picos anódicos y catódicos y la intensidad de los mismos son los principales parámetros analíticos de la técnica [Wang, 2006].

III.4.2.4.2. Voltamperometría diferencial de impulsos (DPV)

La intensidad de corriente en las medidas electroquímicas puede descomponerse en dos componentes, una faradaica y otra capacitativa. La primera de ellas se debe a la reacción que sucede en el electrodo mientras que la segunda se debe a las propiedades capacitativas de la interfase entre el electrodo y la disolución como consecuencia, por un lado, de la acumulación o deficiencia de electrones sobre el electrodo en los procesos de carga-descarga y, por otro, de la carga iónica inherente de la disolución electrolítica así como de la presencia de moléculas dipolares en la misma cuya orientación otorga una contribución adicional a la acumulación de carga en la interfase. Una alta contribución de la corriente capacitativa durante la medida electroquímica repercute en la sensibilidad del método [Scholz, 2015]. Este problema, muy común en la voltamperometría cíclica, se minimiza con el desarrollo de las técnicas de impulsos, en los cuales la medición de la corriente eléctrica se produce en los momentos en los que la relación entre la corriente faradaica y la capacitativa, i_{far}/i_{capac} , es grande. Esto se consigue mediante la aplicación de una secuencia de pasos de potencial sobre el electrodo de trabajo. La idea principal es que, tras la aplicación de cada impulso, la corriente faradaica disminuye lentamente mientras que la corriente capacitativa decae exponencialmente hasta un valor no significativo [Wang, 2006].

De las técnicas voltamperométricas de impulsos, las más utilizadas en electroanálisis por su mayor sensibilidad son la voltamperometría diferencial de impulsos (DPV) y la voltamperometría de onda cuadrada (SWV). En la voltamperometría diferencial de impulsos se aplica una rampa escalonada de potenciales y se toman dos medidas de corriente eléctrica para cada impulso, una al inicio y otra al final. La primera de las corrientes se sustrae instrumentalmente de la segunda, de manera que la curva voltamperométrica se obtiene al representar la diferencia de corriente frente al potencial aplicado [Wang, 2006]. La señal de excitación típica obtenida mediante esta técnica puede verse en la Figura III.4.2.4.2.1 donde τ es el

periodo o ciclo de tiempo, ΔE_p el potencial del impulso, t_p el tiempo que dura el impulso y ΔE_s el incremento del potencial por ciclo.

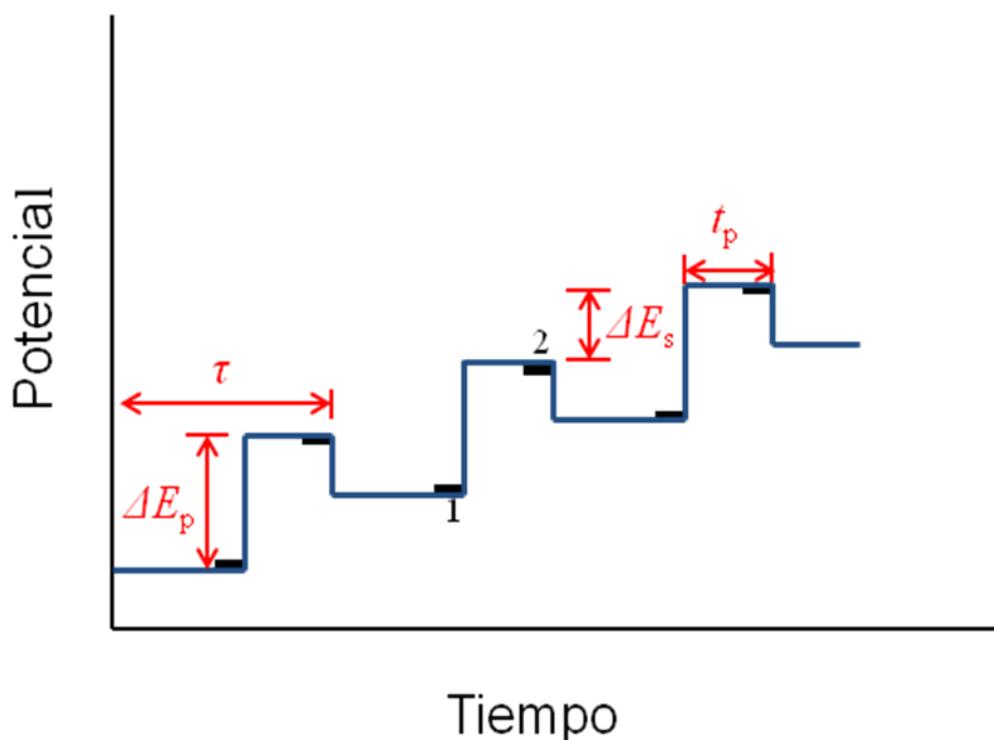


Figura III.4.2.4.2.1. Señal de excitación aplicada en la DPV. Imagen adquirida de <http://community.asdlib.org/imageandvideoexchangeforum/page/7/>.

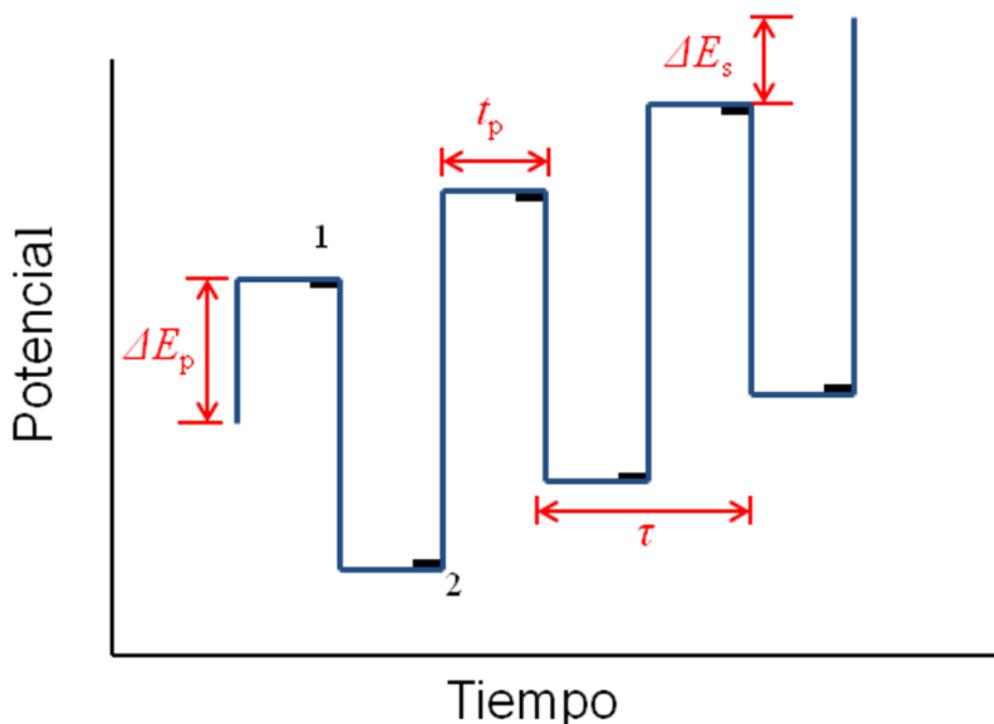
III.4.2.4.3. Voltamperometría de onda cuadrada (SWV)

La voltamperometría de onda cuadrada es una técnica diferencial de gran amplitud en la que la forma de la onda consiste en un barrido escalonado, cada peldaño del cual está sobreimpuesto por un doble impulso simétrico conformado por un impulso en sentido directo, que da lugar a una corriente catódica, y otro impulso en sentido inverso, que da lugar a la corriente anódica [Bard y Faulkner, 2000]. En la Figura III.4.2.4.3.1 se puede observar la señal de excitación característica de esta técnica donde están representados los mismos parámetros que en la figura correspondiente a la voltamperometría diferencial de impulsos.

La corriente se mide dos veces por ciclo, una al final del pulso directo y otra al final del pulso inverso, de manera que al representar la diferencia entre las intensidades

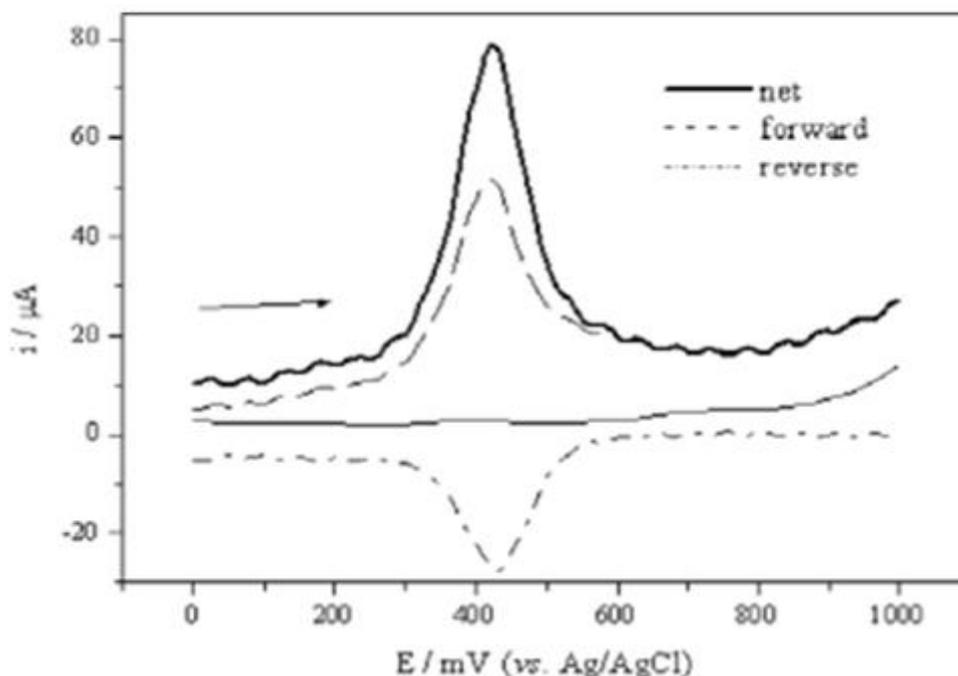
III.4. Técnicas electroquímicas en arqueometría, conservación y restauración

de corriente de ambos picos frente al potencial aplicado, se obtiene un voltamperograma caracterizado por la presencia de picos simétricos en sistemas reversibles al potencial de semionda. En estos picos la intensidad de corriente es proporcional a la concentración. La sensibilidad de este método es mucho más alta que la obtenida mediante voltamperometría diferencial de impulsos. Además, las medidas son mucho más rápidas [Wang, 2006].



III.4.2.4.3.1. Señal de excitación en voltamperometría de onda cuadrada. Imagen tomada de <http://community.asdlib.org/imageandvideoexchangeforum/page/7/>.

La Figura III.4.2.4.3.2 corresponde a un voltamperograma típico de onda cuadrada (línea continua). La curva es el resultado de representar la diferencia entre la corriente catódica y la corriente anódica (líneas discontinuas) frente al potencial aplicado. Como se puede observar, se obtiene un pico bien definido y simétrico en torno a un potencial de 420 mV, que se correspondería al potencial de semionda.



III.4.2.4.3.2. Voltamperograma de onda cuadrada para una transferencia electrónica reversible. (Imagen tomada de http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702006000400009)

III.4.2.4.4. Voltamperometría de redisolución anódica

La voltamperometría de redisolución es un método electroanalítico aplicado especialmente al análisis de trazas metálicas, mediante el cual se obtienen resultados caracterizados por una extremada sensibilidad analítica debido a que el procedimiento incluye un primer paso de preconcentración del metal. Esencialmente se trata de una técnica de análisis de dos pasos. El primero de ellos, también llamado etapa de deposición, consiste en la deposición electrolítica de iones metálicos sobre la superficie del electrodo de trabajo, es decir, se trata de una forma de preconcentrar los metales. Este paso es seguido por la etapa de medida propiamente dicha, que consiste en la disolución del mencionado depósito metálico por un mecanismo de oxidación o reducción electroquímica resultante de la aplicación de un barrido de potenciales [Wang, 2006]. La medida electroquímica puede llevarse a cabo mediante las técnicas de impulso descritas previamente o de barrido lineal.

El análisis de redisolución (*stripping*) más utilizado es la voltamperometría de redisolución anódica (ASV). En este caso los metales son preconcentrados por

III.4. Técnicas electroquímicas en arqueometría, conservación y restauración

electrodeposición catódica sobre la superficie del electrodo a un potencial y tiempo controlado. En la segunda etapa, el depósito metálico es reoxidado a especies solubles que pasan a formar parte de la disolución como especies catiónicas. Tras esta segunda etapa se obtiene un curva voltamperométrica de oxidación en la que el potencial de pico es característico de la especie metálica presente en la muestra mientras que la intensidad de corriente está relacionada con su concentración [Wang, 2006].

La Figura III.4.2.4.4.1 representa la señal de excitación de potencial frente al tiempo para las dos etapas que componen el proceso de redisolución anódica, y se acompaña de un voltamperograma correspondiente a la etapa de medida. Como se puede observar, se trata de una muestra que contiene especies oxidadas de cobre y cadmio, que son reducidas y electrodepositadas sobre el electrodo de trabajo durante la etapa de acumulación.

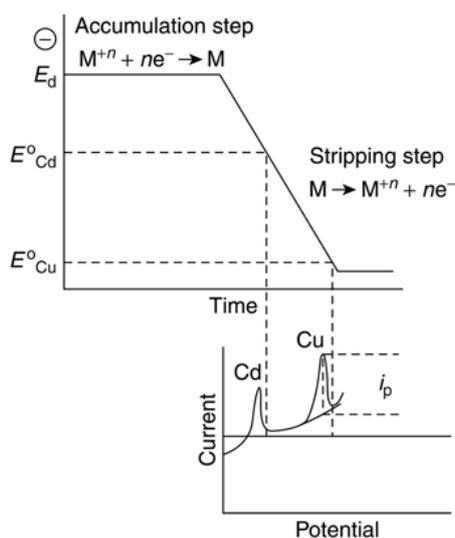


Figura III.4.2.3.4.1. Forma de la onda electroquímica (arriba) con respecto al tiempo en las etapas de la voltamperometría de redisolución anódica para una muestra M que contiene trazas metálicas de cobre y cadmio. El voltamperograma resultante de reoxidación se puede ver en la parte inferior de la figura [Wang, 2006].

III.4.2.5. Estrategias analíticas**III.4.2.5.1. Identificación de especies individuales**

En muestras que contienen una única o bien varias especies electroactivas pero cuyas respuestas electroquímicas en unas determinadas condiciones tienen lugar a potenciales perfectamente separados, la identificación de las mismas mediante la técnica de la voltamperometría de micropartículas inmovilizadas es bastante simple. Este es el caso de diversos pigmentos inorgánicos y productos de corrosión de metales que experimentan una reacción de reducción electroquímica tras la cual se produce una deposición del metal sobre el electrodo [Doménech-Carbó, 2008; Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009]. Un ejemplo típico se puede observar en la Figura III.4.2.5.1.1, correspondiente al voltamperograma cíclico obtenido de un electrodo de grafito modificado con malaquita. En este tipo de técnica, en primer lugar se produce una reducción electroquímica del cobre y a continuación una redisolución anódica del metal depositado que pasa en forma iónica a la disolución. La respuesta electroquímica puede describirse, en primer lugar, como la reducción de la malaquita a cobre metálico, siendo la reacción global la siguiente:



Como resultado de este proceso se deposita cobre metálico sobre el electrodo mientras que el dióxido de carbono pasa al electrolito soporte. En el barrido anódico llevado a continuación, este depósito de cobre metálico se oxida y pasa a formar parte de la disolución según la reacción:



Como resultado se obtiene una señal muy intensa correspondiente a redisolución del cobre, conocida como pico de *stripping*.

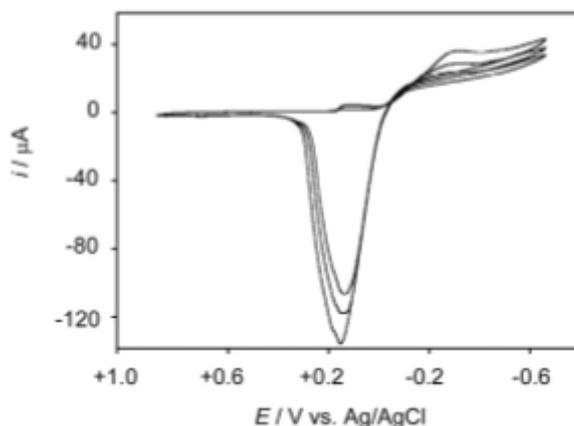


Figura III.4.2.5.1.1. Voltamperograma cíclico obtenido para un depósito de malaquita inmovilizado sobre un electrodo de grafito en contacto con una disolución de tampón ácido acético / acetato de sodio 0,25 M y pH=4,75. Barrido de potenciales en sentido negativo iniciado a +0,75 V [Doménech-Carbó *et al.*, 2016b].

Los picos de *stripping* son característicos de cada metal y por tanto las técnicas de redisolución anódica son especialmente útiles para identificar el metal que está presente en un pigmento. No obstante, para identificar el compuesto específico de ese metal es mucho más ilustrativa la señal catódica [Doménech-Carbó, 2010], ya que tanto la forma como la posición del pico anódico son independientes del material de partida.

Una estrategia bastante interesante para optimizar la identificación de especies químicas consiste en el empleo de agentes capaces de reaccionar con grupos funcionales de los analitos dando lugar a respuestas voltamperométricas diferentes. La estrategia consiste en realizar medidas secuenciales con electrolitos modificados por la presencia de estos agentes o por una alteración en el pH [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009; Doménech-Carbó, 2010]. En la Figura III.4.2.5.1.2 está representando un ejemplo, correspondiente a los procesos de oxidación del grupo *o*-difenoil a +0,30 V y de reducción del grupo quinona a -0,60 V de la purpurina en ausencia (a) y en presencia (b) de ácido bórico en la disolución en sendas medidas electroquímicas de onda cuadrada, aprovechando que con esta técnica se registran simultáneamente los procesos anódicos y catódicos. Los grupos boratos forman complejos con los grupos *o*-difenoil por lo que, con presencia de ácido bórico en el electrolito, la reacción de oxidación del *o*-difenoil está parcialmente impedida, dando lugar a una señal electroquímica considerablemente más débil que la obtenida en únicamente tampón fosfato, mientras

que respecto a la señal de reducción de la quinona ocurre justamente lo contrario [Doménech-Carbó, 2010].

El mismo fundamento puede aplicarse a los parámetros electroquímicos, en especial haciendo variaciones en los potenciales de inicio y fin del barrido, en la amplitud de la onda cuadrada, la velocidad de barrido para medidas lineales y cíclicas y en la frecuencia en la voltamperometría de onda cuadrada [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009; Doménech-Carbó, 2010].

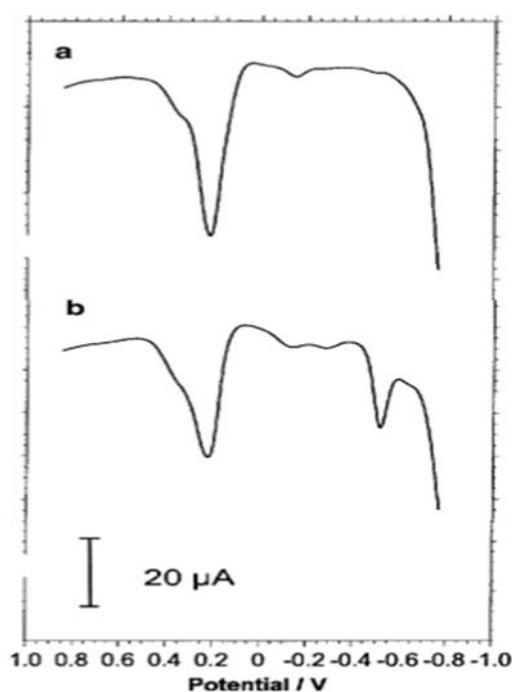


Figura III.4.2.5.1.2. Voltamperograma de onda cuadrada obtenido de un electrodo PIGE modificado con purpurina y en contacto con una disolución tampón de fosfato 0,50 M a pH 7,0 a) en ausencia de ácido bórico; b) con ácido bórico 0,01 M. Barrido de potencial en sentido hacia potenciales positivos iniciado a $-0,85$ V. Amplitud de onda cuadrada de 25 mV, frecuencia de 5 Hz y paso de potencial de 4 mV [Doménech-Carbó, 2010].

III.4.2.5.2. Sistemas multicomponentes

Como se ha relatado con anterioridad, los puntos relevantes a destacar en la técnica de la VIMP en su aplicación con fines analíticos son la posición (potencial de pico, E_p) y especialmente la forma de los picos voltamperométricos, ya que estos últimos son representativos de la composición mineralógica de la muestra [Grygar *et*

al., 2002a]. Sin embargo, la aplicación de esta metodología a casos prácticos se ve seriamente limitada cuando uno de los componentes prevalece, en gran parte, debido a que sus señales pueden enmascarar las de los componentes minoritarios. Otra complicación es que las señales no solo dependen de la composición química y mineralógica de la muestra, sino también de las características texturales (granulometría) de la misma (ver Figura III.4.2.5.2.1) [Grygar *et al.*, 2002b]. Además, la presencia de componentes tales como residuos de la actividad biológica, recubrimientos protectores u otras intervenciones conservativas, etc., pueden provocar distorsiones inesperadas de la respuesta voltamperométrica [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2007]. Para subsanar estas limitaciones se pueden usar diferentes parámetros dependientes de la forma.

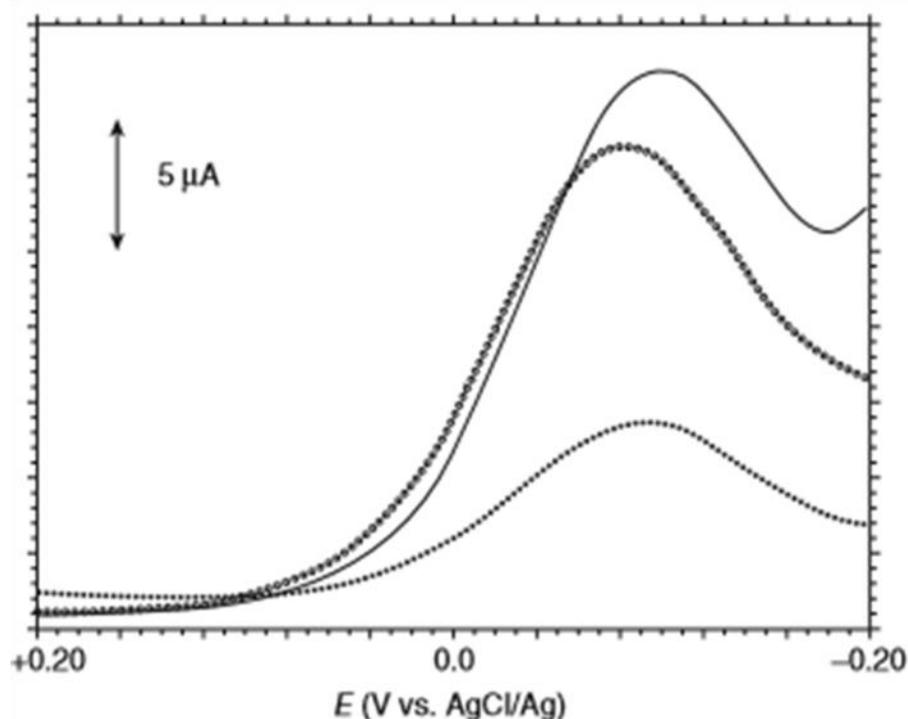


Figura III.4.2.5.2.1. Voltamperogramas de onda cuadrada para la reducción del Cu⁺ presente en tres compuestos diferentes: cuprita (línea discontinua de círculos claros), atacamita (línea discontinua oscura) y cuprita (línea continua). Los tres compuestos fueron inmovilizados en un electrodo de grafito impregnado con parafina puesto en contacto con un tampón ácido acético / acetato de sodio 0,50 M, pH 4,85. El potencial de barrido se inició a +0,75 V y se registró un barrido en sentido hacia potenciales negativos. Incremento de paso de potencial 4 mV; amplitud de la onda cuadra 25 mV; frecuencia 5 Hz [Doménech-Carbó, 2013].

III.4.2.5.2.1. Parámetros dependientes de la forma

Algunos de los parámetros dependientes de la forma más utilizados se ilustran en la Figura III.4.2.5.2.1: a) los potenciales de *onset*, definidos por la prolongación de las regiones casi lineales de la rama ascendente (E_{onset}) o descendente (E'_{onset}) del pico de reducción u oxidación hasta su intersección con el eje de potenciales; b) la anchura del pico medio ($W_{1/2}$), definida como el potencial que separa los puntos a los cuales la intensidad de corriente del pico tiene la mitad de su valor (un valor en sentido creciente y otro en decreciente); c) las anchuras entre el potencial de pico y los potenciales medidos para el parámetro anterior, de manera que su cociente define la simetría del pico voltamperométrico; y d) la separación entre los potenciales a los cuales la corriente tiene un valor de $1/4$ y $3/4$ en la onda de reducción [Sybrandt y Perone, 1972].

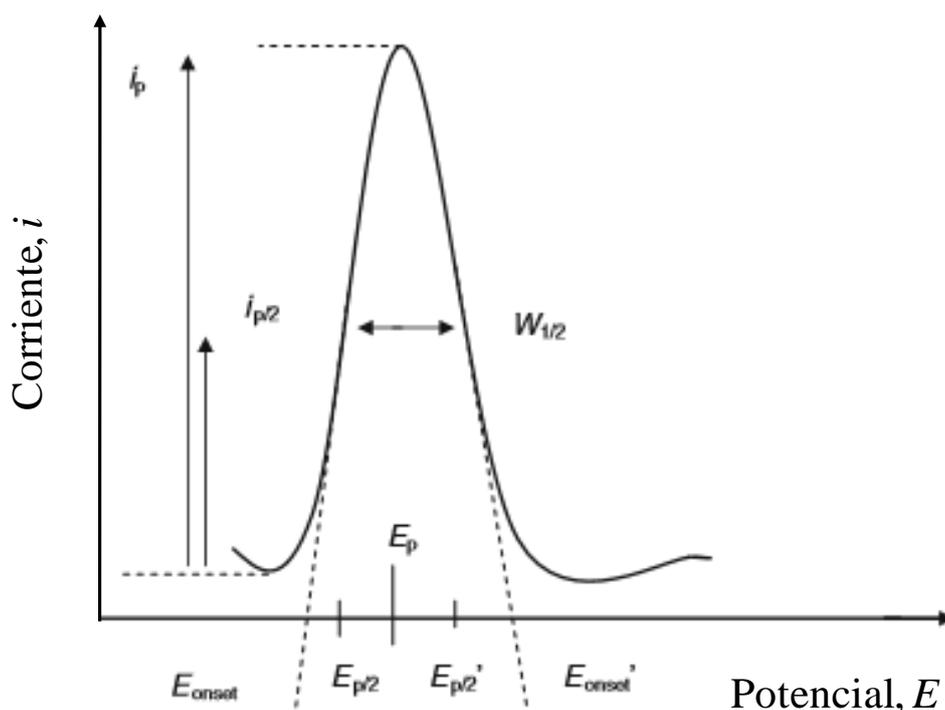


Figura III.4.2.5.2.1. Esquema de parámetros dependientes de la forma en un voltamperograma de onda cuadrada [Doménech-Carbó, 2009].

Diagramas de Tafel:

Otros parámetros electroquímicos dependientes de la forma que resultan de especial utilidad son los que dan lugar a las representaciones de Tafel [Doménech-Carbó *et al.*, 2008; 2011; 2013]. El análisis de Tafel generalizado describe la zona inicial ascendente (base) del pico de reducción en términos de una relación exponencial entre la corriente y el potencial aplicado, de modo que se pueden obtener rectas representando el logaritmo del cociente corriente/corriente de pico frente a la diferencia entre el potencial aplicado y el potencial de pico [$\ln(i/i_p)$ vs. $(E-E_p)$].

La corriente generalizada satisface la ecuación:

$$\left(\frac{i}{i_p}\right) = B - \frac{[\alpha n_a (E-E_p)]}{RT} \quad (1)$$

donde B es un parámetro numérico en función de la constante estándar electroquímica, k° , del coeficiente de transferencia de electrones, αn_a , de la separación entre el potencial del pico y el potencial formal del electrodo, E° , y otros parámetros electroquímicos (por ejemplo, el potencial de velocidad de barrido), pero es independiente de la cantidad de muestra empleada en el experimento [Doménech-Carbó, 2013].

En la región intermedia del pico se puede hacer una aproximación similar, solo que en este caso, para obtener la pendiente y la ordenada habría que representar $\ln[(i_p-i)/i_p]$ vs. $\ln[E-E_p]$. Las representaciones de Tafel proporcionan rectas cuyas pendientes y ordenadas en el origen son características del producto de corrosión, haciendo posible no solo la identificación sino también la cuantificación de componentes en mezclas binarias. Se trata de métodos de raíz operacional que en principio proporcionan una correlación excelente con los datos experimentales para los sistemas estudiados [Doménech-Carbó *et al.*, 2013]. Este método también ha permitido obtener cuantificaciones relativas, siendo un buen ejemplo de ello el estudio de los pigmentos de los frescos de la iglesia de San Juan del Mercado [Doménech-Carbó *et al.*, 2008].

III.4.2.5.3. Análisis cuantitativo

La voltamperometría en estado sólido presenta más limitaciones a la hora de abordar un análisis cuantitativo que la voltamperometría convencional, especialmente si se aplica en arqueometría y conservación del patrimonio, debido a la poca cantidad de muestra disponible y a que en muchos casos, el analito a cuantificar está altamente diluido en ella, por lo que es fácil cometer errores por pérdida del analito o por contaminación [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009].

La situación más sencilla en la que se puede llevar a cabo una cuantificación relativa es aquella en la que dos o más especies electroactivas coexisten en una fase sólida y se comportan independientemente, es decir, que los componentes de la mezcla no influyen los unos en las actividades termodinámicas de los otros [Grygar *et al.*, 2002b]. En este caso, suponiendo el caso sencillo de solo dos especies electroactivas, el procedimiento para llevar a cabo la cuantificación sería el siguiente. Si las especies electroactivas son A y B, i_A e i_B serían sus respectivas corrientes de pico mientras que χ_A y χ_B serían sus respectivas cantidades molares transferidas al electrodo. Por lo tanto:

$$i_A = G_A \chi_A = \frac{G_A m_A}{M_A} \quad (1)$$

$$i_B = G_B \chi_B = \frac{G_B m_B}{M_B} \quad (2)$$

Donde m_A y m_B representan la masa de A y B depositadas sobre el electrodo, M_A y M_B las masas atómicas o moleculares y G_A y G_B los coeficientes electroquímicos de respuesta que dependen de la técnica, de los parámetros de señal (como por ejemplo la velocidad de barrido en la voltamperometría cíclica y en la lineal), las características de A y de B y del electrolito. Asumiendo que el efecto matriz es despreciable, la relación entre las masas de A y B puede ser estimada a partir del cociente entre las corrientes de pico [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009].

En el caso de que los picos electroquímicos de las dos especies electroactivas estén solapados, la cuantificación relativa se puede llevar a cabo empleando el análisis de Tafel generalizado en la porción ascendente de las curvas voltamperométricas [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009].

Dado que en la VIMP no es posible controlar la cantidad de muestra depositada sobre el electrodo, para llevar a cabo una cuantificación absoluta es preciso el empleo del método de la adición estándar. En este caso de nuevo hay que asumir que bajo las condiciones electroquímicas seleccionadas la intensidad de corriente del pico voltamperométrico es proporcional a la cantidad de analito transferida a la superficie del electrodo [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009].

III.4.2.6. Aplicaciones en el diagnóstico conservativo

Dada la alta sensibilidad y especificidad en los registros electroquímicos, la voltamperometría de micropartículas ha tenido mucha utilidad en el estudio de obras de arte y objetos arqueológicos.

Una de las principales aplicaciones ha consistido en la identificación de pigmentos inorgánicos en obras pictóricas y esculturas policromadas [Doménech-Carbó *et al.*, 2000a], tales como óxidos de hierro [Doménech-Carbó *et al.*, 2001c; Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Edwards, 2007; Edwards *et al.*, 2008], amarillo de cadmio [Ortiz-Miranda *et al.*, 2016], pigmentos de plomo [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Mas-Barberá, 2007] y pigmentos de cobre [Doménech-Carbó *et al.*, 2001b, Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Edwards, 2008] como el Azul Egipcio [2013a], sirviendo en algunos casos para identificar pigmentos de cuya presencia en la paleta de colores del artista no había constancia o para establecer la autoría de una obra conociendo las posibles paletas que utilizaban los autores. Es el caso de la identificación de azurita y malaquita en los frescos de Antonio Palomino en la iglesia de San Juan del Mercado [Doménech-Carbó *et al.*, 2012a]. La especificidad del método permite recoger los voltamperogramas en una base de datos con fines diagnósticos [Doménech *et al.*, 2016b] El estudio de pigmentos mediante VIMP se ha complementado con otras técnicas como SECM [Doménech *et al.*, 2015a].

Estas metodologías de análisis también han sido aplicada al estudio de objetos cerámicos y vidrios mediante la identificación [Doménech-Carbó *et al.*, 2002a; Doménech-Carbó *et al.*, 2008] y cuantificación [Doménech-Carbó *et al.*, 2003b; Doménech-Carbó *et al.*, 2006b] de diferentes iones metálicos como Pb^{2+} y Pb^{4+} [Doménech-Carbó *et al.*, 2000b; Doménech-Carbó y Doménech-Carbó, 2005;

Doménech-Carbó *et al.*, 2006b; Osete-Cortina *et al.*, 2010], Mn^{2+} [Doménech-Carbó *et al.*, 2001a], Fe^{2+} y Fe^{3+} [Doménech-Carbó *et al.*, 2002b, Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Osete-Cortina, 2008] y cationes de zirconio [Doménech-Carbó, Moya-Moreno y Doménech-Carbó, 2004] y estaño [Doménech-Carbó y Doménech-Carbó, 2005; Doménech-Carbó *et al.*, 2006b].

Dentro del estudio de colorantes cabe destacar la aplicación en colorantes de tipo antraquinona y flavonoides [Doménech-Carbó *et al.*, 2003a; Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Saurí-Peris, 2005; Doménech-Carbó y Doménech-Carbó, 2006; Doménech-Carbó y Doménech-Carbó, 2008; Doménech-Carbó *et al.*, 2010a; Doménech-Carbó *et al.*, 2010b] Algunos de los colorantes naturales estudiados han sido la cúrcuma [Doménech-Carbó *et al.*, 2005] o el cártamo [Doménech-Carbó *et al.*, 2005]. Mediante el método de la adición estándar se han llevado a cabo estudios cuantitativos de colorantes en obras pictóricas [Bosch *et al.*, 2007]. Son especialmente relevantes los estudios llevados a cabo sobre el índigo, el dehidroíndigo [Doménech-Carbó *et al.*, 2006a; 2012e; 2012g; 2013c; 2013d; 2013e; Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Vázquez de Ágredos Pascual, 2007a; 2007b; 2007c; 2009; 2011; Vázquez de Ágredos Pascual, Doménech-Carbó y Doménech-Carbó, 2011] y el indigoide [Doménech *et al.*, 2014c] para la caracterización del pigmento azul maya en presencia de diferentes arcillas [Doménech-Carbó *et al.*, 2009a; Doménech-Carbó *et al.*, 2009b; Doménech-Carbó *et al.*, 2009c; 2014d].

La VIMP también se ha aplicado al estudio de diferentes aglutinantes, como en la caracterización de resinas polivinílicas [Doménech-Carbó *et al.*, 2008a] y de sangre porcina [Doménech-Carbó *et al.*, 2012d]. Otros objetos de estudio han sido un conjunto de cosméticos hallados en un enterramiento prehispánico [Doménech-Carbó *et al.*, 2012f] y dorados [Ferragud, 2017].

III.4.2.6.1. Aplicaciones en objetos metálicos

La voltperimetría de micropartículas ha resultado bastante útil en la caracterización de muestras arqueológicas de metal. Así, mediante voltperimetría de barrido lineal se ha podido identificar cobre, plomo y estaño en muestras metálicas [Costa *et al.*, 2010] y mediante voltperimetría cíclica fue posible estudiar el proceso

III.4. Técnicas electroquímicas en arqueometría, conservación y restauración

de corrosión de aleaciones de cobre y estaño en objetos arqueológicos [Souissi *et al.*, 2004; Šatović, Martínez y Bobrowski, 2010], así como el estudio tanto de pátinas como del sustrato metálico en monedas elaboradas con aleaciones de cobre, estaño y plomo, en combinación con otras técnicas tales como SEM/EDX [Serghini-Idrissi *et al.*, 2005]. Las técnicas de impulsos han permitido cuantificar las proporción de los diferentes componentes en aleaciones cuaternarias de cobre, estaño, zinc y plomo [Arjmand y Adriaens, 2012] y también han sido empleadas en el estudio de monedas [Doménech *et al.*, 2012c, 2017a, 2017b], permitiendo discriminar entre diferentes cecas.

Mediante el tratamiento de los parámetros dependientes de la forma de los picos electroquímicos, en especial las pendientes de Tafel, ha sido posible identificar la composición de los productos de corrosión que conforman diferentes depósitos en muestras arqueológicas, lo cual ayuda a comprender los mecanismos de corrosión experimentados por el objeto [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Martínez-Lázaro, 2008; Doménech-Carbó *et al.*, 2011a]. Además de estudiarse muestras arqueológicas, también se han llevado a cabo estudios para diagnosticar los procesos de alteración que presentan esculturas metálicas contemporáneas realizadas en cobre [Martínez-Lázaro *et al.*, 2010].

El uso de electrodos de mina de lápiz y PIGEs también ha permitido llevar a cabo mapeos sobre objetos que presentan diferentes alteraciones locales, mediante la estrategia de “one touch” [Doménech *et al.*, 2013b; Ottenwelter y Costa, 2015; Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Peiró-Ronda, 2011b]. Otra estrategia de gran interés en el diagnóstico de procesos de corrosión en objetos metálicos y policromados consiste en la aplicación de la técnica VIMP en la modalidad “capa por capa”. Esta metodología se basa en que, tras la aplicación del potencial adecuado, las capas de corrosión pueden eliminarse sucesivamente de modo que es posible el registro de sus respuestas voltamperométricas características de manera escalonada [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Martínez-Lázaro, 2010].

La VIMP también ha sido aplicada, en combinación con SECM y SEM/EDX con propósito de autenticación [Doménech-Carbó *et al.*, 2011b; Doménech-Carbó *et al.*, 2015b] y datación de materiales arqueológicos de plomo [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Peiró-Ronda, 2011a; Doménech-Carbó *et al.*, 2012b] y cobre

[Doménech *et al.*, 2014d, Doménech *et al.*, 2016a] ya que, como se verá en el apartado III.6, la intensidad relativa de las respuestas electroquímicas es dependiente del tiempo.

III.4.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La impedancia electroquímica de un sistema es la resistencia total que presenta al paso de una corriente alterna [Ramírez-Barat y Cano, 2015]. Las transformaciones electroquímicas que ocurren en la interfase entre la superficie del electrodo y la disolución podrían modelizarse empleando componentes electrónicos de un circuito equivalente [Bard y Faulkner, 2001].

Si a un sistema se le aplica una pequeña perturbación sinusoidal $E(t)=E_0\sin(\omega t)$, la corriente resultante es $I(t)=i_0(\omega t+\varphi)$, donde φ es el ángulo de fase y ω la frecuencia angular [Retter y Lohse, 2002]. Haciendo una analogía con la ley de Ohm, la impedancia Z se podría expresar como:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = |Z|e^{i\varphi} = Z' + iZ'' \quad (1)$$

Siendo i el número imaginario $i = (-1)^{1/2}$ y Z' y Z'' las partes real e imaginaria, respectivamente, de la impedancia [Retter y Lohse, 2002]. Por lo tanto, estos parámetros se relacionan con la impedancia y la fase [Macdonald, Sikora y Engelhardt]:

$$Z(i\omega) = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (2) \text{ y}$$

$$\text{tg}(\varphi) = -\frac{Z''}{Z'} \quad (3)$$

III.4.3.1. Datos de impedancia electroquímica

Las medidas de impedancia electroquímica habitualmente se llevan a cabo en un intervalo entre 1 mHz y 100 kHz, mientras que la amplitud de la impedancia depende del área del recubrimiento expuesto a la disolución [Grassini, 2013]. Los datos de impedancia obtenidos normalmente se representan como diagramas de $-Z''$ frente a Z' , también llamados diagramas de Nyquist, o como representaciones de $\log |Z|$ y φ

frente a $\log(\omega)$, también conocidos como diagramas de Bode [Macdonald, Sikora y Engelhardt].

En las Figuras III.4.3.2.1 y III.4.3.2.2 están representados, a modo de ejemplo, un diagrama de Nyquist y un diagrama de Bode para procesos de corrosión. En el diagrama de Nyquist la parte real de $Z(\omega)$ se corresponde con el eje de las abscisas mientras que la parte imaginaria se corresponde con el eje de las ordenadas. En este diagrama, cada valor de impedancia es un vector de longitud $|Z|$ y el ángulo entre este vector y el eje de abscisas es el ángulo de fase φ . Por su parte, el diagrama de Bode da información directa sobre la frecuencia. En este caso, la impedancia está representada mediante dos curvas diferentes, de manera que en una de ellas se representa el logaritmo del módulo de la impedancia frente al logaritmo de la frecuencia, mientras que en la otra se representa el ángulo de fase φ frente al logaritmo de la frecuencia. A partir de estos diagramas se puede reconocer la forma del espectro de impedancia en términos de su comportamiento resistivo, capacitivo e inductivo o como una forma de representar la difusión de reactivos y productos hacia dentro y fuera de la superficie recubierta [Grassini, 2013].

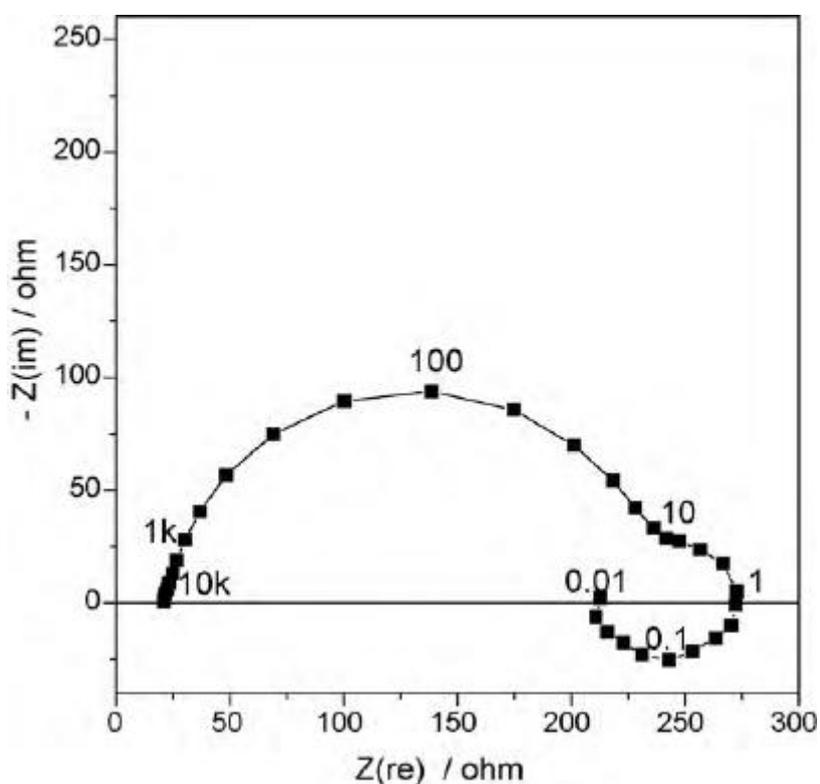


Figura III.4.3.2.1. Diagrama de Nyquist.

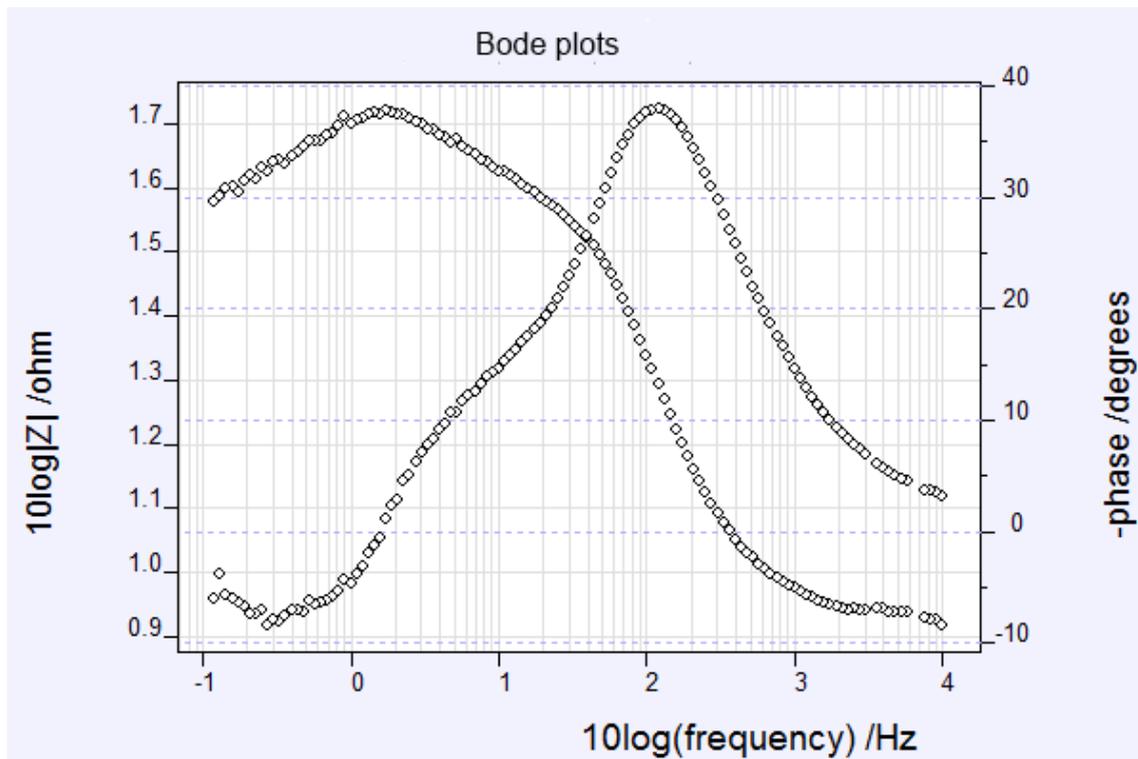


Figura III.4.3.2.2. Diagrama de Bode para un proceso de corrosión.

III.4.3.3. Circuito eléctrico equivalente

Las representaciones de Nyquist y Bode también son utilizadas para determinar componentes eléctricos sencillos, tales como resistencias o condensadores de un circuito eléctrico equivalente que pueda explicar físicamente el comportamiento físico del sistema de estudio. Las variaciones en los valores de estos componentes eléctricos proporcionan información acerca del grado de protección que tienen las diferentes capas metálicas así como el grado de corrosión [Grassini, 2013].

El diseño del circuito equivalente debe tener un sentido físico concordante con el sistema de estudio y además proporcionar curvas teóricas que coincidan con los datos experimentales. En la Figura III.4.3.3.1 están representados los datos experimentales (caracteres discontinuos) para una medida de impedancia electroquímica como diagramas de Nyquist y Bode, así como los ajustes teóricos (líneas continuas) obtenidos mediante la modelización.

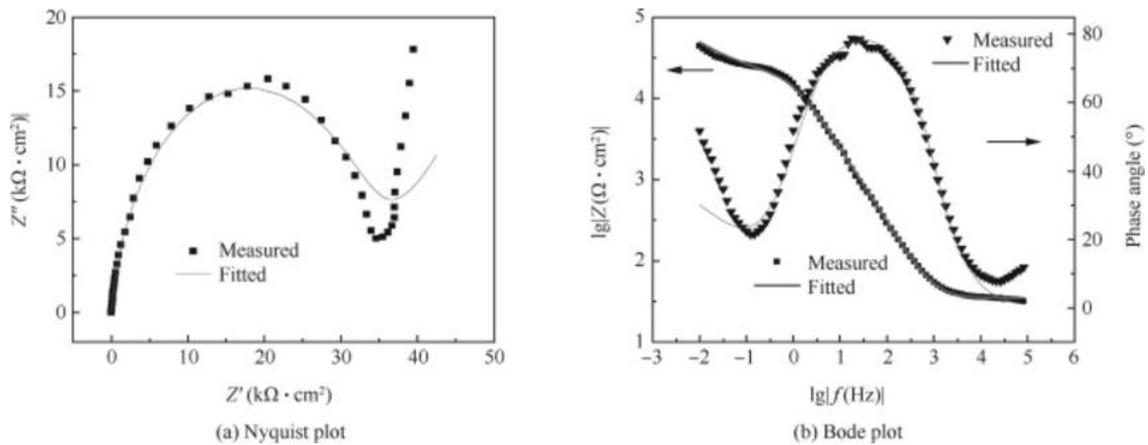


Figura III.4.3.3.1. Diagramas de Nyquist y Bode y los ajustes mediante un circuito equivalente de un electrodo de aluminio [Xin *et al.*, 2015].

Cualquier celda electroquímica puede ser representada en términos de un circuito eléctrico equivalente que comprenda una combinación de resistencias, condensadores y otros elementos eléctricos sencillos, así como componentes matemáticos. Este circuito tiene el carácter de modelo, que con mayor o menor precisión refleje la realidad. Como mínimo, todo circuito debería contener un condensador que represente la capacitancia de doble capa presente en la interfase entre el electrodo y la disolución y la impedancia de los procesos faradaico y no faradaico. No obstante, el circuito no debe involucrar demasiados elementos con el fin de evitar un error estándar muy grande [Retter y Lohse, 2002]. Entre los elementos que modelizan situaciones específicas de los sistemas electroquímicos, destacan la impedancia de Warburg, asociada a los procesos difusivos, y el elemento de fase constante, que es un condensador no ideal debido a las irregularidad del sistema, tales como rugosidad, falta de homogeneidad en el recubrimiento o contaminación [Ramírez-Barat y Cano, 2015; Retter y Lohse, 2002].

Un circuito equivalente que explica de forma sencilla e ideal el sistema de una celda electroquímica es el circuito equivalente de Randless (ver Figura III.4.3.3.2). En él, la resistencia de la disolución (R_s) está en serie con la combinación en paralelo de la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) y la resistencia faradaica (R_{ct}).

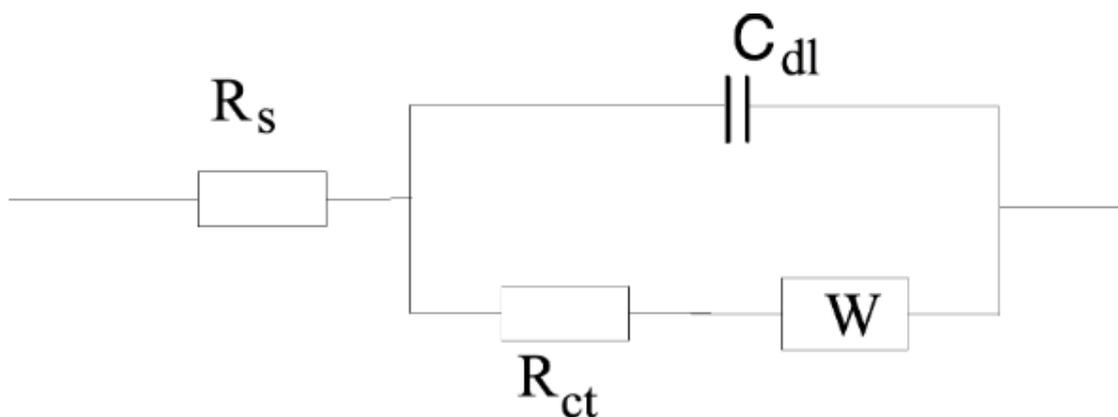


Figura III.4.3.3.2. Circuito equivalente de Randles.

III.4.3.4. Teoría de sistemas lineales y transformada de Kramer-Kronig

Un problema crítico en el análisis de impedancias incluye la validación de los datos para que puedan ser interpretados en términos de modelos lineales. Este problema es particularmente importante debido a que, por la rápida expansión del uso de la espectroscopia de impedancia electroquímica, cada vez se están estudiando sistemas electroquímicos más complejos. Para que se pueda hablar de espectros de impedancias, se han de cumplir las relaciones de Kramers-Kronig entre la parte real y la parte imaginaria de la impedancia. Las condiciones que satisfacen la transformada de Kramers-Kronig son las siguientes [Macdonald, Sikora y Engelhardt, 1998]:

- Causalidad. La respuesta no puede preceder la perturbación.
- Linealidad: la relación entre la perturbación y la respuesta puede ser descrita por ecuaciones diferenciales lineales.
- Estabilidad: una vez deje de existir la perturbación el sistema regresa a su estado original.
- Finitud: la impedancia debería ser finita a todas las frecuencias.

III.4.4. Técnicas acopladas

A pesar de que las técnicas electroquímicas explican considerablemente bien los procesos de oxidación-reducción que tienen lugar en la triple interfase electrodo / partículas sólidas inmovilizadas / electrolito, la complejidad de este tipo de sistemas requiere el uso de herramientas complementarias [Grygar *et al.*, 2002b; Scholz *et al.*, 2014]. La limitación de la técnica se hace más patente en aquellos procesos electroquímicos en los cuales la transferencia de carga se hace en más de un paso, así como en las reacciones de sólidos que son dependientes de parámetros tales como morfología, cristalinidad y defectos estructurales [Scholz *et al.*, 2014]

Una de las técnicas acopladas más versátiles y ampliamente utilizada es la microbalanza de cristal de cuarzo (EQCM). Esta técnica permite el control continuo de cambios en la superficie del electrodo. La técnica ha sido utilizada para todo tipo de deposiciones monocapas y multicapas siendo perfectamente aplicable a la voltamperometría de micropartículas. En metales se ha usado en el estudio de reacciones de pasivación bajo condiciones de corrosión [Grygar *et al.*, 2002b]. Una de sus aplicaciones más interesantes ha sido sobre el estudio sobre transformaciones topotácticas que generalmente vienen acompañadas de transferencias iónicas con compensación de carga entre la fase electrolito y la fase sólida [Shaw, Marken y Bond, 1996].

Algunas de las técnicas espectroelectroquímicas que pueden aplicarse *in situ* son la espectroelectroquímica de UV-Vis [Bond *et al.*, 1997] o la espectroelectroquímica microscópica de luz incidente. Sin embargo, la mayoría de las técnicas espectroelectroquímicas precisan del uso de condiciones de vacío. Aunque deben emplearse *ex situ* son muy útiles ya que permiten una caracterización composicional después de producirse una reacción electroquímica [Grygar *et al.*, 2002b]. Entre ellas cabe destacar la espectroelectroquímica de microscopia electrónica de barrido y microanálisis de rayos-X [Scholz *et al.*, 2014].

La microscopia de fuerza atómica acoplada a una celda electroquímica miniaturizada es una técnica muy útil para la observación directa de las transformaciones que sufren las partículas sólidas depositadas sobre un electrodo. El primer caso en el que se detectó la transformación electroquímica de una fase sólida a otra fase sólida diferente fue publicado por Hasse y Scholz [Hasse y Scholz, 2001]. Fue

III.4. Técnicas electroquímicas en arqueometría, conservación y restauración

posible cuando sobre un microcristal de α -PbO se sometió un pequeño pulso de reducción que no permitía la conversión completa del cristal a plomo metálico. En la Figura III.4.4.1 está esquematizado un dispositivo convencional en el cual la muestra se dispone sobre el electrodo de trabajo, que a su vez se sitúa sobre el piezoeléctrico. El piezoeléctrico desplaza el electrodo de trabajo en las direcciones X, Y y Z (hacia dentro y fuera de la punta del *cantilever*) [Bard y Mirkin, 2001].

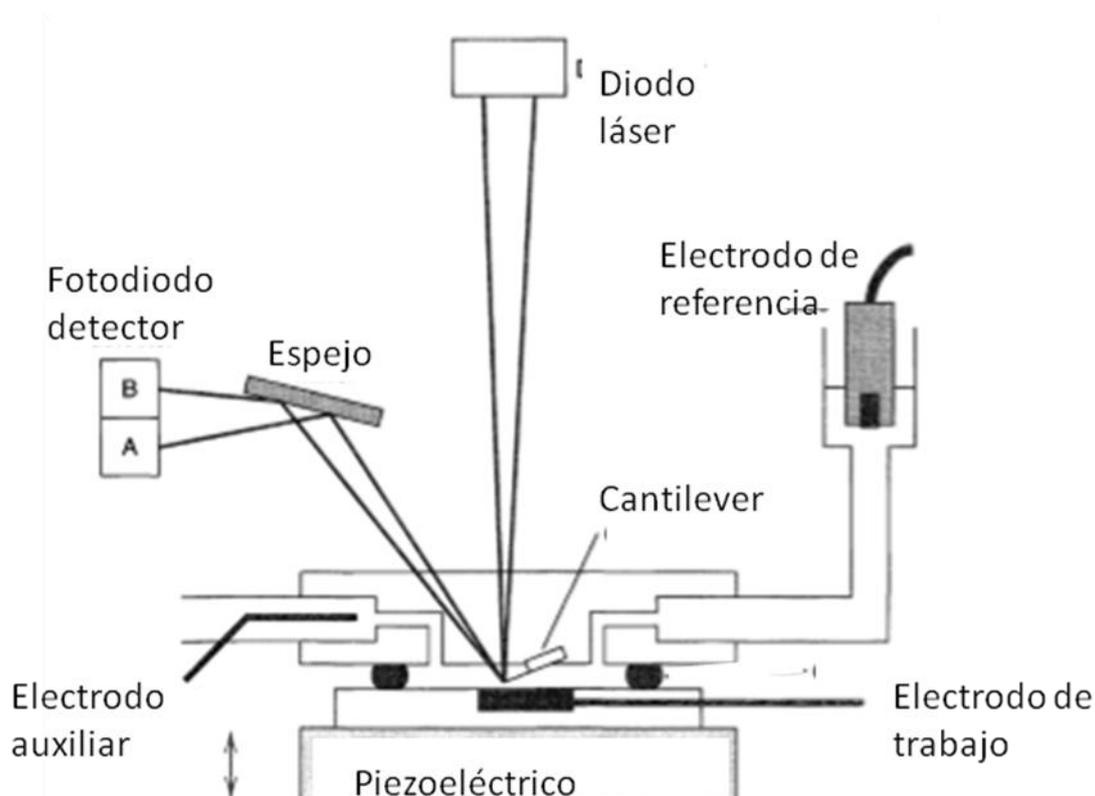


Figura III.4.4.1. Esquema de AFM electroquímico [Bard y Faulkner, 2001].

Los estudios de AFM pueden proporcionar evidencias directas del lugar donde se inicia la reacción electroquímica y de dónde crecen los cristales resultantes. Esta técnica se aplicó en la identificación de pigmentos de plomo en obras pictóricas y escultóricas policromadas antiguas [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Mas-Barberá, 2007], pudiéndose observar que el crecimiento de los cristales de plomo metálico tras aplicar un barrido de potenciales que promueve la reducción de los compuestos de plomo se desarrolla de manera diferente en algunos de los pigmentos. En la Figura III.4.4.2 están representadas dos imágenes topográficas obtenidas para el pigmento

amarillo de Nápoles a potencial abierto y tras la aplicación de un barrido electroquímico hacia potenciales negativos. Se puede observar que al inicio hay partículas del pigmento irregulares sobre el electrodo. Tras la aplicación del potencial, el plomo metálico (señalado mediante flechas) se deposita en las caras laterales de los fragmentos del pigmento.

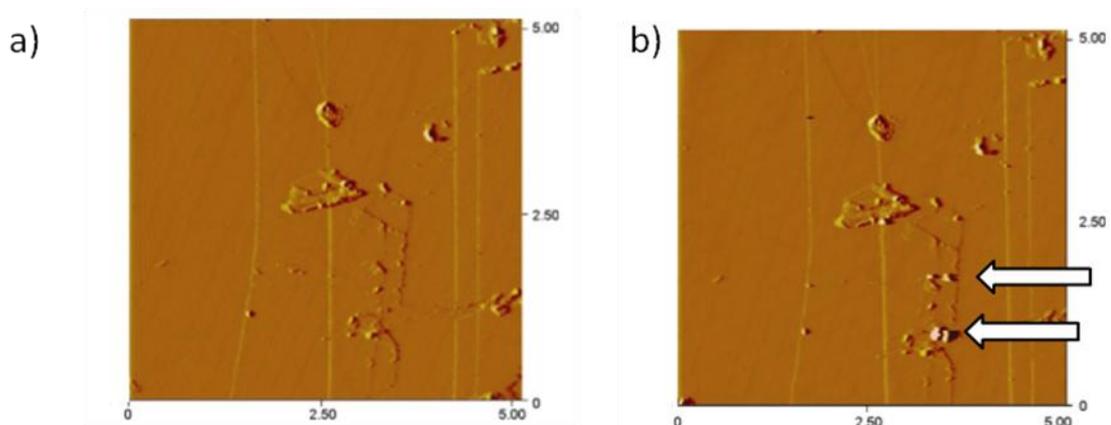


Figura III.4.4.2. Imágenes obtenidas mediante AFM acoplado a una celda electroquímica de amarillo de Nápoles depositado en un disco de grafito a) a circuito abierto; b) tras la aplicación de un barrido de potencial de 0,00 V a -0,90 V con una velocidad de 5 mV/s [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Mas-Barbera, 2007].

III.4.4.1. Microscopia electroquímica de barrido (SECM)

La microscopia electroquímica de barrido (SECM) es una técnica desarrollada por Bard y Mirkin [Mirkin y Horrocks, 2000; Bard y Mirkin, 2003] que proporciona información electroquímica y topográfica de superficies a escala nanoscópica. Usa un microelectrodo como sonda permitiendo la caracterización *in situ* de procesos electroquímicos que tienen lugar en la superficie [Martínez-Lombardía *et al.*, 2014]. El microelectrodo se mueve en la proximidad de la superficie del sustrato que está en contacto con una disolución que contiene especies electroactivas gracias a la ayuda de un controlador piezoeléctrico. Las corrientes faradaicas medidas son función de la conductividad y naturaleza química del sustrato, así como de la distancia entre la sonda y el sustrato [Wang, 2006].

El aparato básico de SECM consiste en cuatro componentes principales: el controlador de la posición de la sonda, la celda electroquímica (que incluye la sonda, el

III.4. Técnicas electroquímicas en arqueometría, conservación y restauración

sustrato, el electrodo auxiliar y el electrodo de referencia), el bipotenciostato y un sistema de adquisición de datos (Figura III.4.4.1.1) [Mirkin y Horrocks, 2000]. El sustrato se inmoviliza en el fondo de la celda electroquímica, la cual está montada sobre una plataforma estable. El bipotenciostato controla los potenciales del microelectrodo y del sustrato con respecto al electrodo de referencia. Habitualmente las medidas de SECM se llevan a cabo bajo condiciones estacionarias, por lo que no es necesario que el bipotenciostato sea muy rápido [Mirkin y Horrocks, 2000].

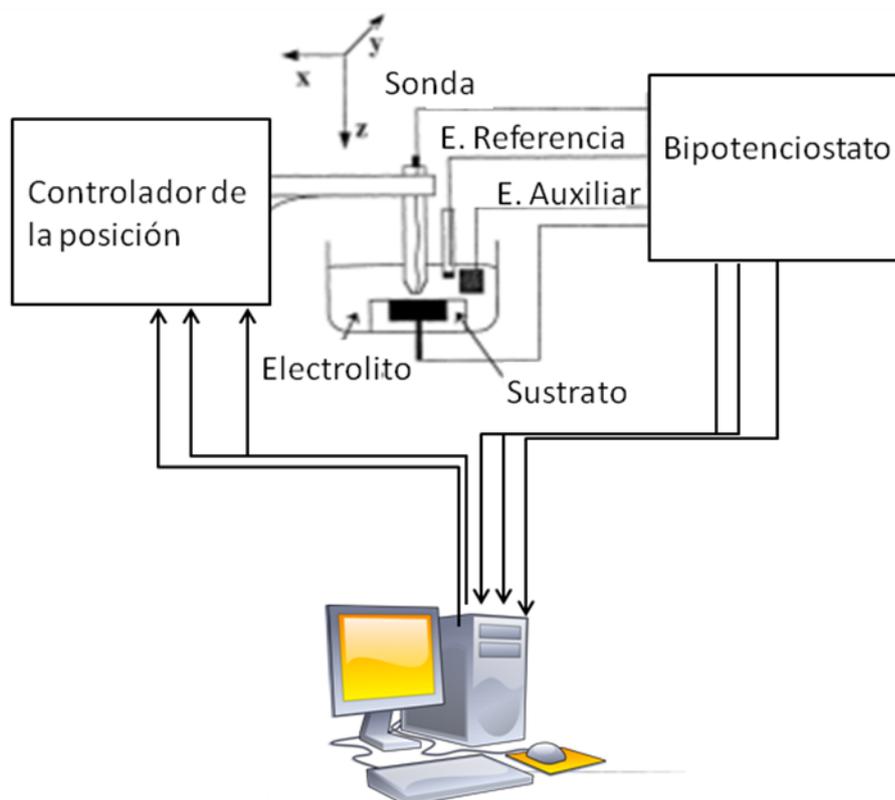


Figura III.4.4.1.1. Esquema del SECM [Mirkin y Horrocks, 2000].

El modo más utilizado es el *feedback* [Wang, 2006]. En este modo la sonda actúa como electrodo de trabajo, aunque a veces la muestra puede actuar como un segundo electrodo de trabajo. Los electrodos están inmersos en una disolución que contiene un mediador redox. Si el mediador es una especie oxidable, al aplicar un potencial lo suficientemente positivo al microelectrodo, el mediador se oxida [Mirkin y Horrocks, 2000]. Si el microelectrodo se encuentra lejos del sustrato, la corriente del estado estacionario viene dada por:

$$i_{T,\infty} = 4nFDca \quad (1)$$

Donde F es la constante de Faraday, n es el número de electrones transferidos en la reacción, D es el coeficiente de difusión del mediador red-ox, c es la concentración del mediador y a es el radio del microelectrodo [Mirkin y Horrocks, 2000].

Cuando el microelectrodo está cerca del sustrato conductor, la especie oxidada difunde hacia el sustrato, donde puede ser reducida de nuevo, lo que conlleva un aumento de la intensidad de corriente con respecto a la intensidad del estado estacionario. Este fenómeno es conocido como “*feedback* positivo”. Cuanto menor sea la distancia entre el microelectrodo y el sustrato mayor es la corriente. Si el sustrato es un aislante eléctrico la difusión de especie oxidada generada estaría impedida y ésta no podría reaccionar en su superficie, lo que conllevaría a una disminución de la corriente de *feedback*, es decir, se produciría un *feedback* negativo [Mirkin y Horrocks, 2000].

Por otra parte, en el modo de recolección, la microsonda es usada únicamente como un detector de las especies generadas en el sustrato, permitiendo la realización de un mapeo sobre la superficie del sustrato con la finalidad de estudiar la distribución de la actividad electroquímica [Wang, 2006].

Una de las aplicaciones de la técnica SECM obras de arte se llevó a cabo sobre micromuestras pictóricas, permitiendo el estudio de las propiedades texturales de las capas pictóricas y proporcionando mapas de distribución de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. La aplicación secuencial de diferentes potenciales sobre el sustrato, basándose en estrategias de competición redox, permitió la discriminación entre diferentes pigmentos en base a sus diferencias topográficas [Doménech-Carbó *et al.*, 2015a].

También se ha utilizado la técnica SECM, en modo “*feedback*”, en el estudio de superficies de bronce alteradas artificialmente por procesos de corrosión [Guadagnini *et al.*, 2011]. El estudio demuestra que la técnica posibilita la identificación de diferentes capas de corrosión y de productos de corrosión localizados cuando las superficies exhiben un comportamiento electroquímico no homogéneo. De esta manera es posible hacer un seguimiento de los cambios morfológicos y de reactividad asociados a diferentes procesos de corrosión.

III.5. MÉTODOS DE DATACIÓN

Los métodos de datación pueden dividirse en relativos y absolutos. Los relativos dan información de la antigüedad de un objeto respecto a otro, mientras que los absolutos establecen la edad del mismo en el marco de una escala de tiempo definida en torno a un determinado evento.

III.5.1. Métodos relativos de datación

Los métodos relativos se fundamentan, mayoritariamente, en el análisis estratigráfico que, en un sitio geológico o arqueológico, proporciona una secuencia cronológica de la formación de diferentes capas, basándose en propiedades morfológicas y composicionales de las mismas, así como en marcadores estratigráficos. Algunos de los marcadores fósiles empleados con frecuencia son pólenes y esporas, varvas o ritmitas mareales, foraminíferos o plantas. El estudio mediante microscopía óptica y electrónica de pólenes y esporas recibe los nombres de palinología o paleopalinología y es posible llevarlo a cabo en ambientes donde están perfectamente conservados, tales como determinados tipos de suelos y turberas y cuando las plantas de las cuales proceden pueden ser indicadoras del clima [Gey y Schleichen, 1990]; las varvas son cada una de las capas sedimentarias formadas en el fondo de los lagos con carácter estacional, como consecuencia del derretimiento de glaciares y la consiguiente deposición de partículas procedentes de arroyos, arena, limo y arcilla, por lo que su estudio también resulta útil para estudiar cambios climáticos [Gey y Schleichen, 1990]; el estudio de crecimiento en plantas se puede hacer sobre las espinas de los cactus (*acanthochronology*), aunque el método más relevante es la dendrocronología, basada en el estudio de los anillos de crecimiento anual de las plantas, lo cual permite establecer la edad de las mismas y asimismo reconstruir el clima pasado y estudiar la evolución del mismo [Martinelli, 2004]. Al igual que ocurre con los árboles, las conchas de algunos moluscos bivalvos como las almejas también presentan anillos de crecimiento que pueden utilizarse para datar. En el campo de la arqueología se emplean como marcadores estratigráficos, entre otros, documentos escritos (paleografía), inscripciones (epigrafía) y estudios de numismática [Doménech-Carbó, 2015].

Otros métodos, como los basados en el paleomagnetismo, se fundamentan en los cambios producidos en la orientación o dirección del campo magnético terrestre. La información frecuentemente se obtiene mediante la observación del apilamiento de sedimentos resultantes de flujos de lava volcánica. Gracias a ella se ha podido construir una escala de tiempo paleomagnética [Wintle, 1996]. Una rama del paleomagnetismo específicamente aplicada a los materiales arqueológicos es el arqueomagnetismo, basado en medidas de magnetización remanentes de impurezas de óxido de hierro presentes en las arcillas de los artefactos cerámicos tras el enfriamiento [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009].

III.5.2. Métodos absolutos de datación

Los métodos basados en el fenómeno de la desintegración radiactiva son los más ampliamente utilizados para determinar intervalos de tiempo en la historia. El decaimiento de los radionucleidos es independiente de la forma química (excepto para algunos pocos en los que puede haber ligeras variaciones por captura electrónica), de la temperatura, de la presión y de otros fenómenos físicos [Ehmann y Vance, 1991] pero sí puede haber migraciones de isótopos padres e hijos dentro o fuera de una muestra [Doménech-Carbó, 2015]. Si en un tiempo pasado t_0 la cantidad de radionucleido presente fue N_0 y en un tiempo posterior t_1 la cantidad de radionucleido se ha reducido a N_1 , midiendo el tiempo como el transcurrido hasta el presente, la ley de decaimiento que se aplica es la siguiente:

$$N_0 = N_1 e^{-\lambda(t_0-t_1)} \quad (1)$$

donde λ es la constante de decaimiento para el radionucleido padre.

La datación mediante radiocarbono, es decir, el isótopo ^{14}C , fue desarrollada por J.R. Arnold, W.F. Libby y sus colaboradores a finales de la década de 1940. Este radioisótopo es producido en la atmósfera terrestre por reacciones nucleares inducidas por neutrones energéticos resultantes a su vez del impacto de rayos cósmicos primarios (protones de alta energía) con los componentes atmosféricos. De la reacción de estos neutrones con el isótopo más común del nitrógeno, el ^{14}N , resulta el ^{14}C , de acuerdo a la reacción:



Debido a que el flujo de rayos cósmicos en la atmósfera ha sido casi constante a través del tiempo y a que los átomos de radiocarbono experimentan un proceso regular de decaimiento radiactivo, la composición de ${}^{14}\text{C}$ en la atmósfera prácticamente es siempre la misma. Una vez formados, los átomos de ${}^{14}\text{C}$ reaccionan rápidamente con el oxígeno atmosférico dando lugar a ${}^{14}\text{CO}_2$, que es incorporado en primer lugar por los vegetales mediante la fotosíntesis y a posteriori por los animales. El ${}^{14}\text{CO}_2$ también entra a formar parte de la composición oceánica mediante disolución. Cuando el organismo vivo muere, cesa la incorporación de radiocarbono y el nivel del mismo decrece exponencialmente a causa del decaimiento radiactivo. La datación por radiocarbono, por lo tanto, es un método muy útil para calcular la edad de materia orgánica, pero para datar otros materiales como metales, cerámicas, etc., es preciso que éstos estén asociados o contengan trazas de materia orgánica [Calcagnile *et al.*, 2010].

Teniendo en cuenta que la constante de decaimiento se relaciona con el tiempo de vida media, es decir, el tiempo que transcurre hasta que la actividad de un radionucleido disminuye a la mitad, según la ecuación $t_{1/2} = (\ln 2) / \lambda$, y que el valor del mismo para el ${}^{14}\text{C}$ es de 5730 ± 40 años, es posible calcular en la ecuación (1) la edad de la muestra. Para ello, además, hay que considerar que la relación entre átomos radiocarbono y el isótopo mayoritario ${}^{12}\text{C}$ en un organismo vivo es constante e igual a la de la biosfera, de manera que, en la ecuación (1) las actividades pueden ser sustituidas por los cocientes $N^{14}\text{C} / N^{12}\text{C}$ para la muestra y para los organismos vivos.

Sin embargo, es preciso indicar que varias de las premisas sobre las que se sustenta el método son inexactas. El flujo de los rayos primarios depende de cambios en la actividad solar y en el campo magnético [Ehmann y Vance, 1991]. De Vries fue el primero en comprobar estas variaciones en 1958 por lo que se conoce como efecto de Vries a este hecho [Doménech-Carbó, 2015]. Además, la acción del ser humano también ha provocado cambios en la actividad específica del radiocarbono. A partir del siglo XIX, debido a la quema masiva de combustibles fósiles con poca cantidad de ${}^{14}\text{C}$ por su antigüedad, el nivel del radiocarbono en la atmósfera disminuyó de manera evidente. A este fenómeno se le conoce como efecto Suess, en honor a su descubridor [Suess, 1970]. Por otra parte, los ensayos con la bomba de hidrógeno después de la

Segunda Guerra Mundial, produjeron el efecto contrario, aumentando considerablemente la relación $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, siendo máximo en el año 1965. Se considera que tendrán que pasar siglos hasta que se recuperen los niveles previos a estos ensayos [Ehmann y Vance, 1991], por lo que se establece como punto cero el año 1950. Además, otra forma de evitar problemas asociados a efectos antropogénicos, es evitar seleccionar, en la medida de lo posible, muestras que se hayan visto contaminadas con radiocarbono moderno. La relación $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ también difiere de la localización (es diferente en la profundidad del océano que en la superficie del mismo o que en la atmósfera). En la absorción fotosintética el carbono-12 se incorpora con mayor facilidad que los isótopos minoritarios, por lo cual la razón $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ es menor en organismos vivos que en la atmósfera [Doménech-Carbó, 2015].

Las medidas se pueden llevar a cabo mediante unos contadores de partículas o con espectrometría de masas. Para llevar a cabo el primero de los procedimientos es necesario un tratamiento de la muestra orgánica, con el fin de obtener gases como acetileno, metano o dióxido de carbono o líquidos como benceno, con el fin de subsanar los errores asociados a la detección en muestras sólidas por contador de Geiger. La espectrometría de masas aporta una mayor sensibilidad, por lo que es especialmente útil para muestra pequeñas (es suficiente con un gramo de la misma) y antiguas, en las que la cantidad de radiocarbonos sea pequeña [Ehmann y Vance, 1991; Doménech-Carbó, 2015].

De forma similar al ^{14}C , es posible datar mediante otros radioisótopos cosmogénicos siempre que cumplan las condiciones de tener una distribución uniforme a través de un estrato geológico o de la biosfera, tener un valor de vida media con relevancia arqueológica o geológica, ser producto exclusivamente de reacciones que involucren radiaciones cósmicas y que esa producción sea constante en el tiempo, etc. [Doménech-Carbó, 2015]. Un ejemplo de datación con radioisótopos es la del tritio ^3H , producido en la atmósfera por acción de los rayos cósmicos y presente en el agua atmosférica y superficial como HTO. Se emplea para estudios de datación de aguas subterráneas, ya que al quedar aislada bajo tierra, el agua deja de estar en equilibrio con la atmósfera y el único proceso que sufre el tritio presente es el decaimiento radiactivo [Ehmann y Vance, 1991]. La datación de cuarzos enterrados se puede llevar a cabo mediante el par de nucleídos cosmogénicos ^{26}Al y ^{10}Be , originados por partículas cósmicas secundarias que penetran unos pocos metros de la superficie terrestre. Aunque

la producción de ambos radioisótopos depende de variables tales como la profundidad o la latitud, el cociente $^{26}\text{Al} / ^{10}\text{Be}$ se mantiene prácticamente constante. Si el cristal de cuarzo es enterrado por debajo de la profundidad a la que penetran los rayos cósmicos, la producción de los isótopos cesa a velocidades distintas de tal manera que el cociente $^{26}\text{Al} / ^{10}\text{Be}$ disminuye en relación al tiempo [Liu *et al.*, 2015; Granger, 2006].

La plumbología incluye los métodos basados en las medidas de isótopos de plomo resultantes del decaimiento de tres radionucleidos primarios naturales, ^{235}U , ^{238}U y ^{232}Th (^{207}Pb , ^{206}Pb y ^{208}Pb , respectivamente). Estos métodos se emplean para datar la edad de solidificación de rocas, momento en el cual el sistema queda cerrado y deja de haber migración de uranio, torio y plomo fuera y dentro del sistema. Así, por ejemplo, el método $^{235}\text{U} - ^{207}\text{Pb}$ se basa en las ecuaciones:

$$^{235}\text{U}_{\text{actual}} = (^{235}\text{U}_{\text{original}})e^{-\lambda t} \quad (3)$$

$$^{235}\text{U}_{\text{actual}} = (^{235}\text{U}_{\text{actual}} + ^{207}\text{Pb}_{\text{actual}})e^{-\lambda t} \quad (4)$$

Teniendo en cuenta que el origen del ^{207}Pb no solo es producido por decaimiento del radioisótopo ^{235}U sino que también procede de la fase troilita (FeS) de los meteoritos y que el isótopo ^{204}Pb únicamente tiene ese segundo origen, es posible calcular la cantidad de ^{207}Pb actual que es producto de la desintegración de uranio [Ehmann y Vance, 1991]. Una aplicación típica de estos métodos, así como del $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ es la datación de circones (ZrSiO_4). La determinación del isótopo de plomo se lleva a cabo mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) que puede incorporar un multicolector (MC-ICP-MS) [Yip *et al.*, 2008]

Las técnicas de datación radiométricas se basan en la comparación de concentraciones de dos isótopos conectados por una cadena radiactiva [Doménech-Carbó, 2015]. La datación mediante la serie del uranio se basa en la determinación de las relaciones $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ y $^{235}\text{U}/^{231}\text{Pa}$, con aplicación en la datación de rocas kársticas puesto que en la formación de los cristales de calcita en las aguas subterráneas únicamente cristalizan trazas de carbonato de uranio, pero no de torio, de modo que éste es resultante del decaimiento radiactivo. El material radioisotópico de nuevo puede ser medido por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente y puede aplicarse para datar conchas de moluscos, corales, dientes o huesos [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009].

Uno de los métodos más fiables en la determinación de la edad de solidificación de rocas es el de rubidio-estroncio, basado en el decaimiento del ^{87}Rb a ^{87}Sr . Entre sus ventajas destaca que involucra nucleídos que no migran con facilidad y que no son volátiles, además de la considerable concentración de rubidio en las rocas [Ehmann y Vance, 1991].

El método potasio-argón se basa en el decaimiento del único isótopo radiactivo del potasio presente en la naturaleza, el ^{40}K , para dar lugar a ^{40}Ar , un proceso que ocurre vía captura electrónica y que está acompañado de un decaimiento beta a ^{40}Ca . Se trata de un método habitual en la datación de rocas ígneas y metamórficas puesto que se fundamenta en que el isótopo hijo de argón, en un principio lábil, se inmoviliza dentro de la red cristalina del mineral al enfriar. Una variante mejorada de este método es el $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ [Ehmann y Vance, 1991].

La técnica de huellas de fisión (más comúnmente llamada por su terminología original *fission track*) se basa en el estudio de marcas provocadas en materiales cristalinos y vítreos por procesos de fisión energética de elementos radiactivos como el uranio. La fisión consiste en la escisión de uranio en dos fragmentos (partículas α) y la liberación de una gran cantidad de energía cinética, que provoca que los productos de la fisión, a su paso por la estructura del mineral, produzca un gran daño en la estructura cristalina, dando lugar a las huellas de fisión, que son visibles al microscopio óptico. En principio, el número de huellas de fisión que presente un mineral está en función del tiempo transcurrido desde su formación y de la cantidad de uranio que contenga. La determinación de la edad se lleva a cabo relacionando el número de huellas por unidad de área en la muestra con las huellas adicionales inducidas por unidad de área bajo la exposición de la muestra a radiación nuclear. El cociente resultante es proporcional a la edad de la muestra. Aunque este método puede llevarse a cabo para datar tanto minerales y vidrios geológicos como arqueológicos, raramente se aplica en el segundo campo ya que solo es útil en materiales específicos como el circón o la obsidiana [Wagner y Van den Haute, 1992].

La datación por luminiscencia también toma como punto de partida la exposición de un material a radiaciones nucleares. Como consecuencia de la radiación gamma del ^{40}K y de las radiaciones alfa, beta y gamma de los procesos de decaimiento de la serie del uranio, se produce la separación de un par de electrones y la fijación de

los mismos en defectos de la red cristalina del mineral asociados a impurezas, vacantes, iones intersticiales, etc. en niveles energéticos diferentes. Cuando el material, generalmente cerámico, es sometido a una excitación térmica (termoluminiscencia) o radiactiva (luminiscencia ópticamente estimulada), los electrones se recombinan y la energía acumulada a lo largo del tiempo es emitida como lumínica. Como el flujo de radiación asociada a los isótopos mencionados puede considerarse constante, la cantidad de luz emitida está relacionada con el tiempo. La principal aplicación de esta técnica es la datación de cerámicas arqueológicas [Wintle, 1996; Wintle, 1997; Doménech-Carbó, 2015].

Otra técnica basada en la medida de electrones atrapados como consecuencia del decaimiento radiactivo natural en la muestra es la datación mediante resonancia de spin electrónico (ESR). La técnica ha sido aplicada en muestras de origen biológico como dientes y corales, en los que la señal procede, respectivamente, del hidroxapatito de calcio y del aragonito. Los electrones desapareados atrapados en centros paramagnéticos dan lugar a espectros de resonancia de spin electrónico. Una de sus principales ventajas es que se trata de un método no destructivo que permite la repetición de las medidas [Wintle, 1996].

Además de los métodos basados en radiaciones nucleares se han desarrollado algunos métodos basados en principios químicos. Uno de ellos es la datación por racemización de aminoácidos. Se fundamenta en el cambio que experimentan las cadenas proteicas de un organismo cuando muere. Los L-aminoácidos lentamente se van convirtiendo en D-aminoácidos. El grado de racemización depende del tipo de aminoácido y del tiempo, pero también de la temperatura y del pH, por lo que es preciso un calibrado. Esta metodología ha dado buenos resultados en la datación de huesos y conchas fósiles [Wintle, 1996]

La datación por hidratación de la obsidiana es un método desarrollado por Friedman y Smith en la década de 1950 y consiste en la medida del espesor de la capa hidratada que se forma sobre la superficie de la obsidiana [Friedman y Smith, 1960]. Dicha costra es formada a lo largo del tiempo por la absorción de agua en la obsidiana a partir de que ésta es expuesta a la atmósfera. Al examinar al microscopio una muestra de obsidiana es fácil detectar un cambio en el índice de refracción en la superficie de la obsidiana, justo donde empieza la capa hidratada. Dado que el espesor de la capa

hidratada es dependiente del tiempo, es posible la datación de herramientas e instrumentos fabricados con este material [Friedman y Smith, 1960; Wintle, 1996; Doménech-Carbó, 2015].

Utilizando un concepto similar al del método de la obsidiana, Reich y sus colaboradores desarrollaron un método para la datación de plomo arqueológico [Reich *et al.*, 2003]. Se fundamenta en el hecho de que mientras a temperatura ambiente el plomo metálico presenta susceptibilidad diamagnética del mismo orden de magnitud que sus productos de corrosión, cuando es enfriado por debajo de 7,2 K entra en un estado superconductor (estado de Meissner) exhibiendo una susceptibilidad magnética del orden de 10^4 - 10^5 más alta que sus sales, puesto que no son superconductoras. Midiendo el volumen de susceptibilidad magnética en la muestra es posible calcular la masa de plomo metálico y, por lo tanto, también la de los productos de corrosión [Reich *et al.*, 2003].

III.5.3. Métodos electroquímicos

La electroquímica se aplicó por primera vez con propósito de datación por Scholz, Brainina y otros colaboradores [Scholz *et al.*, 1995] para materiales cerámicos, con una metodología basada en la voltamperometría de micropartículas, utilizando los materiales cerámicos como modificadores del electrodo y empleando la técnica de la voltamperometría cíclica. La idea principal es que tanto la radioactividad natural como la radiación cósmica provocan la acumulación de defectos en materiales no conductores, así que, asumiendo que los objetos estudiados son expuestos a una radiación continua y uniforme, el número de defectos puntuales debería incrementarse con el tiempo y, asumiendo que la capacidad electrocatalítica de tales materiales depende de la concentración de defectos puntuales susceptibles de actuar como sitios catalíticos, la respuesta catalítica podría estar relacionada con su edad. Se concluyó que la aparición de tales efectos catalíticos y su desaparición al calentar la muestra podría ser usado con propósitos de autenticación de materiales cerámicos.

En los últimos años se ha constatado que la VIMP también posibilita la datación electroquímica de objetos metálicos, lo que es de especial interés ya que apenas hay métodos que permitan establecer la edad de los mismos. Doménech-Carbó ha aplicado

la técnica a la datación de artefactos de plomo [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Peiró-Ronda, 2011a; Doménech-Carbó *et al.*, 2012b]. El método está basado en el análisis de las respuestas voltamperométricas atribuidas específicamente a las especies PbO_n (para $1 < n < 2$) y PbO , las cuales se forman durante un proceso de corrosión prolongado en el tiempo. Se sabe que bajo condiciones normales de uso, los metales reaccionan con su entorno, dando lugar a una primera pátina de productos de corrosión que puede ser acompañada por una segunda pátina formada durante el último periodo de utilización o en las etapas iniciales de los procesos pedológicos, tales como recristalización, segregación, cementación, etc. En la mayoría de los casos, la interacción de esta segunda pátina con el medio ambiente da lugar a procesos de difusión, segregación y deposición que causan la formación de una tercera pátina [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Peiró-Ronda, 2011a].

En el caso de artefactos de plomo, la primera pátina está típicamente formada por una capa continua de litargirio (PbO), mientras que la segunda pátina consiste en litargirio poroso, anglesita, $Pb(SO_4)_2$, $PbCO_3$ (cerusita), $PbCl_2$ (cotunnita) y $2PbCO_3.Pb(OH)_2$ (plomo blanco o albayalde), entre otros [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Peiró-Ronda, 2011b]. El factor relevante está en que las respuestas electroquímicas de las capas de pasivación del litargirio difieren dependiendo del tamaño de sus poros. Si los poros son relativamente pequeños se produce la pasivación “termodinámica”, donde la pátina formada actúa como una membrana semipermeable que únicamente permite la lenta penetración de agua, H^+ , OH^- y Pb^{2+} . Sin embargo, cuando se forman poros relativamente grandes, la pasivación cinética permite el transporte de todos los iones a través de los poros, de manera que cuando el flujo de iones plomo es suficientemente alto, la reacción se desarrolla en el orificio de poro más próximo al electrolito, lo que se traduce en un potencial de reducción más negativo que aquél al que se produce la reducción de la pátina semipermeable [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Peiró-Ronda, 2011a].

Al comparar las repuestas electroquímicas de plomo contemporáneo y plomo arqueológico se observó un pico atribuido a la reducción de la primera pátina de PbO mientras que aparecieron otros dos picos asignables a la reducción de diferentes capas de PbO poroso, presentando uno de ellos una gran intensidad en las muestras arqueológicas frente a las contemporáneas. Además, en las muestras arqueológicas aparecen dos picos adicionales, en principio atribuidos a la reducción electroquímica del

PbO₂ pero también a la presencia de α -PbO₂, β -PbO₂ y de óxidos de plomo que forman la pátina nueva, mientras que un último pico débil está relacionado con la formación lenta y natural del PbO₂. Por lo tanto, la presencia de señales bien desarrolladas atribuidas al PbO poroso y al PbO₂ puede ser tomada para la autenticación debido a que tales procesos aparecen en falsificaciones como fruto de procesos de corrosión acelerados [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Peiró-Ronda, 2011a].

Es posible establecer un método de datación a partir los datos electroquímicos asumiendo condiciones de corrosión esencialmente uniformes con el tiempo. A partir de los cocientes entre las alturas de pico de las señales correspondientes a la reducción de la pátina porosa y de la pátina continua, es posible establecer una relación dependiente del tiempo y, por tanto, proponer una ley de velocidad potencial. De este modo, se obtiene que el cociente entre las corrientes de pico satisface la ecuación:

$$\frac{i_p(II)}{i_p(I)} = K [(1 + \alpha)t]^{\frac{1}{1+\alpha}} \quad (1)$$

Donde K representa una constante de velocidad y α el exponente de la ley de velocidad potencial siendo (II) el proceso de reducción del PbO poroso arqueológico mientras que (I) el proceso de reducción del PbO continuo [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Peiró-Ronda, 2011a]. Además, también se han observado cambios dependientes del tiempo en las pendientes de Tafel de curvas polarizadas y en los espectros de impedancias electroquímica a baja frecuencia [Doménech-Carbó *et al.*, 2012b].

Otro método de datación de plomo arqueológico propuesto por Doménech [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Peiró-Ronda, 2011a] se fundamenta en aspectos puramente catalíticos. La idea esencial es que el plomo más o menos patinado unido por abrasión a un electrodo de grafito puede producir diferentes efectos catalíticos dependiendo de la composición de la muestra. Algunos de los procesos adecuados para procesos de datación mediante esta metodología son la reacción de evolución del hidrógeno (HER), la reacción de evolución del oxígeno (OER) y la reacción de oxidación del oxígeno (ORR) en medio acuoso. Se comprobó que la corriente de los procesos OER y ORR es mejorada en muestras arqueológicas frente a muestras de plomo contemporáneas, mientras que el efecto contrario se observó para el proceso HER, donde son las muestras modernas las que exhiben un efecto catalítico superior al

de las muestras arqueológicas. No obstante, hay que tener en cuenta que las corrientes catalíticas son el resultado no solo de la combinación de los efectos catalíticos del metal limpio y de las regiones patinadas expuestas a la disolución, sino que también son debidas a los sitios catalíticos generados en la superficie del grafito durante el proceso de abrasión, lo cual obliga a mantener las condiciones de muestreo lo más uniforme posible. Asumiendo que una ley de velocidad potencial es aplicable tanto para formación de PbO como de PbO₂ se puede establecer que:

$$\frac{i_{\text{HER}}}{i_{\text{OER}}} = A \frac{1 + K_1 t^{1+\alpha}}{K_2 t^{1+\beta}} \quad (2)$$

Un procedimiento similar se llevó a cabo para la datación de artefactos de cobre y bronce basado en las respuestas voltamperométricas de las pátinas primaria y secundaria del cobre (cuprita y tenorita) [Doménech-Carbó, 2014]. Esta ecuación predice una dependencia lineal entre $(i_{\text{HER}}/i_{\text{OER}})t^{1/(1+\beta)}$ y $t^{1/(1+\alpha)}$ donde se espera que $\alpha \approx \beta$.

Esta metodología requiere asumir que la primera pátina es similar en todos los artefactos estudiados, que cada muestra ha sufrido un proceso de corrosión uniforme y que las condiciones de corrosión que ha afectado a la pieza no han variado con el tiempo. Como es difícil que estos requisitos puedan cumplirse de manera absoluta, en los datos obtenidos hay dispersión. Además, hay que tener en cuenta que las obras restauradas dan lugar a resultados diferentes. Por otra parte, el método debe ser calibrado para unas condiciones concretas, ya que como se explicó previamente los procesos de corrosión son dependientes del entorno. Sin embargo, a pesar de las limitaciones, el método ha demostrado ser útil tanto para detectar falsificaciones como para la determinación de la edad [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Peiró-Ronda, 2011a; Doménech-Carbó *et al.*, 2012b]. Además, su aplicación se ha extendido a la datación de aglutinantes, concretamente para la datación de sangre porcina, estableciéndose una ley de velocidad de primer orden para la hemoglobina por su asociación con los iones férrico y ferroso, así como por la influencia de la edad en las corrientes catalíticas en presencia de H₂O₂ [Doménech-Carbó *et al.*, 2012d].

IV. EXPERIMENTAL

IV) EXPERIMENTAL

IV.1. EQUIPAMIENTO Y MATERIALES

IV.1.1. Microscopia óptica

El examen textural de las muestras se efectuó con un microscopio óptico estereoscópico Leica S8AP0 (10x-80x). Las muestras se observaron y fotografiaron digitalmente con una cámara Leica Digital FireWire Camera (DFC), controlada mediante un *software* Leica Application Suite (LAS).

Al tratarse de microfragmentos no fue necesario ningún tratamiento de muestra, sino que se observaron directamente sobre un portamuestras sin aplicación de medio de montaje.

IV.1.2. Microscopia electrónica de barrido con microanálisis

El examen morfológico detallado de las muestras así como el análisis elemental de las mismas se llevaron a cabo mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), modelo Zeiss ULTRA 55, operando con un sistema de microanálisis de rayos-X por dispersión de energías Oxford-X Max X ray controlado por el *software* Inca. Las condiciones fueron 20 kV de voltaje de aceleración y una distancia de trabajo comprendida entre 6 y 7 mm.

Las muestras se inmovilizaron mediante cinta de carbono sobre unos portamuestras de 200 mm de diámetro adecuados para el análisis por FESEM y, posteriormente, fueron recubiertas con carbono para eliminar los efectos de carga mediante un recubridor de alto vacío Leica EM MED020. La composición química media de las muestras se corresponde con el valor medio obtenido a partir de mediciones cuantitativas por triplicado de un área de la muestra, de unas 100 μm^2 de superficie. En paralelo, se realizaron tres medidas puntuales sobre granos y agregados individuales para obtener una estimación de la composición de las diferentes fases minerales presentes en la muestra. La cuantificación se efectuó mediante la aplicación del método ZAF de corrección de efectos interelementales aplicando un tiempo de conteo del detector de 100 segundos.

IV.1.3. Espectroscopia infrarroja

Los espectros de absorción infrarroja fueron obtenidos en modo ATR-FTIR mediante un espectrómetro Vertex70 (Bruker Optik GmbH) con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) MKII Golden Gate. El sistema de detección utilizado incluye un dispositivo con recubrimiento para estabilización de temperatura FR-DTGS (*fast recovery deuterated triglycine sulphate*). Para cada espectro se adquirieron un total de 32 *scans* con una resolución de 4 cm^{-1} . Los espectros se procesaron con el *software* OPUS/IR.

IV.1.4. Voltamperometría de micropartículas inmovilizadas

Los experimentos voltamperométricos se llevaron a cabo a $298\pm 1\text{ K}$ con un equipo CHI 920c (Cambria Scientific, Reino Unido). Se empleó una celda electroquímica para tres electrodos, consistentes en un electrodo de referencia Ag/AgCl (NaCl 3 M), un electrodo auxiliar de platino y un electrodo de trabajo de grafito parafinado comercial (Staedtler Mars, 200 HB, 2,0 mm de diámetro) sobre el que se transfirió por abrasión, tras una fase de pulido, la muestra sólida siguiendo los protocolos de la VIMP [Scholz *et al.*, 2014].

El electrolito soporte, tampón acético/acetato (Panreac) 0,25M, pH=4,75, se utilizó sin desoxigenación previa con objeto de utilizar las mismas condiciones que serían accesibles en caso de utilización de equipos portátiles.

La voltamperometría cíclica se registró con velocidades de barrido entre 10 y 500 mV/s mientras que las medidas de voltamperometría de onda cuadrada se llevaron a cabo a valores de frecuencias comprendidos entre 2 y 50 Hz.

IV.1.5. Microscopia electroquímica de barrido (SECM)

Los experimentos de microscopia electroquímica de barrido (SECM) se llevaron a cabo en tampón fosfato 0,10 M a pH=7,0 sin desoxigenar con la finalidad de utilizar el oxígeno disuelto como sonda redox. Se usó el modo bipotenciostato bajo la aplicación de potenciales fijos al *tip* (E_T) y al electrodo sustrato (E_S). El *tip* consistió en un

microdisco de platino (CH 49, 20 mm de diámetro). Las muestras se fijaron al electrodo disco de platino mediante una cama de pasta carbono. El electrodo de referencia fue de Ag/AgCl (NaCl 3M). La velocidad de barrido del *tip* sobre el sustrato fue de 20 mm/s.

IV.1.6. Impedancia electroquímica

Las medidas de impedancia electroquímica también se llevaron a cabo sin desoxigenación con el fin de utilizar la reducción electroquímica del oxígeno disuelto como sonda redox. Se emplearon los mismos tres electrodos que para las medidas voltamperométricas pero se testaron tres electrolitos diferentes: $\text{HClO}_{4\text{aq}}$ 0,10M, HCl_{aq} 0,10M y tampón HAc/NaAc 0,10 a pH=4,75.

El equipo utilizado fue un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT12 equipado con un analizador de respuesta de frecuencia FRA2 de Metrohm Autolab B.V. Las medidas se llevaron a cabo en un intervalo de frecuencias de 0,01 a 100000 Hz con una amplitud de 10 mV a diferentes potenciales comprendidos entre +1,00 y -1,00 V. Antes de cada experimento se llevó a cabo un tiempo de equilibrado de 5 minutos.

IV.1.7. Microscopia de fuerza atómica electroquímica

Los experimentos electroquímicos combinados con la microscopia de fuerza atómica *in situ* se llevaron a cabo con un AFM19 multimodo (Digital Instruments VEECO Methodology Group, Estados Unidos) con un controlador NanoScope IIIa 20 equipado con un escáner de tipo J (máximo tamaño de barrido de 150x150x6 μm). La topografía de las muestras fue estudiada en modo contacto. Se empleó una sonda Olympus (VEECO Methodology Group, model NP-S) con un *cantilever* en forma de V.

IV.2. MUESTRAS

El presente trabajo versa sobre el estudio de 60 muestras de bronce arqueológico y contemporáneo. En ambos casos se trata de objetos considerados como patrimonio artístico y cultural, por lo que la destrucción de los mismos con la finalidad de estudiar el sustrato metálico de los mismos no está permitida. Por ello el estudio se tuvo que llevar a cabo exclusivamente sobre los productos de corrosión que conforman sus pátinas externas.

La toma de muestras se realizó mediante la ayuda de un escalpelo, con la finalidad de obtener microfragmentos de dimensiones no superiores al mm² en cada zona de la escultura.

IV.2.1. Colección escultórica de la *Universitat Politècnica de València*

El Área de Fondo de Arte y Patrimonio de la *Universitat Politècnica de València* (UPV) es un área adjunta al Vicerrectorado de Alumnado y Extensión Universitaria encargada de administrar los medios y recursos de las colecciones integrantes del Fondo de Arte y Patrimonio de la UPV.

En la actualidad la colección artística de la UPV cuenta con dos mil obras, lo que la convierte en una de las colecciones más significativas de las pertenecientes a una universidad española. Las fuentes de origen de las obras que conforman la colección van desde donaciones hasta adquisiciones y obras en depósitos. En total, la colección de la UPV cuenta con cinco colecciones distribuidas entre los campus universitarios de Vera, Gandía y Alcoy y se componen de piezas de arte contemporáneo de creación pictórica, escultórica, obra gráfica y fotografía. Además, el Área de Fondo y Patrimonio de la UPV también se encarga de la coordinación y supervisión de las colecciones que albergan diferentes centros de la Universidad, como el Museo de la Informática (ETSNI), el Museo del Juguete (ETSID), el Museo de Telecomunicaciones (ETSIT), el Agromuseo (ETSIAMN) y la Colección de Patrimonio Industrial de Alcoy (EPSA).

El campus escultórico al aire libre constituye una de las cinco colecciones del Fondo de Arte y Patrimonio. Se trata de una colección de esculturas de más de cincuenta artistas nacionales e internacionales entre los que se encuentran escultores tan

reputados como Jorge Oteiza, Martín Chirino, Miquel Navarro, Juan Ripollès, Néstor Basterretxea o Pablo Serrano.

Las muestras estudiadas en este trabajo pertenecen a obras situadas en parcelas ajardinadas del Campus de Vera. Este campus universitario, de 620000 m², se encuentra situado al noreste de la ciudad de Valencia muy próximo tanto a la playa de la Malvarrosa como a la huerta valenciana, tal y como se puede observar en el mapa de la Figura IV.2.1.1. A este recinto se puede acceder por la autovía V-21 desde el norte y por la Avenida de los Naranjos desde el sur. La Figura IV.2.1.2 muestra un mapa del campus de Vera en el que están indicadas, mediante círculos verdes, las esculturas que componen la colección. Como se puede observar, la mayoría de ellas se encuentran en el paseo central que atraviesa longitudinalmente el campus y en el cuadrante suroeste. En la Figura IV.2.1.3 se muestra un detalle ampliado del cuadrante donde se localizan las esculturas estudiadas en este trabajo.



Figura IV.2.1.1. Mapa del Campus de Vera.



Figura IV.2.1.2. Mapa del campus escultórico de Vera. Los círculos verdes se corresponden con las esculturas expuestas al aire libre.

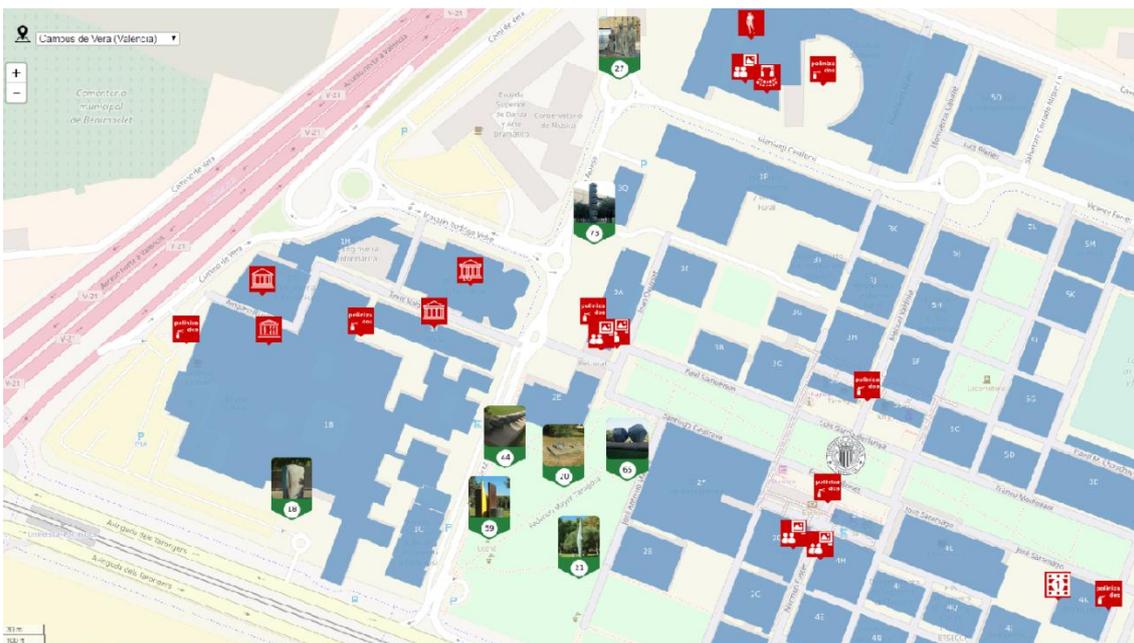


Figura IV.2.1.3. Detalle del mapa en el que se localizan las esculturas estudiadas en este trabajo.

Dentro de la zona ajardinada objeto de estudio se encuentran distintos tipos de especies vegetales. Según el mapa botánico de la UPV (Esteras *et al.*, 2012) existen 79 especies de arbustos y plantas trepadoras, 66 especies de caducifolias, 31 especies de perennifolias, 16 especies de coníferas y 13 especies de palmeras. Respecto a las

cespitosas, las más representativas son: *Stenotaphrum secundatum*, *Festuca arundinacea*, *Pennisetum clandestinum*, *Poa annua* y *Cynodon dactylon*. Con objeto de preservar la importante flora del campus, éste dispone de sistemas de irrigación automatizados en funcionamiento intermitente a lo largo del día. La fauna del campus está compuesta principalmente por animales pequeños, como artrópodos, pájaros o pequeños reptiles.

El registro de la concentración de agentes contaminantes atmosféricos habituales en esta zona de Valencia está reflejado en la Tabla IV.2.1.1.

Tabla IV.2.1.1. Concentración media de contaminantes atmosféricos habituales medidos en la estación del Campus de la UPV desde 2009 a 2017 [<http://www.cma.gva.es/cidam/emedio/atmosfera/jsp/historicos.jsp>].

[PM 2,5], ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[PM 1], ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[SO ₂], ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[NO], ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[NO ₂], ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[PM 10], ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[NO _x], ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[O ₃], ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
12±2	9±2	2,9±0,8	10±4	27±6	18±5	40±10	54±4

Los parámetros climatológicos promedio se recogen en la Tabla IV.2.1.2. En ella se recogen los valores promedio correspondientes a la temperatura (T), temperatura mínima (T_m), temperatura máxima (T_M), humedad relativa ($H\%$), precipitación e insolación (I), velocidad máxima del viento (v_{\max}) y dirección del viento.

Tabla IV.2.1.2. Parámetros meteorológicos de la ciudad de Valencia, promedio de los valores obtenidos entre 1981 y 2010 [Guía resumida del clima en España, AEMET].

Mes	T (°C)	T_M (°C)	T_m (°C)	H (%)	Precipitación (mm)	I (horas de sol)	Dirección del viento (grados)	v_{\max} del viento (km/h)
Enero	11,8	16,4	7,1	64	37	171	260	95
Febrero	12,5	17,1	7,8	64	36	171	270	117

IV. EXPERIMENTAL
IV.2.Muestras

Marzo	14,4	19,3	9,6	63	33	215	270	93
Abril	16,2	20,8	11,5	62	38	234	290	85
Mayo	19	23,4	14,6	65	39	258	260	73
Junio	22,9	27,1	18,6	66	22	276	120	80
Julio	25,6	29,7	21,5	67	8	314	310	67
Agosto	26,1	30,2	21,9	68	20	288	130	66
Septiembre	23,5	27,9	19,1	67	70	234	20	94
Octubre	19,7	24,3	15,2	67	77	202	250	82
Noviembre	15,3	19,8	10,8	66	47	167	290	73
Diciembre	12,6	17	8,1	65	48	155	290	82
AÑO	18,3	22,8	13,8	65	475	2696	–	84

A continuación se detallan las esculturas estudiadas en este trabajo:

Tabla IV.2.1.3. Relación de esculturas estudiadas.

Referencia	Escultura	Autor	Año
1	Torso H.	Joan Cardells	2003
2	Crónica del viento	Martín Chirino	1991
3	Alegoría de la mujer	José Ciriaco	2005
4	El estudio	José Esteve Edo	1999
5	Gades, la dança 2001	Antonio Miró	2001
6	Otoño	Gerardo Rueda	1992

7	Unidad yunta	Pablo Serrano	1970
8	Pascua	Michael Warren	2000

IV.2.1.1. Torso H.

La escultura “Torso H.” es obra del escultor Joan Cardells y data del año 2003. Como su nombre indica, se trata de un torso en bronce de color pardo con un brazo recubierto de una pátina verde (Figura IV.2.1.1.1). Se encuentra dispuesto sobre una peana de piedra en frente de la Escuela Universitaria de Arquitectura Técnica y a escasos metros de la Avenida de los Naranjos (Figura IV.2.1.1.2). A pesar de que la escultura presenta diferentes alteraciones sobre su superficie, la única zona sobre la que fue posible tomar muestra mediante bisturí fue la pátina verdosa que recubre el brazo (Figura IV.2.1.1.3).



Figura IV.2.1.1.1. Aspecto general de la escultura “Torso H.”



Figura IV.2.1.1.2. Localización de la escultura “Torso H.” en el campus de Vera de la UPV.



Figura IV.2.1.1.3. Extracción de la muestra 1.1.

IV.2.1.2. Crónica del viento

La escultura “Crónica del viento” es obra del escultor Martín Chirino y data del año 1991 (Figura IV.2.1.2.1). Esta escultura se encuentra situada en la zona occidental del Campus de Vera (Figura IV.2.1.2.2), rodeada de bastante vegetación y, pese a estar

situada sobre una superficie de piedra, dada sus pequeñas dimensiones, la obra se encuentra muy próxima al suelo.



Figura IV.2.1.2.1. Aspecto general de la obra escultórica “Crónica del viento” donde se indican los puntos de extracción de las muestras.



Figura IV.2.1.2.2. Localización de la escultura “Crónica del viento” en el plano del campus de Vera de la UPV.

De la escultura “Crónica del viento” se tomaron muestras de dos zonas claramente diferenciadas, como se indica en la Figura IV.2.1.2.1. La muestra 2.1 se corresponde con la zona superior de la obra, claramente expuesta y sobre la que hay depositadas concreciones blancas (Figura IV.2.1.2.3). Por su parte, la muestra 2.2 es de tono verdoso y se encuentra en una región más protegida del entorno (Figura IV.2.1.2.4).



Figura IV.2.1.2.3. Extracción de la muestra 2.1.



Figura IV.2.1.2.4. Extracción de la muestra 2.2.

IV.2.1.3. Alegoría de la mujer

La obra “Alegoría de la mujer” es una escultura realizada en el año 2005 por el artista José Ciriaco (Figura IV.2.1.3.1). Está localizada en la misma zona ajardinada que la obra “Crónica del viento” (Figura IV.2.1.3.2). La escultura presenta, sobre su superficie, tonalidades verdosas y está colocada verticalmente sobre una peana. Únicamente se tomó una muestra de la zona inferior de la escultura (Figura IV.2.1.3.3).



Figura IV.2.1.3.1. Aspecto general de la obra escultórica “Alegoría de la mujer”.



Figura IV.2.1.3.2. Localización de la escultura “Alegoría de la mujer” en el plano del campus de Vera de la UPV.



Figura IV.2.1.3.3. Extracción de la muestra 3.1.

IV.2.1.4. El estudio

La obra escultórica “El estudio” data del año 1999 y su autor es José Esteve “Edo”. La obra está compuesta de tres figuras humanas, probablemente colegiales, una de las cuales está sentada en una silla (Figura IV.2.1.4.1). La escultura se encuentra situada en una rotonda al noroeste del campus, por lo que está directamente expuesta a las emisiones gaseosas producto de la combustión de hidrocarburos de los automóviles

(Figura IV.2.1.4.2). Además, se encuentra directamente en contacto con el suelo y rodeada de vegetación.

De esta obra se tomaron cuatro muestras. La muestra 4.1 corresponde a una zona próxima al suelo y cubierta de depósitos de color verde claro (Figura IV.2.1.4.3); la muestra 4.2 se obtuvo de la zona más protegida del elemento en forma de silla (Figura IV.2.1.4.4); la muestra 4.3 también se corresponde con una región próxima al suelo y presenta un color naranja (Figura IV.2.1.4.5); la muestra 4.4 se extrajo de una zona que presentaba un tono azulado (Figura IV.2.1.4.6).



Figura IV.2.1.4.1. Obra escultórica “El estudio”.



Figura IV.2.1.4.2. Localización de la escultura “El estudio” en el plano del campus de Vera de la UPV.



Figura IV.2.1.4.3. Toma de la muestra 4.1.



Figura IV.2.1.4.4. Toma de la muestra 4.2.



Figura IV.2.1.4.5. Toma de la muestra 4.3.



Figura IV.2.1.4.6. Toma de la muestra 4.4.

IV.2.1.5. Gades, la dança 2001

El conjunto escultórico “Gades, la dança 2001” (Figura IV.2.1.5.1) es una obra del artista Antonio Miró en homenaje al bailarín Antonio Gades que data del año 2001, tal y como indica el título. La obra está conformada por una serie de torsos de bronce dispuestos en horizontal sobre una peana y dispuestos en paralelo a la playa de la Malvarrosa y a la carretera, de la cual se encuentran bastantes próximos (Figura IV.2.1.5.2). Todos los torsos que componen la serie están orientados hacia el mismo

lado y la distancia que separa a los elementos adjuntos es siempre la misma. Sin embargo, algunos de ellos se localizan bajo la sombra de los árboles cercanos en ciertos momentos del día y no todos se encuentran a la misma distancia de los aspersores que irrigan el campo.



Figura IV.2.1.5.1. Aspecto general del conjunto escultórico “Gades, la danza 2001”.



Figura IV.2.1.5.2. Localización de la obra escultórica “Gades, la danza 2001” en el campus de Vera de la UPV.

Únicamente se tomaron muestras de uno de los elementos que componen la obra, concretamente del quinto torso empezando a contar desde el norte (Figura IV.2.1.5.3). La muestra 5.1 fue tomada de una zona bastante alterada situada en la parte superior del torso y presentaba una tonalidad verde azulada (Figura IV.2.1.5.4); la muestra 5.2 también fue extraída de la parte superior del torso pero presentaba mucha menos alteración y su tonalidad era oscura (Figura IV.2.1.5.5); la muestra 5.3 se tomó del interior de la escultura y por tanto se trata de un área de la escultura más protegida de la radiación solar y de la acción de la lluvia (Figura IV.2.1.5.6); por último, la muestra 5.4 fue tomada de uno de los bordes y presentaba una tonalidad anaranjada (Figura IV.2.1.5.7).

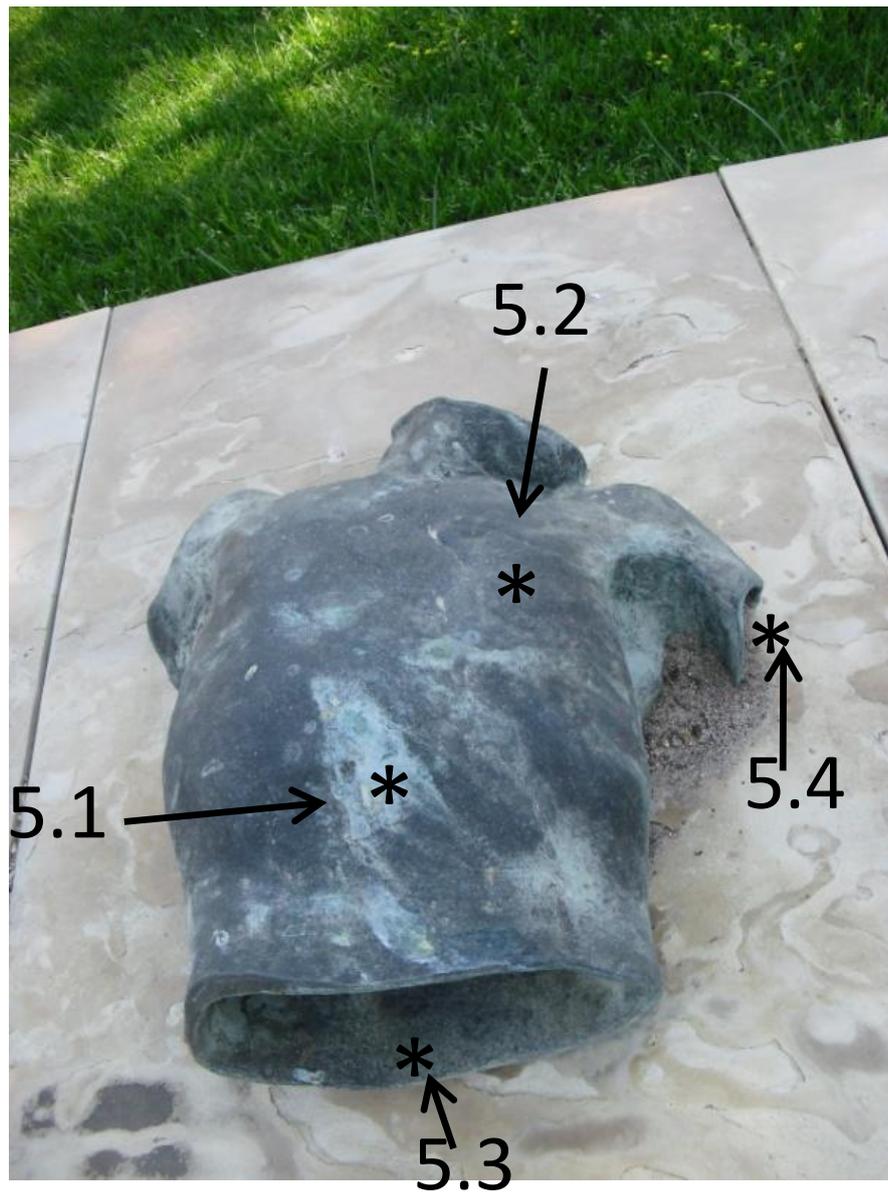


Figura IV.2.1.5.3. Elemento del conjunto escultórico “Gades, la danza 2001”. En la figura se indican los puntos donde se extrajeron las muestras.



Figura IV.2.1.5.4. Extracción de la muestra 5.1.



Figura IV.2.1.5.5. Extracción de la muestra 5.2.



Figura IV.2.1.5.6. Extracción de la muestra 5.3.



Figura IV.2.1.5.7. Extracción de la muestra 5.4.

IV.2.1.6. Otoño

“Otoño” es un conjunto escultórico formado por elementos de composición muy distinta, ya que sobre una base de acero cor-ten se disponen en vertical elementos del mismo material pintado de naranja y sin pintar y un bebedero de bronce para pájaros (Figura IV.2.1.6.1). La obra pertenece al escultor Gerardo Rueda y fue realizada en el año 1992. La escultura se encuentra en la zona occidental del campus, muy próxima a la carretera, y en la misma zona ajardinada que las esculturas “Gades, la danza 2001”, “Crónica del viento” y “Alegoría de la mujer” (Figura IV.2.1.6.2). Se tomó una única muestra de la parte interna del bebedero, que es una zona caracterizada por la acumulación de agua de lluvia. Los productos de corrosión extraídos presentan una coloración entre azul y verde (Figura IV.2.1.6.3).

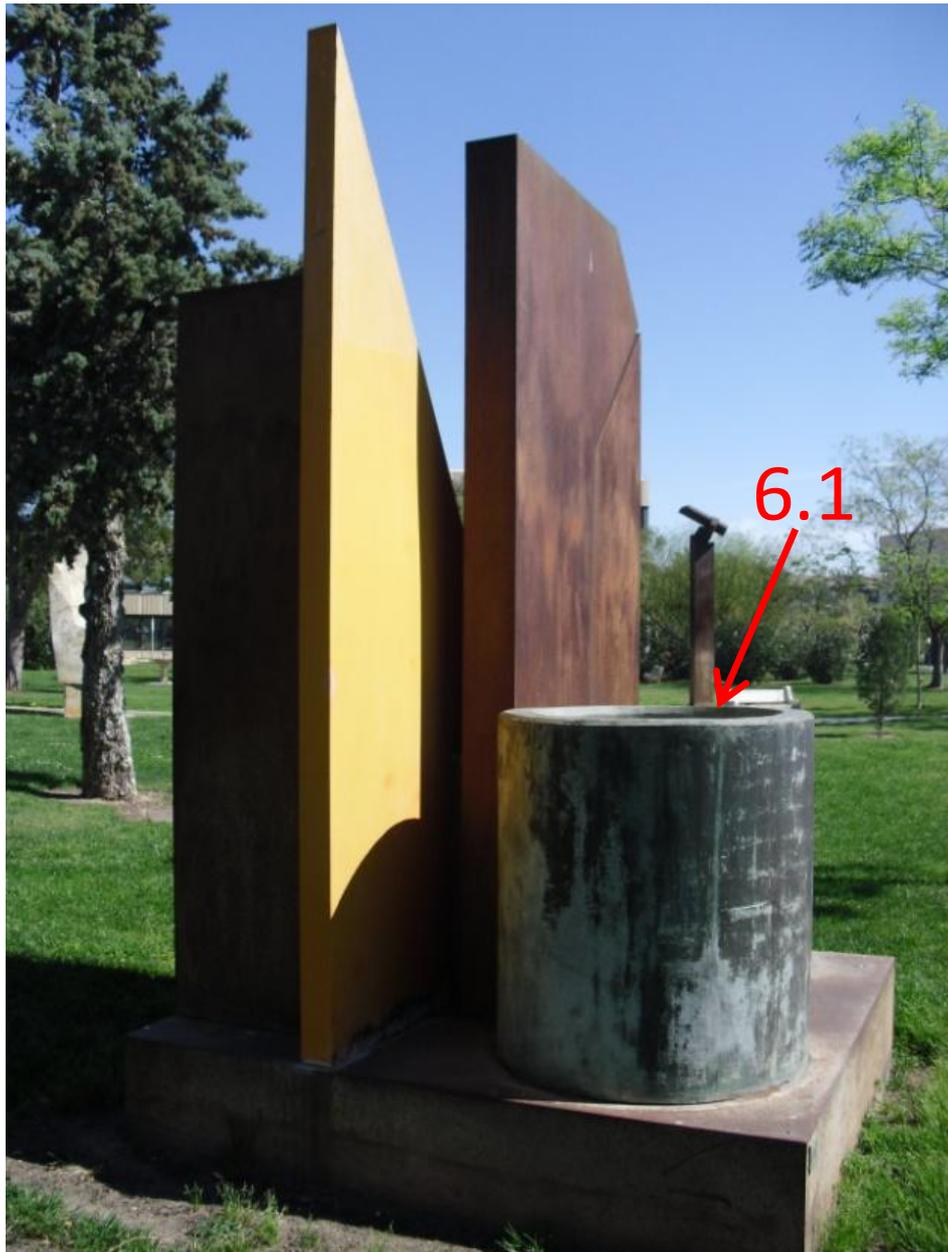


Figura IV.2.1.6.1. Aspecto general del conjunto escultórico "Otoño".



Figura IV.2.1.6.2. Localización del conjunto escultórico “Otoño” en el campus de Vera de la UPV.



Figura IV.2.1.6.3. Extracción de la muestra 6.1.

IV.2.1.7. Unidad yunta

La escultura “Unidad yunta” (Figura IV.2.1.7.1), de Pablo Serrano, fue realizada en 1970 y es la obra más antigua del Campus. Está compuesta por dos elementos que presentan dos partes diferenciadas, una rugosa externa y una lista y brillante interna. Se

tomaron dos muestra, una de cada parte, aunque de la rugosa únicamente fue posible extraer la muestra de la parte inferior, sobre la que había depositada concreciones de color verde claro (Figura IV.2.1.7.3). Esta escultura se encuentra situada sobre una peana de piedra y está localizada en la misma zona ajardinada que las esculturas “Otoño”, “Crónica del viento” o “Alegoría de la mujer” (Figura IV.2.1.7.2).

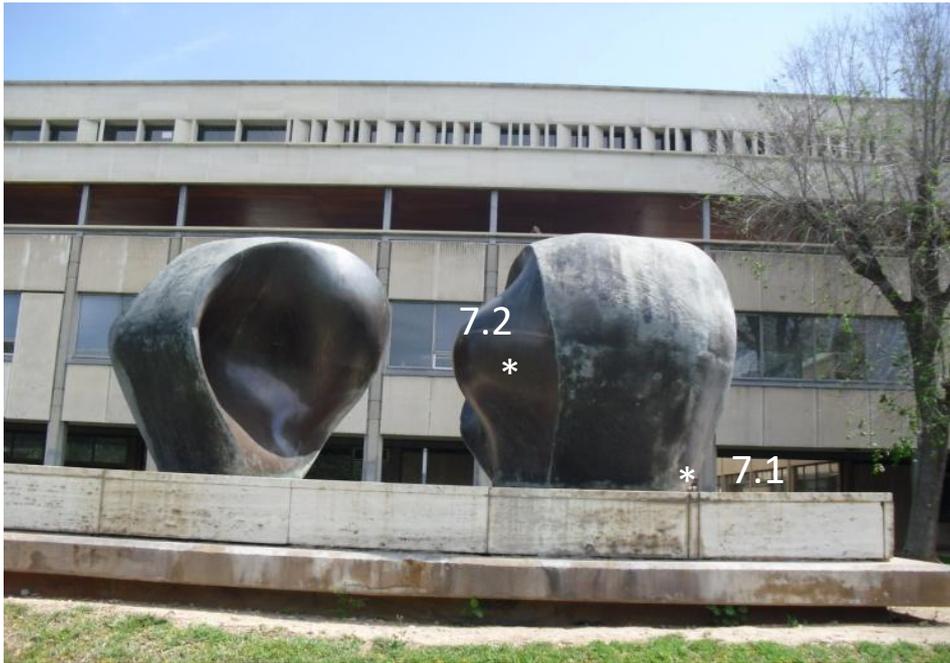


Figura IV.2.1.7.1. Aspecto general de la escultura “Unidad yunta”.



Figura IV.2.1.7.2. Localización de la escultura “Unidad yunta” en el campus de Vera de la UPV.



Figura IV.2.1.7.3. Extracción de la muestra 7.1.



Figura IV.2.1.7.4. Extracción de la muestra 7.2.

IV.2.1.8. Pascua

La escultura “Pascua” es obra del artista Michael Warren y data del año 2000. Se trata de una escultura vertical dispuesta sobre un soporte laminar, por lo que la parte inferior está casi en contacto con el suelo (Figura IV.2.1.8.1). Esta escultura también se encuentra en la zona occidental del campus y muy cerca de la carretera (Figura IV.2.1.8.2). Se tomaron cinco muestras, todas ellas del cubo inferior y orientadas hacia el este, con la peculiaridad de presentar diferentes coloraciones. La muestra 8.1 presenta un color de tono verde claro (Figura IV.2.1.8.3); la muestra 8.2 está caracterizada por un color marrón (Figura IV.2.1.8.4); la muestra 8.3 es de color azul (Figura IV.2.1.8.5); la muestra 8.4, extraída de la parte inferior, está recubierta de polvo de color crema (Figura IV.2.1.8.6); finalmente, la muestra 8.5 se corresponde con una línea vertical de color azul turquesa (Figura IV.2.1.8.7).

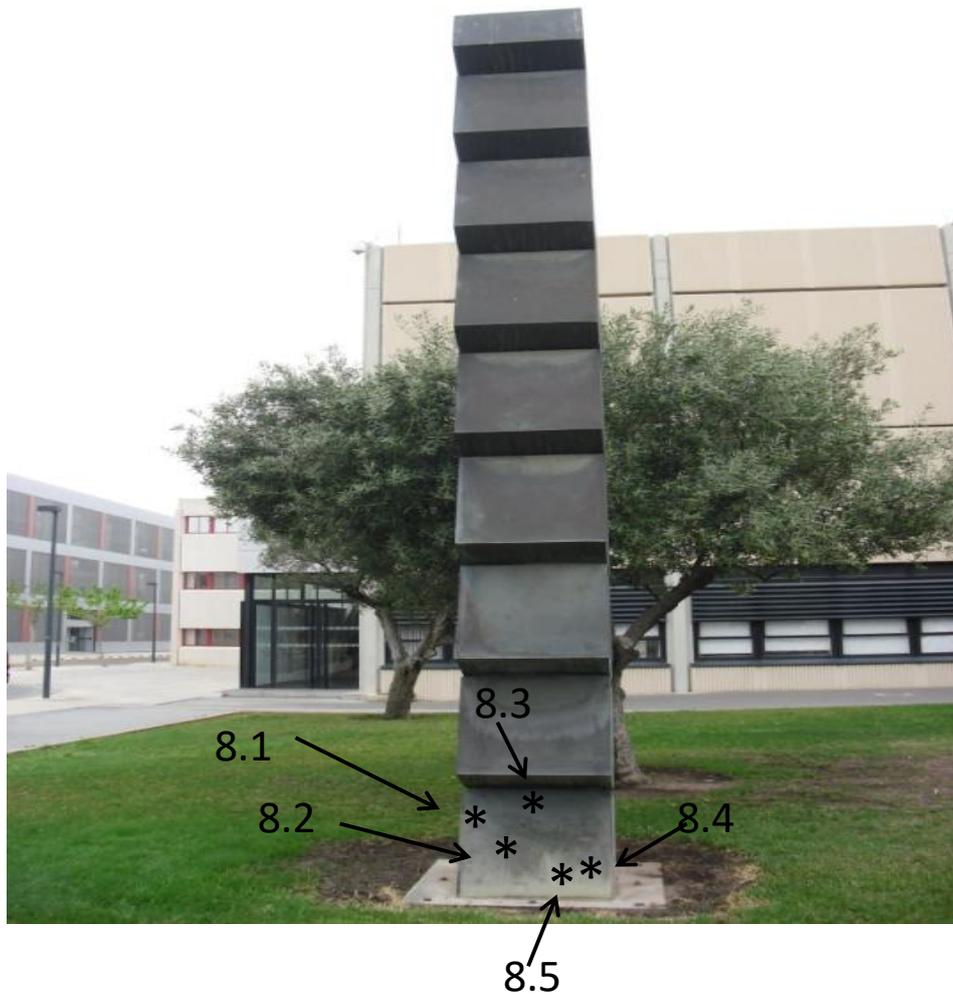


Figura IV.2.1.8.1. Aspecto general de la escultura “Pascua”.

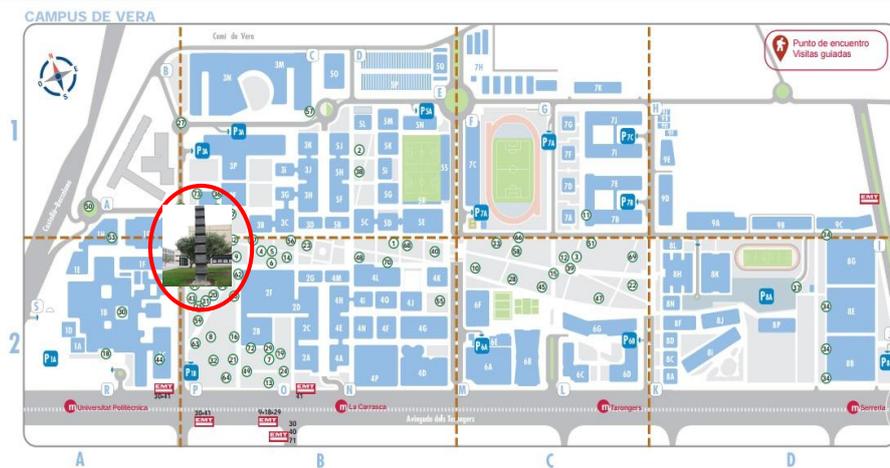


Figura IV.2.1.8.2. Localización de la escultura “Pascua” en el campus de Vera de la UPV.



Figura IV.2.1.8.3. Extracción de la muestra 8.1.



Figura IV.2.1.8.4. Extracción de la muestra 8.2.



Figura IV.2.1.8.5. Extracción de la muestra 8.3.



Figura IV.2.1.8.6. Extracción de la muestra 8.4.



Figura IV.2.1.8.7. Extracción de la muestra 8.5.

IV.2.2. Yacimiento arqueológico de Gádara

Gádara fue una de las diez ciudades autónomas que componían la Decápolis durante el Imperio Romano. Esta ciudad estaba emplazada al sur del río Yarmuk y del mar de Galilea, en lo que actualmente es el noroeste de Jordania, cerca de las fronteras con Israel y Siria. En el lugar donde se asentaba Gádara en la actualidad está levantada la ciudad de Umm Quais. En la Figura IV.2.2.1 se puede ver la localización de la antigua ciudad en el actual mapa de Jordania.



Figura IV.2.2.1. Localización de Gádara en el mapa de Jordania.

Debido a su esplendoroso pasado, la ciudad de Umm Quais posee un rico patrimonio histórico y, sobre todo, un importante yacimiento arqueológico. En la Figura IV.2.2.2, correspondiente a las ruinas de su teatro romano, se puede apreciar una evidencia de su riqueza cultural.



Figura IV.2.2.2. Vista del teatro romano de Gádara (Umm Quais, Jordania) (Fuente: tripadvisor).

IV.2.3. Descripción de las muestras

Se estudiaron dos series de muestras procedentes del yacimiento arqueológico de Gádara. La primera serie corresponde a pequeños objetos ornamentales o de uso cotidiano mientras que la segunda serie es un conjunto de pesas de balanza.

IV.2.3.1. Pequeños objetos de bronce

Las muestras M1-M16 están constituidas por productos de corrosión extraídos de dieciséis pequeños objetos (con una longitud comprendida entre cinco y diez centímetros en la mayoría de los casos) de bronce procedentes del yacimiento arqueológico de Gádara. El muestreo se llevó a cabo en su lugar de origen y las muestras, de unos pocos miligramos cada una de ellas, fueron enviadas a Valencia por mensajería. A continuación se muestran las fotografías de los objetos originales:

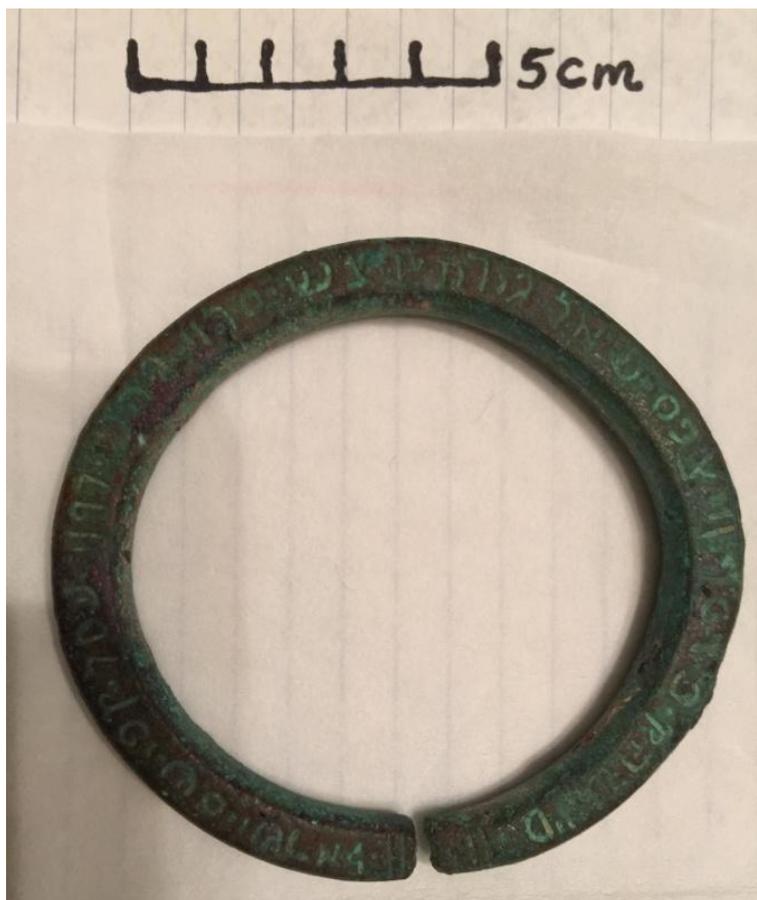


Figura IV.2.3.1.1. Pulsera con inscripción de la que procede la muestra M1.



Figura IV.2.3.1.2. Candelabro del que procede la muestra M2.



Figura IV.2.3.1.3. Timiaterio con cabeza de Tanit del que procede la muestra M3.



Figura IV.2.3.1.4. Figura zoomorfa del que procede la muestra M4.



Figura IV.2.3.1.5. Diversas piezas de instrumentación de las que proceden la muestra M5.



Figura IV.2.3.1.6. Timiaterio con cabeza bicéfala de Tanit del que procede la muestra M6.



Figura IV.2.3.1.7. Objeto del que procede la muestra M7.



Figura IV.2.3.1.8. Lucerna de la que procede la muestra M8.



Figura IV.2.3.1.9. Pieza zoomorfa de la que procede la muestra M9.



Figura IV.2.3.1.10. Cabeza zoomorfa de la que procede la muestra M10.

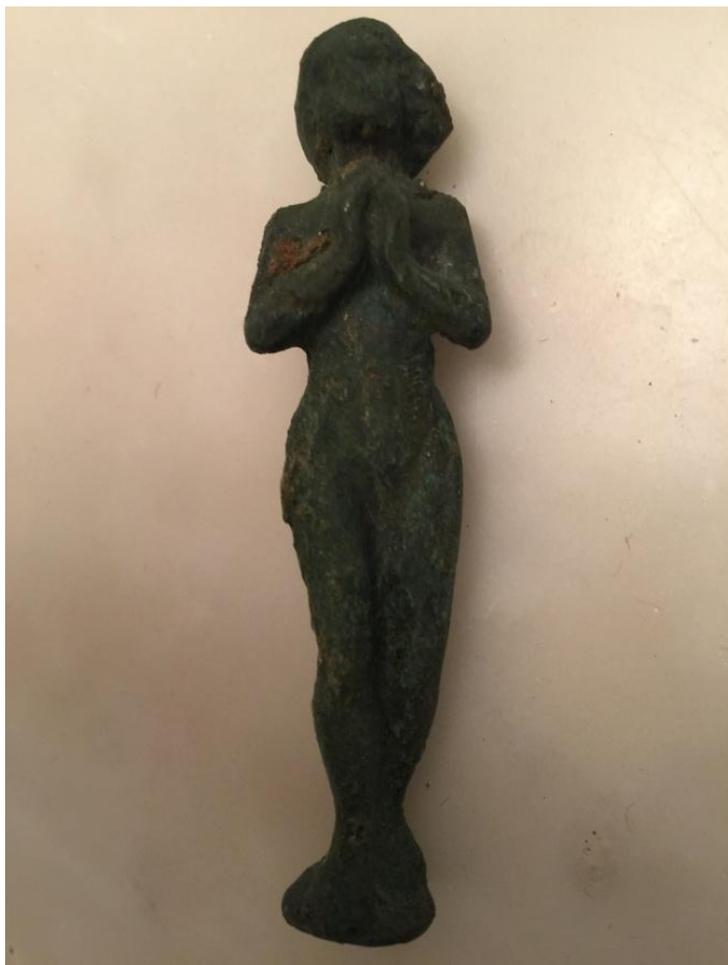


Figura IV.2.3.1.11. Figura antropomorfa de la que procede la muestra M11.



Figura IV.2.3.1.12. Figuras zoomorfas de las que procede la muestra M12.



Figura IV.2.3.1.13. Aplique del que procede la muestra M13.

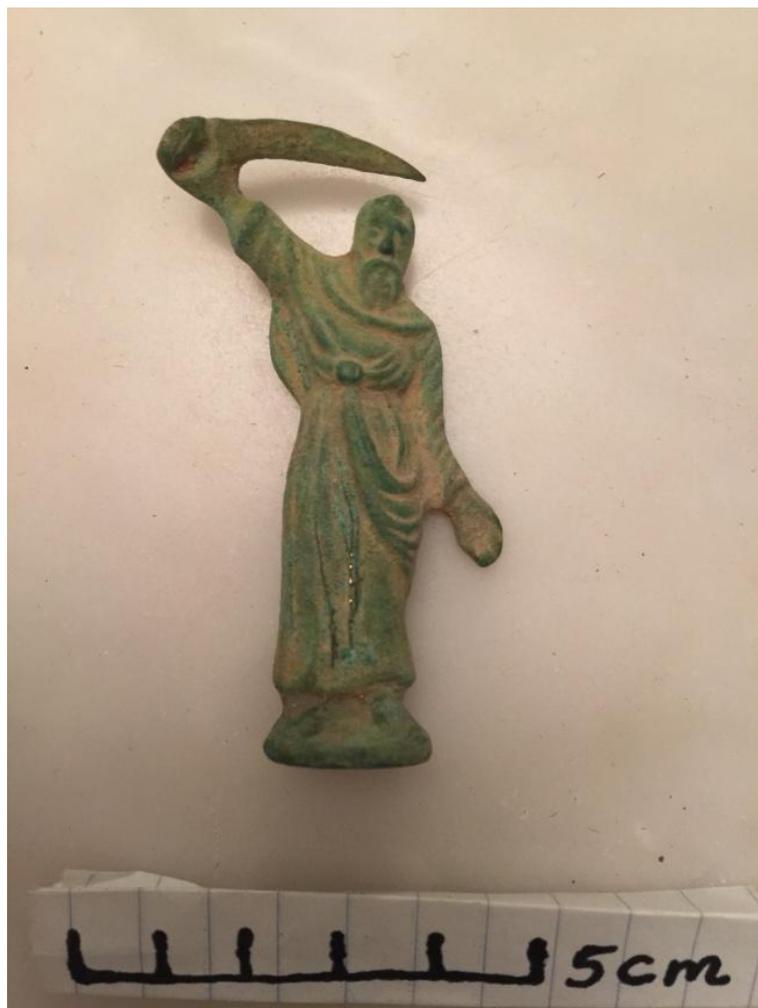


Figura IV.2.3.1.14. Figura antropomorfa masculina de la que procede la muestra M14.



Figura IV.2.3.1.15. Figura zoomorfa de tortuga de la que procede la muestra M15.



Figura IV.2.3.1.16. Figura antropomorfa orientalizante de la que procede la muestra M16.

IV.2.3.2. Pesas

La otra serie de muestras arqueológicas del yacimiento de Gadara corresponde a productos de corrosión extraídos de 24 pesas de balanza. En la Figura IV.2.3.2.1 se muestran 23 de ellas acompañadas de los valores de sus masas expresados en gramos. Al igual que las muestras procedentes de los pequeños objetos de bronce, el muestreo de

las pesas fue realizado en Jordania y las muestras pulverulentas se enviaron a Valencia por correo.



Figura IV.2.3.2.1. Pesas de balanza de las que proceden las muestras 1W-23W.

IV.3. Materiales de referencia

Se utilizaron como materiales de referencia los cinco productos de corrosión de cobre más frecuentes, esto es, cuprita, tenorita, malaquita, brochantita y atacamita. La cuprita y la tenorita fueron suministradas en polvo por Merck mientras que la malaquita se adquirió a través de Pigmentos Kremer. En el caso de la brochantita y la atacamita se utilizaron minerales de referencia proporcionados por Minerales de Colección, de Almuñécar y Minerales de Torres, de Villaviciosa de Odón, respectivamente.

Además, también se utilizaron como materiales de referencia los siguientes compuestos de plomo, todos ellos suministrados por Merck: litargirio, anglesita, cerusita y cotunnita.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V) RESULTADOS Y DISCUSIÓN

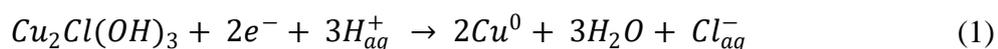
V.1. ESTUDIO DE MATERIALES DE REFERENCIA

Como materiales de referencia de cobre y plomo se utilizaron los minerales más habituales como productos de corrosión en condiciones naturales. Tales productos de corrosión son de tipo óxido, cloruro, carbonato o sulfato. En consecuencia, en el caso del cobre se emplearon la cuprita (Cu_2O), que es el primer producto de corrosión en tener lugar, la malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), la brochantita ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$), la tenorita (CuO) y la atacamita como mineral representativo de los productos de corrosión de tipo hidroxiclорuro ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$). En lo que respecta al plomo, los materiales de referencia escogidos fueron la anglesita (PbSO_4), el litargirio (PbO_2), la hidrocerusita ($2\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la cerusita (PbCO_3) y la cotunnita (PbCl_2).

La caracterización electroquímica de los compuestos de referencia de cobre y plomo se llevó a cabo sobre depósitos de micropartículas transferidos por abrasión a la superficie de un electrodo de grafito. La técnica utilizada fue la voltamperometría de onda cuadrada, con la que es posible obtener respuestas voltamperométricas muy bien definidas. En primer lugar se aplicó un barrido voltamperométrico hacia potenciales negativos, con objeto de reducir los óxidos y sales al metal, y a continuación se llevó a cabo un barrido voltamperométrico hacia potenciales positivos, con la finalidad de observar el pico de redisolución anódica de los metales depositados sobre el electrodo. El barrido de potenciales se llevó a cabo entre +0,75 V y -0,85 V, ya que en este intervalo es posible la reducción de todos los compuestos de cobre y plomo estudiados a las especies metálicas. El electrolito soporte utilizado fue tampón acuoso ácido acético / acetato de sodio 0,25 M, pH 4,75, ya que en condiciones ligeramente ácidas los compuestos estudiados se mantienen estables en contacto con una disolución acuosa. El tampón acético / acetato es, por tanto, un electrolito inerte que, en la concentración indicada, aporta la fuerza iónica necesaria para que se lleven a cabo las reacciones electroquímicas.

V.1.1. Productos de corrosión de cobre

En la Figura V.1.1.1a está representado el voltamperograma de onda cuadrada correspondiente al barrido en sentido negativo del patrón de atacamita. El voltamperograma presenta dos señales solapadas, un pico intenso a $-0,05$ V y un segundo pico a $-0,28$ V, ambos correspondientes a la reducción sobre el electrodo del producto de oxidación del cobre a cobre metálico [Doménech *et al.*, 2000], según la ecuación:



El barrido en sentido contrario, efectuado inmediatamente después sobre el mismo electrodo, provoca la consiguiente reoxidación del cobre metálico depositado sobre el electrodo a cobre iónico. El voltamperograma está representando en la Figura V.1.1.1b. Como se puede apreciar se obtiene un pico de redisolución anódica o de *stripping* muy pronunciado a $+0,08$ V, aunque en primer lugar se insinúa un pequeño pico a $-0,27$ V.

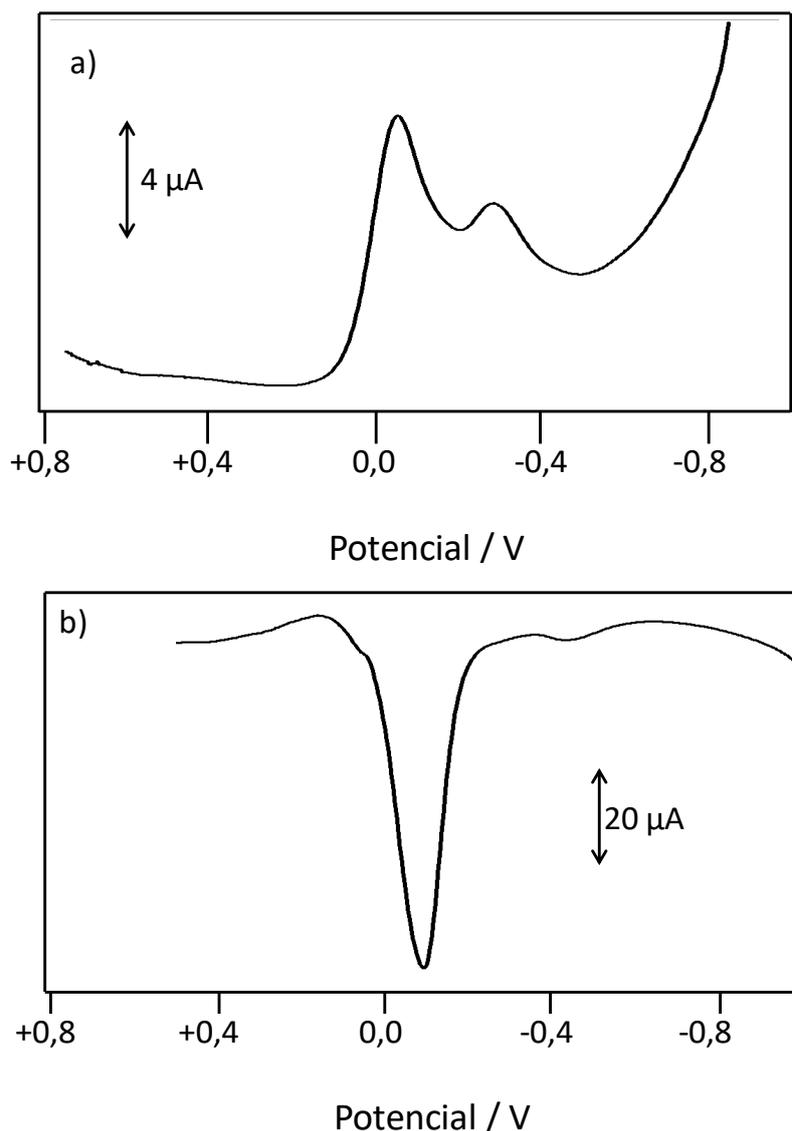


Figura V.1.1.1. Voltamperogramas de onda cuadrada del patrón de atacamita. Las medidas se hicieron de forma consecutiva sobre la misma muestra en contacto con HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. A) Barrido de potenciales en sentido negativo entre +0,75 V y -0,85 V; B) barrido de potenciales en sentido positivo entre -0,85 V y +0,75 V. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

Las respuestas voltamperométricas obtenidas para los patrones de cuprita, malaquita y brochantita son muy similares. En la Figura V.1.1.2 están representados los voltamperogramas catódico y anódico para el patrón de malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) mientras que la Figura V.1.1.3 se corresponde con los voltamperogramas de onda cuadrada del patrón de cuprita (Cu_2O). El perfil voltamperométrico de reducción de la malaquita (Figura V.1.1.2a) se caracteriza, al igual que el de la atacamita, por dos picos solapados a los potenciales de -0,05 V -0,28 V, pero la forma de los mismos es

diferente. En el barrido en sentido hacia potenciales positivos, efectuado inmediatamente después (Figura V.1.1.2b), aparecen dos señales de oxidación del cobre claramente definidas, una de ellas aparece a $-0,30$ V mientras que al potencial de $+0,08$ V aparece un pico agudo y prominente. La respuesta voltamperométrica de la cuprita en el barrido en sentido hacia potenciales negativos (Figura V.1.1.3a) presenta una tercera señal adicional a los picos a $-0,05$ V y $-0,3$ V. Se trata de un pico a $-0,48$ V correspondiente a la reducción del cobre (I) a cobre (0).

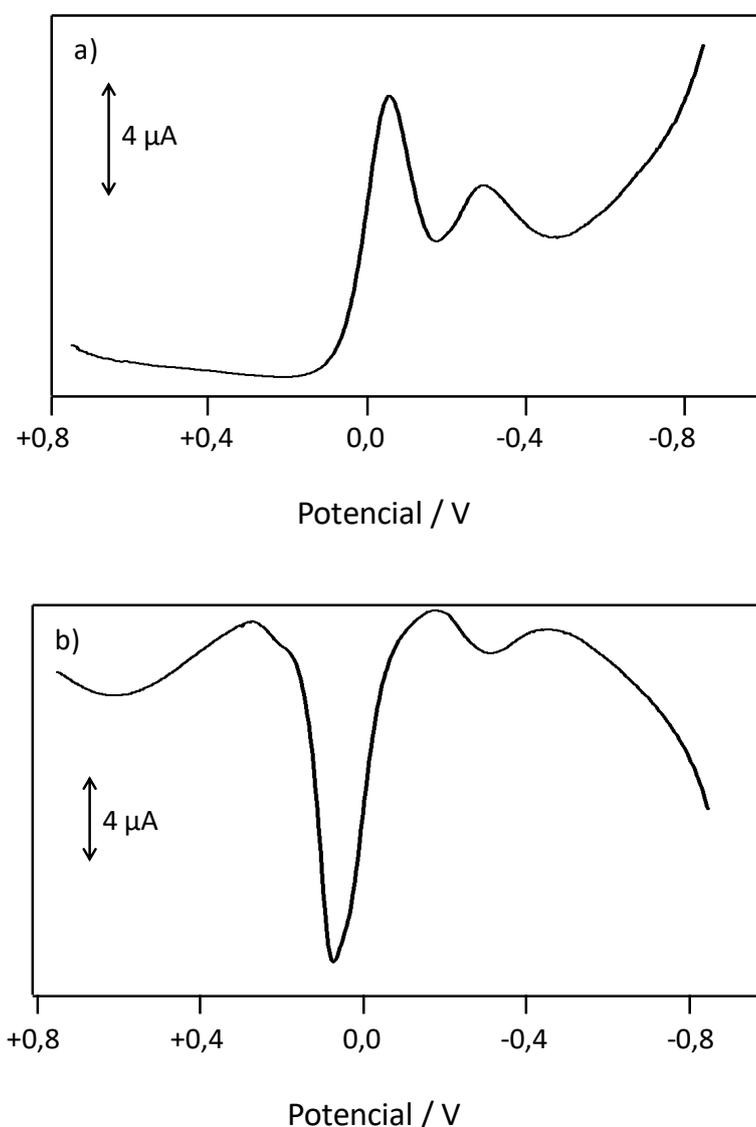


Figura V.1.1.2. Voltamperogramas de onda cuadrada obtenidos para el patrón de malaquita. Las medidas se hicieron de forma consecutiva sobre la misma muestra en contacto con HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. A) Barrido de potenciales en sentido negativo entre $+0,75$ V y $-0,85$ V; B) barrido de potenciales en sentido positivo entre $-0,85$ V y $+0,75$ V. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

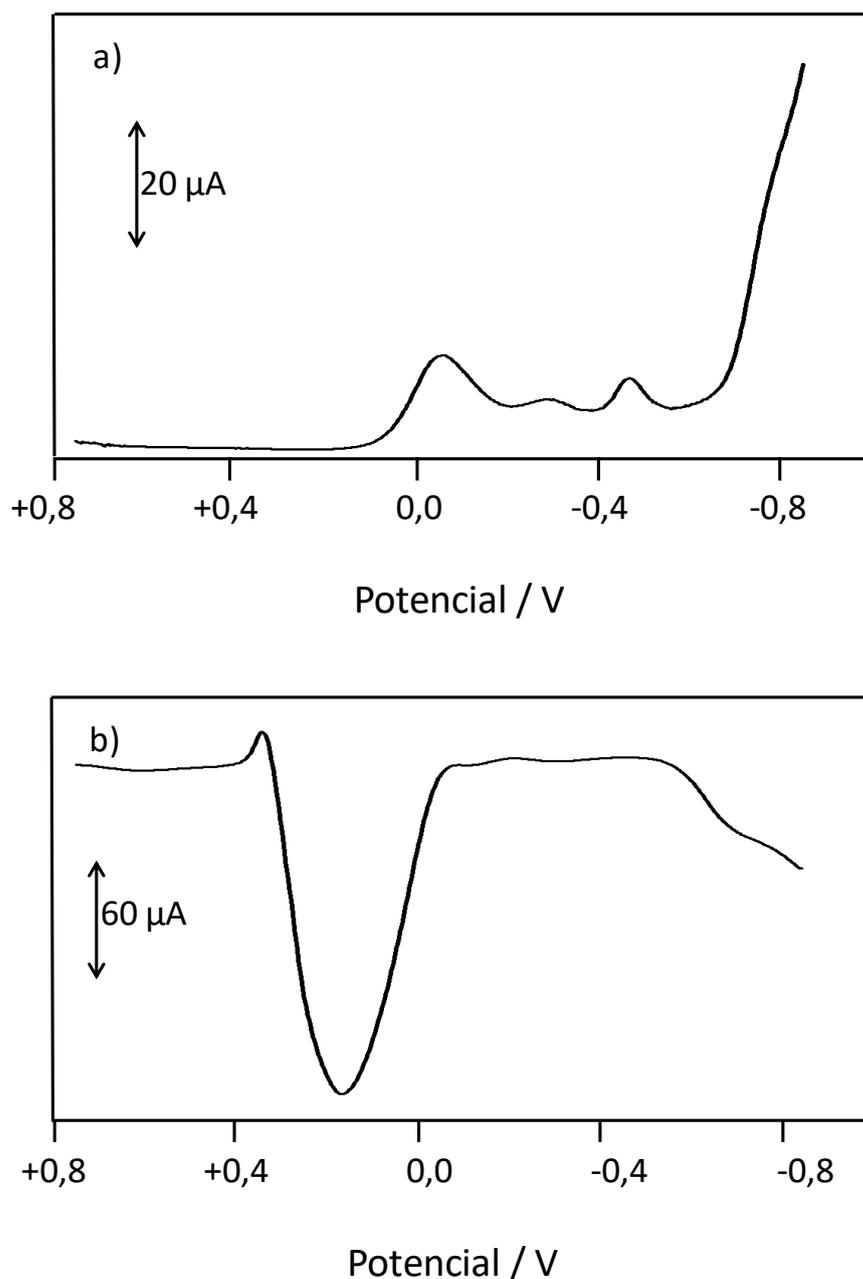


Figura V.1.1.3. Voltamperogramas de onda cuadrada obtenidos para el patrón de cuprita. Las medidas se hicieron de forma consecutiva sobre la misma muestra en contacto con HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. A) Barrido de potenciales en sentido negativo entre +0,75 V y -0,85 V; B) barrido de potenciales en sentido positivo entre -0,85 V y +0,75 V. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

El hecho de que el potencial del pico de reducción de los productos de corrosión de cobre más frecuentes sea prácticamente el mismo para todos ellos en condiciones de trabajo moderadamente ácidas, dificulta la caracterización voltamperométrica de las

capas de corrosión de muestras de cobre y bronce. Es necesario, por tanto, recurrir a parámetros electroquímicos dependientes de la forma, por lo cual una estrategia bastante útil consiste en emplear las representaciones de Tafel.

En la Tabla V.1.1.1 se recogen los parámetros estadísticos correspondientes al análisis de Tafel generalizado de malaquita, cuprita, brochantita y atacamita obtenidos de las rectas resultantes de representar el logaritmo del cociente corriente/corriente de pico frente a la diferencia entre el potencial aplicado y el potencial de pico [$\ln(i/i_p)$ vs. $(E-E_p)$], con valores medidos en la zona inicial ascendente del pico de reducción del cobre hacia $-0,10$ V en los voltamperogramas de onda cuadrada. Como se puede observar en los valores del coeficiente r , en los cuatro casos se obtiene una buena linealidad. La representación de estos parámetros en un diagrama bidimensional se puede ver en la Figura V.1.3.2 junto a mezclas binarias de los productos de corrosión de cobre con blanco de plomo.

El mismo procedimiento se efectuó para realizar el análisis de Tafel modificado en la zona intermedia de la curva catódica. En la Tabla V.1.1.2 se recogen los parámetros estadísticos de las rectas asociadas a este análisis, resultantes de representar $\ln[(i_p-i)/i_p]$ vs. $\ln[E-E_p]$ para valores del potencial aplicado E en la región intermedia del pico de reducción del cobre hacia $-0,10$ V. Los coeficientes r de las rectas muestran una gran linealidad de las mismas, mientras que los valores de la ordenada en el origen y de la pendiente son muy diferentes para los tres compuestos, lo que constata que la herramienta es adecuada para discriminar productos de corrosión mayoritarios.

Tabla V.1.1.1. Parámetros estadísticos para las representaciones de Tafel generalizadas obtenidas de los voltamperogramas de onda cuadrada de los compuestos de referencia de cobre transferidos por abrasión sobre un electrodo de grafito impregnado de parafina en contacto con HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

	Pendiente (mV^{-1})	Ordenada en el origen	r
Atacamita	$-0,030 \pm 0,002$	$1,4 \pm 0,1$	0,996
Brochantita	$-0,0265 \pm 0,0006$	$1,17 \pm 0,04$	0,995
Cuprita	$-0,0255 \pm 0,0007$	$1,20 \pm 0,08$	0,996
Malaquita	$-0,0248 \pm 0,0005$	$0,93 \pm 0,08$	0,996

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
V.1. Estudio de materiales de referencia

Tabla V.1.1.2. Parámetros estadísticos para las representaciones de Tafel modificadas obtenidas de los voltamperogramas de onda cuadrada de los compuestos de referencia de cobre transferidos por abrasión sobre un electrodo de grafito impregnado de parafina en contacto con HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

	Pendiente (mV^{-1})	Ordenada en el origen	r
Atacamita	$1,972 \pm 0,002$	$-8,67 \pm 0,02$	0,998
Brochantita	$1,670 \pm 0,006$	$-7,76 \pm 0,02$	0,997
Cuprita	$1,900 \pm 0,008$	$-8,81 \pm 0,3$	0,997
Malaquita	$1,765 \pm 0,008$	$-7,97 \pm 0,12$	0,998

V.1.2. Productos de corrosión de plomo

De forma análoga a los compuestos de referencia de cobre, la voltamperometría de onda cuadrada se utilizó para describir el comportamiento electroquímico de los patrones de minerales de plomo. En la Figura V.1.2.1 están representados los voltamperogramas de reducción de carbonato básico de plomo (hidrocerusita) (Figura V.1.2.1a), carbonato de plomo II (cerusita) (Figura V.1.2.1b), sulfato de plomo (II) (anglesita) (Figura V.1.2.1c) y cloruro de plomo (II) (cotunnita) (Figura V.1.2.1d), registrados con un barrido de potenciales en sentido negativo. En todos ellos destaca el pico de reducción del plomo (II) a plomo metálico hacia $-0,70$ V [Doménech *et al.*, 2011].

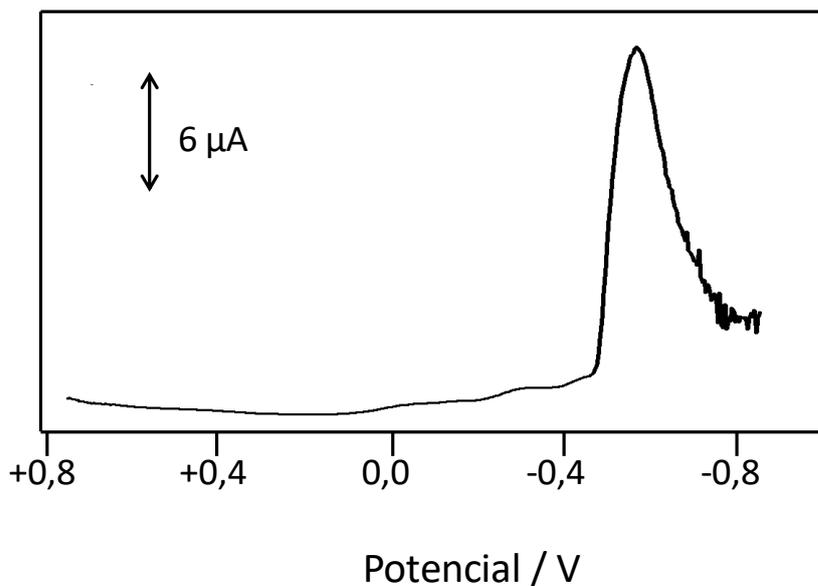


Figura V.1.2.1. Voltamperograma de onda cuadrada del patrón hidrocerusita en contacto con HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Barrido de potencial en sentido negativo entre +0,75 y -0,85 V. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

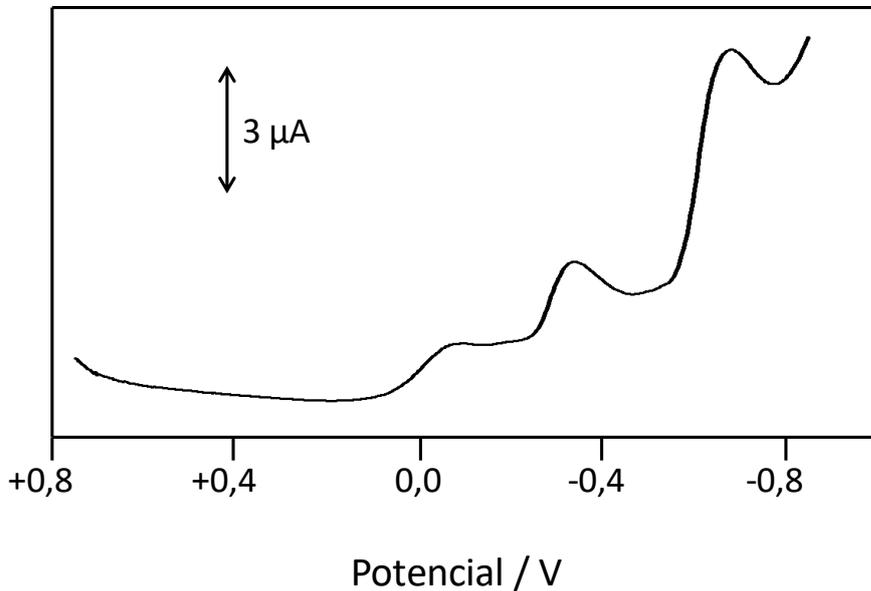


Figura V.1.2.2. Voltamperograma de onda cuadrada del patrón anglesita en contacto con HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Barrido de potencial en sentido negativo entre +0,75 y -0,85 V. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

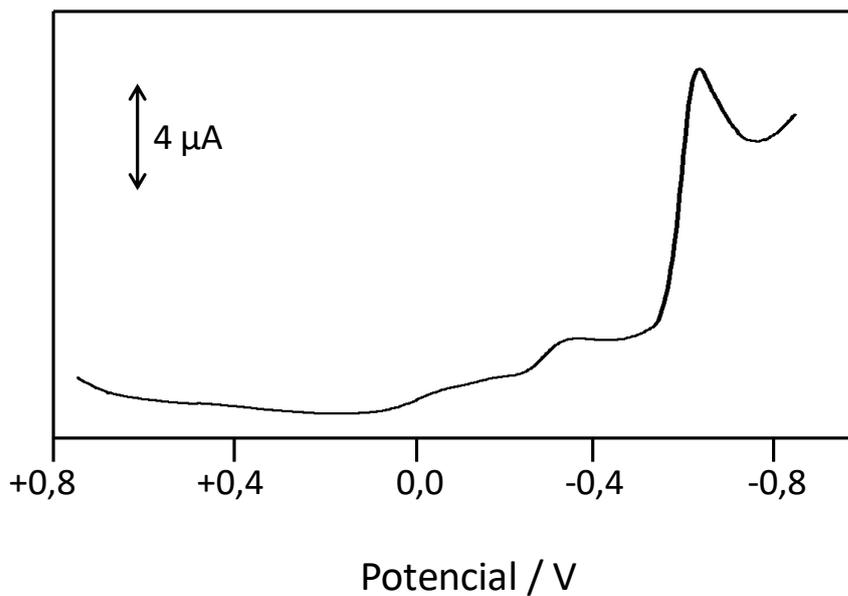


Figura V.1.2.3. Voltamperograma de onda cuadrada del patrón cerusita en contacto con HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Barrido de potencial en sentido negativo entre +0,75 y -0,85 V. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

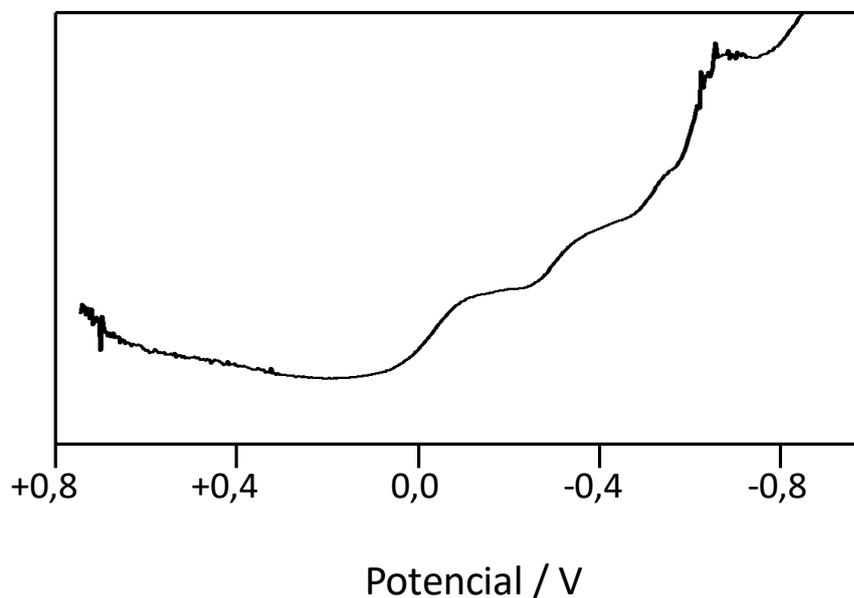


Figura V.1.2.4. Voltamperograma de onda cuadrada del patrón cotunnita (d) en contacto con HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Barrido de potencial en sentido negativo entre +0,75 y -0,85 V. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
 V.1. Estudio de materiales de referencia

En la Tabla V.1.2.1 se recogen los parámetros estadísticos correspondientes al análisis de Tafel generalizado de los patrones de compuestos de plomo de referencia obtenidos de las rectas resultantes de representar el logaritmo del cociente corriente/corriente de pico frente a la diferencia entre el potencial aplicado y el potencial de pico [$\ln(i/i_p)$ vs. $(E-E_p)$], con valores medidos en la zona inicial ascendente del pico de reducción del cobre hacia $-0,10$ V en los voltamperogramas de onda cuadrada. En la Figura V.1.2.5 está representando el diagrama bidimensional resultante de representar los valores de la pendiente de Tafel generalizado frente a los valores de la ordenada en el origen.

Tabla V.1.2.1. Parámetros estadísticos para las representaciones de Tafel generalizadas obtenidas de los voltamperogramas de onda cuadrada de los compuestos de referencia de plomo transferidos por abrasión sobre un electrodo de grafito impregnado de parafina en contacto con HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

	Pendiente (mV^{-1})	Ordenada en el origen	r
Anglesita	$-0,467 \pm 0,08$	$2,66 \pm 0,08$	0,999
Cerusita	$-0,62 \pm 0,02$	$2,1 \pm 0,1$	0,998
Cotunnita	$-0,61 \pm 0,03$	$3,9 \pm 0,6$	0,997
Hidrocerusita	$-1,05 \pm 0,08$	$6,5 \pm 0,9$	0,990

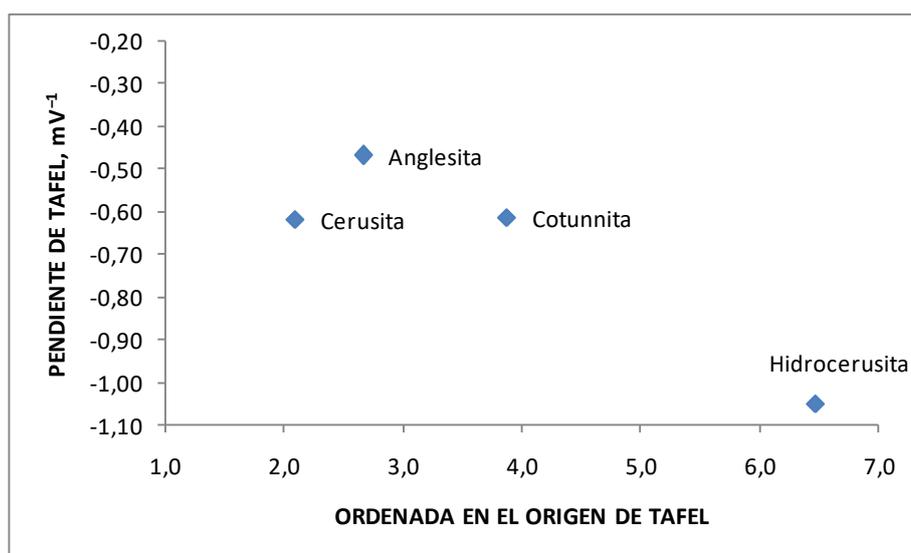


Figura V.1.2.5. Diagrama bidimensional representando los valores de la pendiente (SL) y la ordenada en el origen (O.O.) determinados en las representaciones de Tafel generalizadas obtenidas a partir de los voltamperogramas de onda cuadrada de los patrones de minerales de plomo.

Sin embargo, es conveniente resaltar que en estos casos no es sencillo tomar la línea base del pico de reducción con la finalidad de realizar los correspondientes diagramas de Tafel. Además, en casos de muestras reales de bronce plomados es esperable que esta señal se encuentre solapada al pico de reducción de la tenorita. No obstante, es posible emplear otros parámetros electroquímicos dependientes de la forma. En la Figura V.1.2.6 está representado un diagrama bidimensional en función del potencial de “onset” y de la mitad de pico, para cuatro patrones de productos de corrosión de plomo.

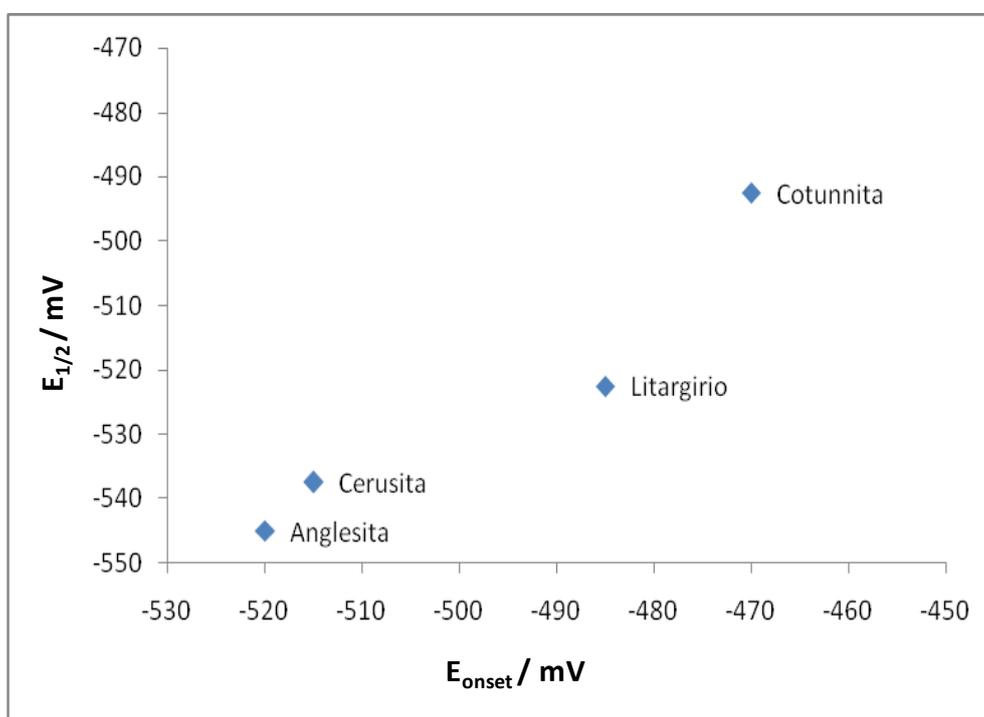


Figura V.1.2.6. Diagrama bidimensional representando los valores de potencial de medio pico frente al potencial “onset” a partir de los voltamperogramas de reducción de los patrones de minerales de plomo.

Los picos de *stripping* de los materiales de referencia de plomo obtenidos tras efectuar el barrido hacia potenciales positivos inmediatamente después de la reducción representada en las Figuras V.1.2.1-V.1.2.4 están detallados en las Figuras V.1.2.7-V.1.2.10. Como puede apreciarse, los picos de redisolución anódica muestran diferencias considerables debido a que en los respectivos procesos de reducción previos, se formaron diferentes depósitos de plomo sobre el electrodo de trabajo.

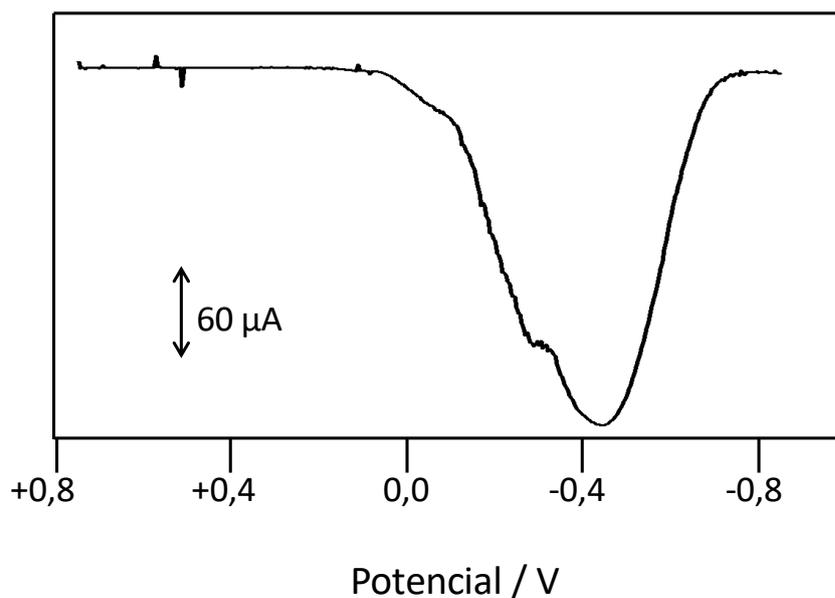


Figura V.1.2.7. Voltamperograma de onda cuadrada del patrón hidrocerusita en contacto con HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Barrido de potencial en sentido positivo entre $-0,85$ y $+0,75$ V llevado a cabo inmediatamente después de los procesos descritos en la Figura V.1.2.1. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

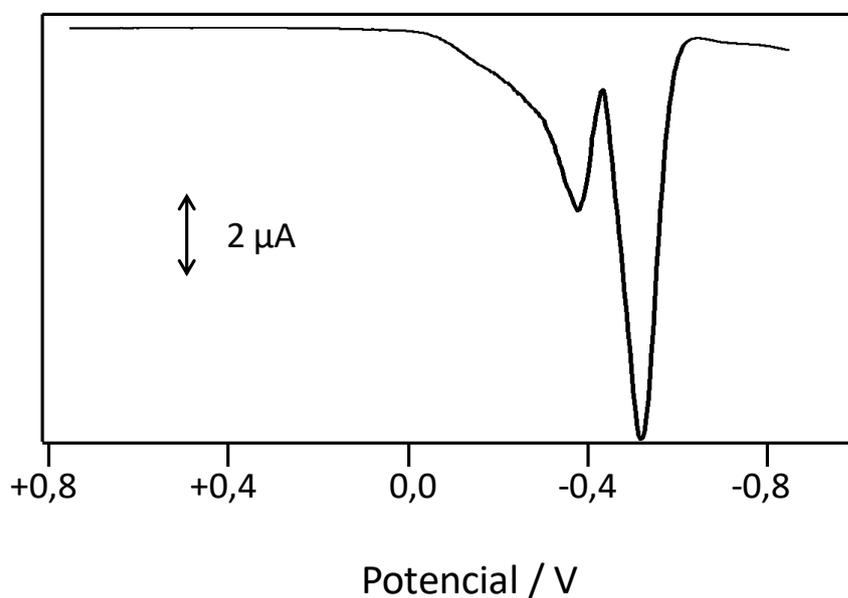


Figura V.1.2.8. Voltamperograma de onda cuadrada de los patrones cerusita en contacto con HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Barrido de potencial en sentido positivo entre $-0,85$ y $+0,75$ V llevado a cabo inmediatamente después de los procesos descritos en la Figura V.1.2.2. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

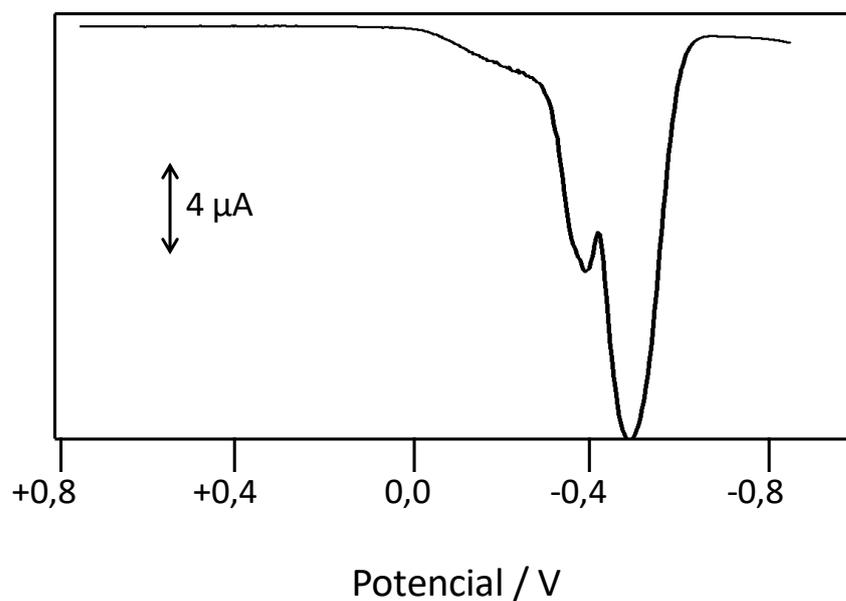


Figura V.1.2.9. Voltamperograma de onda cuadrada del patrón inglesita en contacto con HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Barrido de potencial en sentido positivo entre $-0,85$ y $+0,75$ V llevado a cabo inmediatamente después de los procesos descritos en la Figura V.1.2.3. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

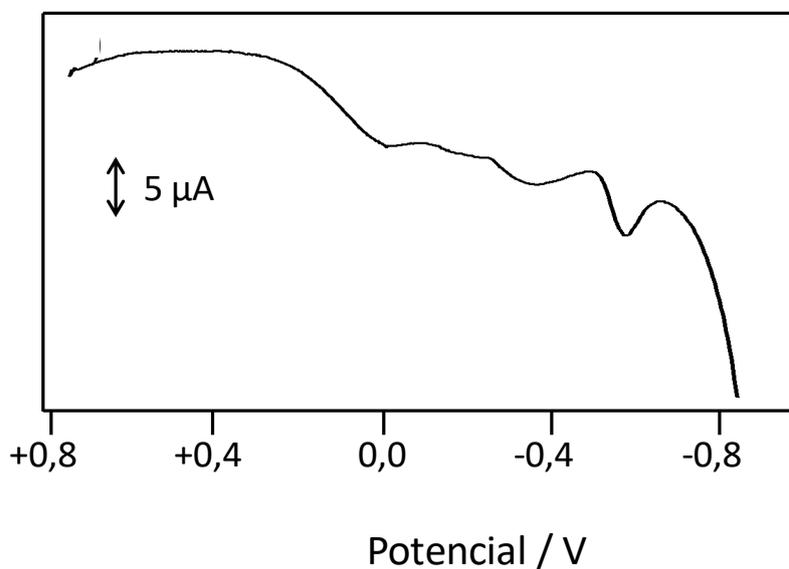


Figura V.1.2.10. Voltamperograma de onda cuadrada de los patrones cotunnita en contacto con HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Barrido de potencial en sentido positivo entre $-0,85$ y $+0,75$ V llevado a cabo inmediatamente después de los procesos descritos en la Figura V.1.2.4. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

V.1.3. Mezclas de productos de corrosión de cobre y plomo

Los procesos electroquímicos llevados a cabo sobre materiales compuestos por varios metales diferentes son más complejos debido a la influencia mutua que éstos tienen entre sí. En el caso de los bronce plomados es fácil suponer que la reducción de los productos de corrosión de plomo se va a ver alterada por la presencia de productos de corrosión de cobre, ya que se reducen a potenciales más positivos. Por lo tanto, la reducción de los compuestos de plomo no tendría lugar directamente sobre el electrodo de trabajo directamente sino sobre la superficie del mismo recubierta de un depósito de cobre metálico. Por otra parte, la presencia de productos de plomo, a pesar de que se reducen a potenciales más negativos, también podría repercutir en la respuesta voltamperométrica de los productos de corrosión de cobre, debido a la posibilidad de promover el transporte electrónico durante el proceso electroquímico.

Con la finalidad de estudiar la influencia del plomo y sus productos de corrosión en la respuesta voltamperométrica de los productos de corrosión de cobre, se prepararon mezclas binarias al 50% en masa de cuprita, atacamita y malaquita con carbonato básico de plomo (hidrocercusita). En la Figura V.1.3.1 está representado el voltamperograma de reducción de una mezcla binaria al 50% en masa de atacamita con hidrocercusita. Si se compara esta respuesta voltamperométrica con la observada para la reducción de la atacamita pura (Figura V.1.1.1a), se puede observar que la presencia de plomo altera la forma del pico de reducción del cobre (II).

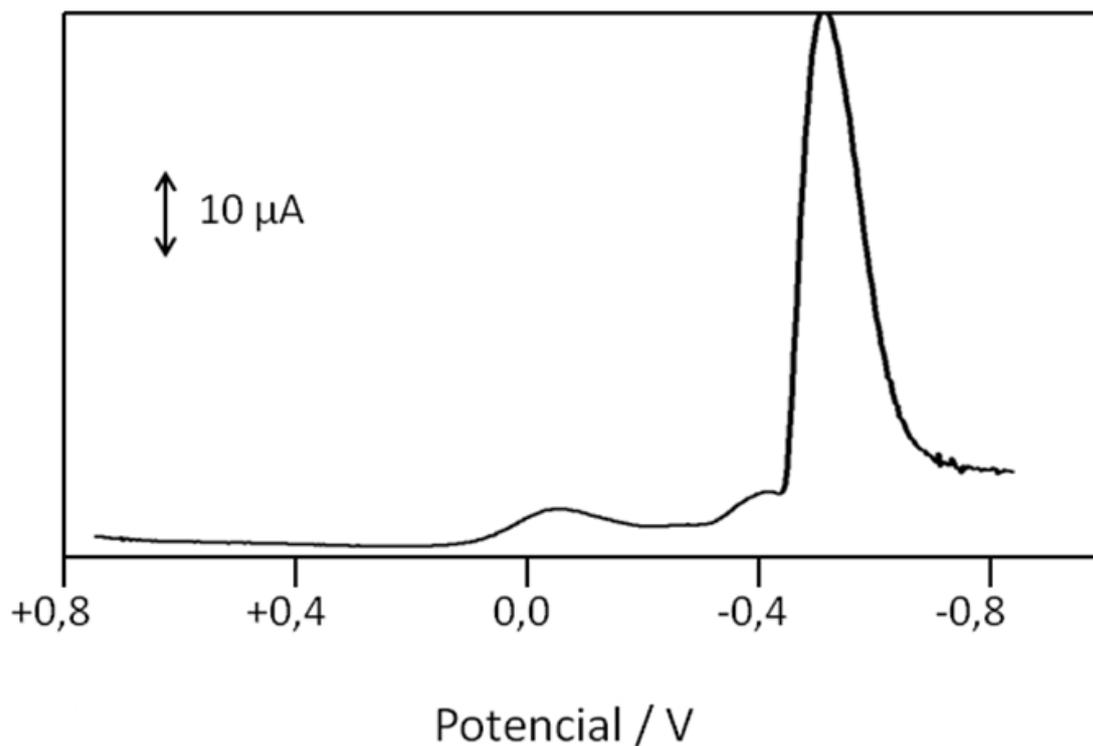


Figura V.1.3.1. Voltamperograma de onda cuadrada de una mezcla binaria al 50% en masa de atacamita e hidrocerusita en contacto con HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Barrido de potencial en sentido negativo entre +0,75 y -0,85 V. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

Los análisis de Tafel generalizado y modificado llevados a cabo sobre las curvas de reducción del cobre en torno a $-0,10$ V mediante voltamperometría de onda cuadrada sobre los compuestos de referencia de cobre y sus mezclas binarias con blanco de plomo puso de manifiesto la alteración causada en las respuestas voltamperométricas del cobre por la presencia de plomo en la muestra. En la Tabla V.1.3.1 se recogen los parámetros estadísticos correspondientes al análisis de Tafel generalizado de malaquita, cuprita y atacamita y sus mezclas al 50% en masa con hidrocerusita. En el análisis de Tafel generalizado apenas se aprecia la influencia del plomo en la respuesta voltamperométrica de los productos de corrosión de cobre, salvo en el caso de la atacamita, como se puede ver en el diagrama bidimensional resultante de la representación de la ordenada en el origen de las rectas obtenidas mediante el análisis de Tafel generalizado frente a la pendiente de las mismas (Figura V.1.3.2). En cambio se puede observar que en el análisis llevado a cabo en la región intermedia del pico de reducción de cobre (análisis de Tafel modificado), los parámetros son considerablemente modificados en presencia de plomo (Tabla V.1.3.2).

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
 V.1. Estudio de materiales de referencia

Tabla V.1.3.1. Parámetros estadísticos para las representaciones de Tafel generalizadas obtenidas de los voltamperogramas de onda cuadrada de los compuestos de referencia de cobre y sus mezclas binarias con blanco de plomo al 50% en masa, en contacto con HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

	Pendiente (mV⁻¹)	Ordenada en el origen	r
Atacamita	-0,030±0,002	1,4±0,1	0,996
Brochantita	-0,0265±0,0006	1,17±0,04	0,995
Cuprita	-0,0255±0,0007	1,20±0,08	0,997
Malaquita	-0,0248±0,0005	0,93±0,08	0,997
Atacamita+PbCO ₃	-0,025±0,002	1,49±0,08	0,999
Brochantita+PbCO ₃	-0,0273±0,007	1,17±0,06	0,996
Cuprita+ PbCO ₃	-0,0254±0,0005	1,18±0,08	0,998
Malaquita+ PbCO ₃	-0,0230±0,0001	0,90±0,08	0,997

Tabla V.1.3.2. Parámetros estadísticos para las representaciones de Tafel modificadas obtenidas de los voltamperogramas de onda cuadrada de los compuestos de referencia de cobre y sus mezclas binarias con blanco de plomo al 50% en masa, en contacto con HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

	Pendiente (mV⁻¹)	Ordenada en el origen	r
Atacamita	1,972±0,002	-8,67±0,02	0,998
Brochantita	1,670±0,006	-7,76±0,02	0,997
Cuprita	1,900±0,008	-8,81±0,03	0,997
Malaquita	1,765±0,008	-7,97±0,12	0,999
Atacamita+PbCO ₃	1,97±0,07	-9,3±0,2	0,998
Brochantita+PbCO ₃	1,67±0,04	-7,76±0,02	0,998
Cuprita+ PbCO ₃	1,84±0,03	-8,50±0,10	0,999
Malaquita+ PbCO ₃	1,78±0,03	-8,64 ±0,12	0,999

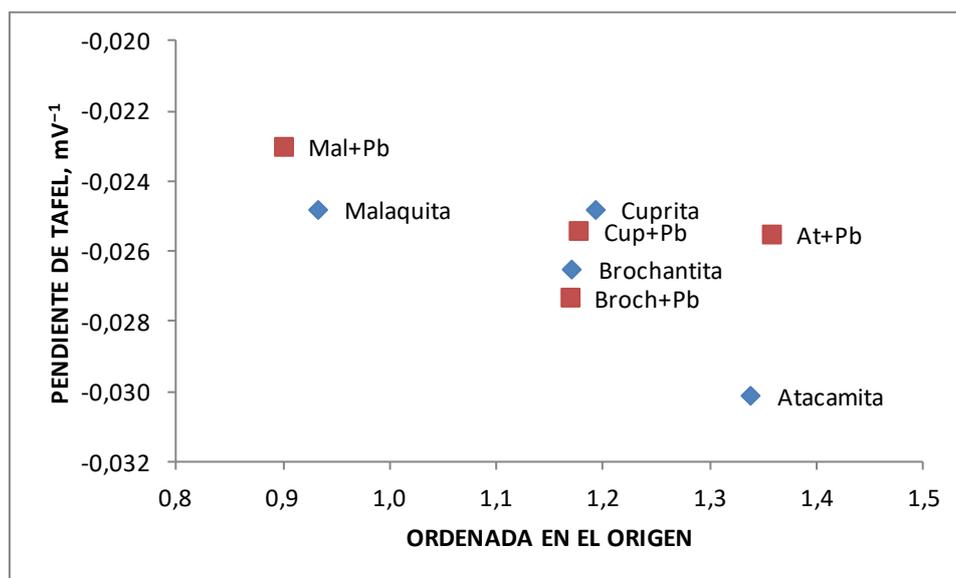


Figura V.1.3.2. Diagrama bidimensional representando los valores de la pendiente (SL) y la ordenada en el origen (O.O.) determinados en las representaciones de Tafel generalizadas obtenidas a partir de los voltamperogramas de onda cuadrada de los patrones de minerales de cobre y sus mezclas binarias al 50% en masa con blanco de plomo.

También se estudió la influencia de la presencia de depósitos de cobre metálico sobre la superficie del electrodo de grafito en la respuesta voltamperométrica de los productos de corrosión de plomo utilizando como herramienta el análisis de Tafel generalizado. Se prepararon mezclas binarias de hidrocerusita y malaquita en diferentes proporciones y se elaboró un diagrama bidimensional de las pendientes y ordenadas de las representaciones de Tafel. En el diagrama obtenido (Figura V.1.3.3) se puede observar que la presencia de malaquita distorsiona totalmente el perfil voltamperométrico de la reducción del plomo.

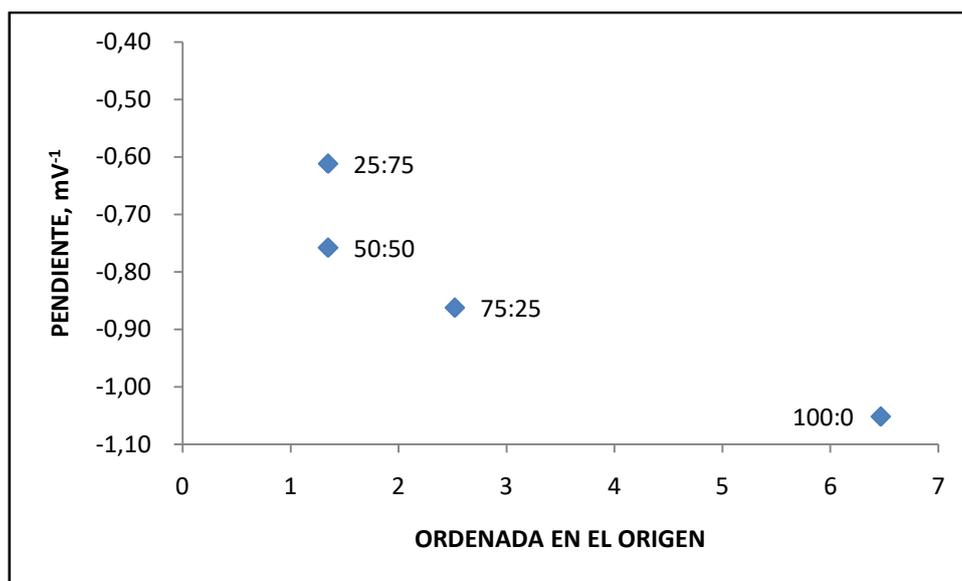


Figura V.1.3.3. Diagrama bidimensional representando los valores de la pendiente y la ordenada en el origen determinados en las representaciones de Tafel generalizadas obtenidas a partir del pico de reducción del plomo hacia $-0,70$ V en los voltamperogramas de onda cuadrada de mezclas de carbonato básico de plomo con malaquita en las proporciones 100:0, 75:25, 50:50 y 25:75.

V.2. ESTUDIO DE LA COLECCIÓN DE ESCULTURA CONTEMPORÁNEA DE LA UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

V.2.1. Estudio morfológico y composicional

La caracterización morfológica de las capas de corrosión de las esculturas contemporáneas integrantes de la colección la *Universitat Politècnica de València* se llevó a cabo, en primer lugar, mediante el examen con microscopía óptica (MO). A continuación se efectuó un examen más detallado mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM), una técnica que permite la obtención de imágenes topográficas con una gran resolución.

La microscopía FESEM combinada con el microanálisis de rayos-X por dispersión de energías (FESEM/EDX) permitió la caracterización química elemental de las muestras, mientras que la identificación de las fases minerales presentes en las mismas se llevó a cabo mediante la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier en modo de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR).

V.2.1.1. Escultura “Torso H”

V.2.1.1.1 Micromorfología

En la Figura V.2.1.1.1 se puede apreciar el aspecto general de la muestra 1.1 extraída de la escultura “Torso H”. La muestra consiste en un fragmento de dimensiones (400x200) μm y se caracteriza por una superficie microgranulada de color azulado y una región de color negro.

La Figura V.2.1.1.2 corresponde a una imagen obtenida mediante FESEM. Como se puede observar, la superficie de la muestra presenta un aspecto microgranulado con partículas de un diámetro aproximado de 50 μm .

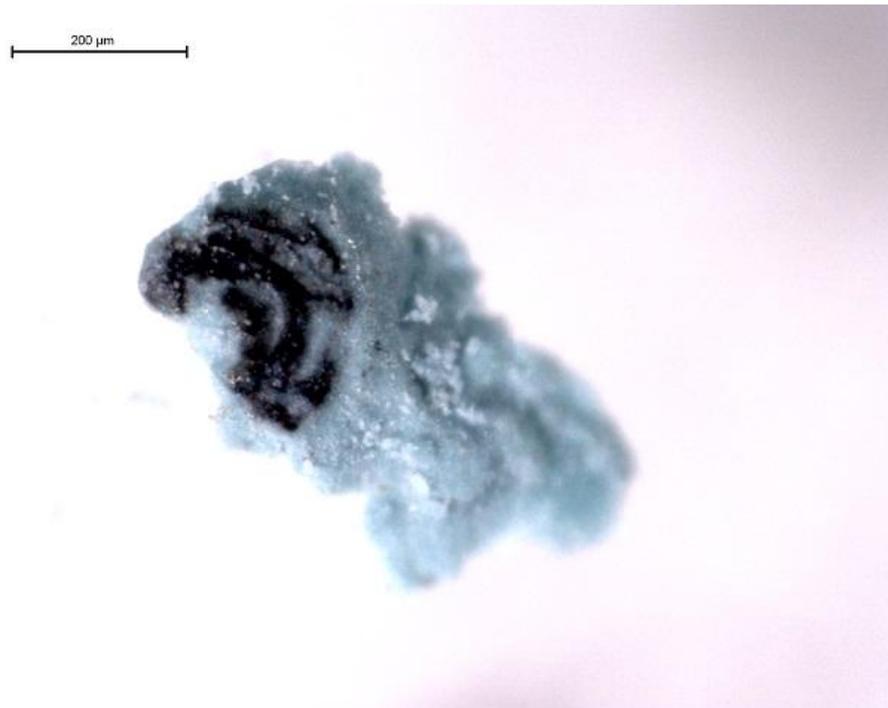


Figura V.2.1.1.1.1. Microfotografía obtenida con luz especular reflejada de la muestra 1.1 extraída de la escultura "Torso H." (80x).

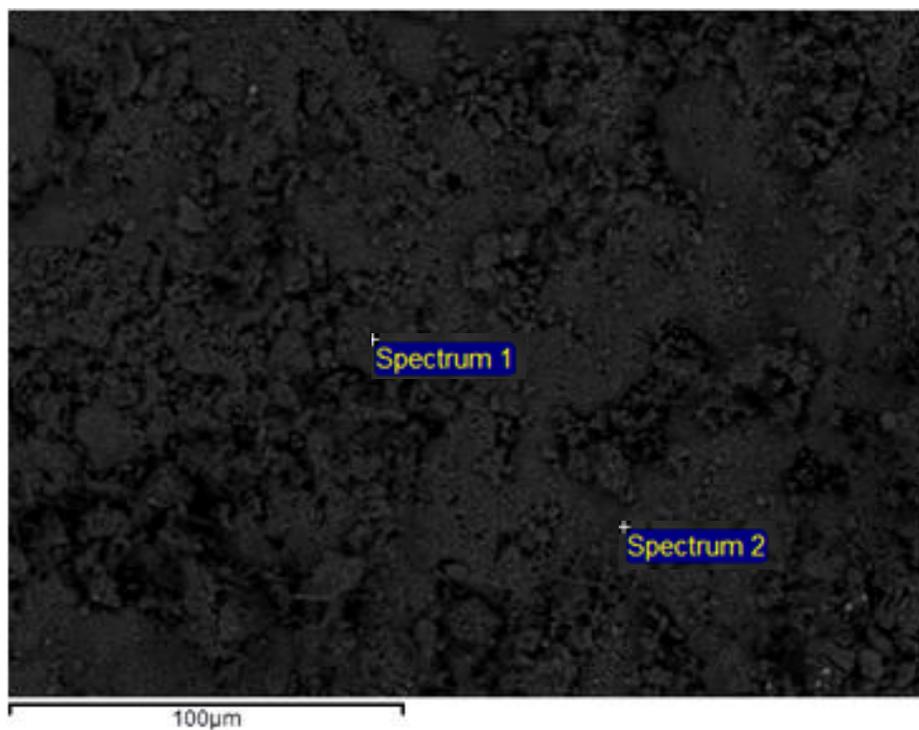


Figura V.2.1.1.1.2. Imagen de electrones retrodispersados de la superficie de la muestra 1.1 procedente de la escultura "Torso H." En la imagen se indican los puntos de adquisición de los espectros de rayos-X.

V.2.1.1.2 Composición elemental

Mediante el microanálisis por EDX efectuado en diferentes puntos y áreas de la muestra, se identifica cobre (Cu) como el metal mayoritario y sus líneas de emisión características están acompañadas en el espectro por las correspondientes de oxígeno y puntualmente cloro y azufre (O, Cl y S), como puede observarse en la Figura V.2.1.1.2.1, lo que es indicativo de la posible presencia de productos de corrosión de tipo de cuprita (Cu_2O), tenorita (CuO), trihidroxicloruro ($\text{Cu}(\text{OH})_3\text{Cl}$) y brochantita ($\text{Cu}(\text{OH})_6\text{SO}_4$).

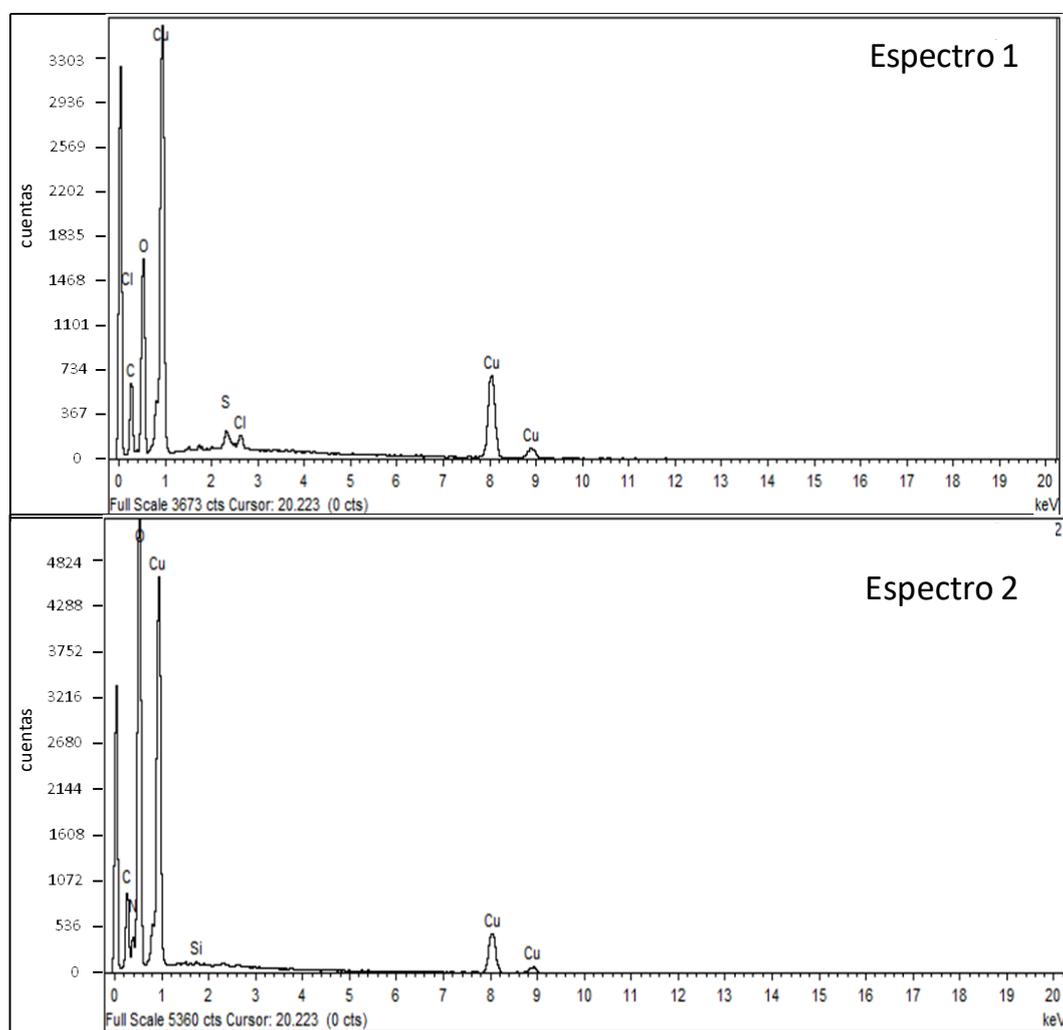


Figura V.2.1.1.2.1. Espectros de EDX adquiridos puntualmente en una muestra correspondiente a la escultura “Torso H.”.

V.2.1.1.3. Composición mineralógica

La Figura V.2.1.1.3.1 se corresponde con el espectro de absorción IR. La presencia de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se evidencia por las bandas de vibración de tensión del grupo O-H a 3526 cm^{-1} , la vibración de deformación del grupo OH a 1648 cm^{-1} y las vibraciones de tensión y flexión del grupo SO_4 a 1150 cm^{-1} y 667 cm^{-1} [Van der Marel y Beutelspracher, 1976]. El espectro está dominado por bandas típicas de las vibraciones del grupo carbonato. Las bandas a 1414 y 1301 cm^{-1} son típicas de la tensión asimétrica ν_1 en la malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), así como la vibración de flexión del grupo carbonato ν_2 a 1046 cm^{-1} . Otras bandas asociadas a la malaquita aparecen a 1150 , 808 y 756 cm^{-1} , correspondientes a la vibración de tensión del grupo carbonato ν_3 [Martens *et al.*, 2004]. En esta muestra las bandas de vibración asociadas a la calcita (CaCO_3) no son muy intensas, pero se puede apreciar la banda de vibración de flexión del carbonato ν_2 característica de este compuesto a 872 cm^{-1} , así como un hombro a 711 cm^{-1} , correspondiente a la flexión simétrica ν_4 [Van der Marel y Beutelspracher, 1976].

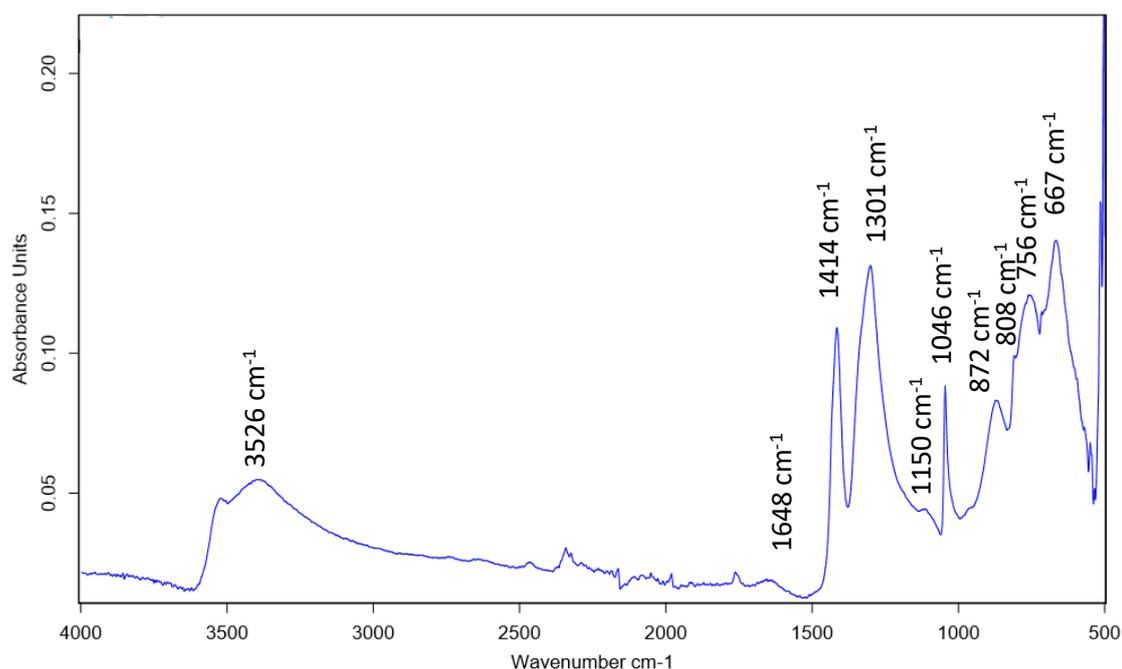


Figura V.2.1.1.3.1. Espectro de absorción IR de la muestra 1.1 procedente de la escultura “Torso H.”.

V.2.1.2. Escultura “Crónica del viento”

V.2.1.2.1. Micromorfología

La Figura V.2.1.2.1.1 corresponde a la imagen obtenida mediante microscopía óptica de la muestra 2.1 perteneciente a la escultura “Crónica del viento”. Como puede apreciarse, la capa de corrosión parece estar constituida, en gran medida, por microcristales blanquecinos y partículas aisladas de tonalidad parda de talla muy fina.

En la Figura V.2.1.2.1.2 puede observarse una imagen obtenida mediante FESEM de dos microfragmentos de la misma muestra, de manera que el fragmento 1 fue examinado en su cara reversa o interna mientras que el fragmento 2 fue examinado en su cara anversa o externa. En la Figura V.2.1.2.1.3 se puede observar una imagen ampliada del fragmento 2, en la que se aprecia una topografía más o menos homogénea.

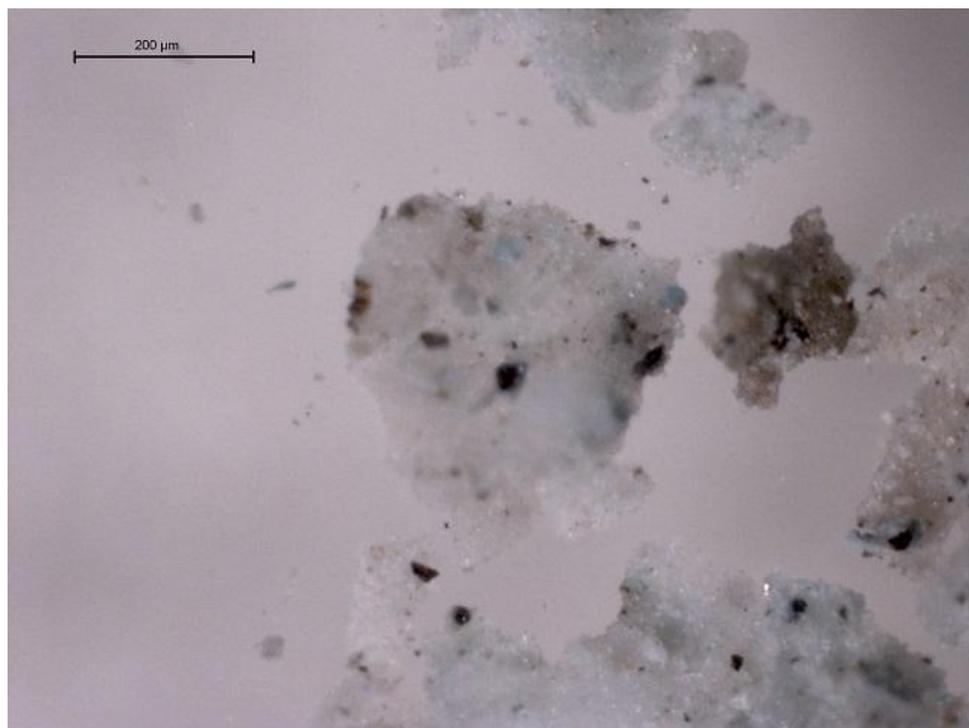


Figura V.2.1.2.1.1. Microfotografía obtenida con luz especular reflejada de la muestra 2.1 extraída de la capa de corrosión de la escultura “Crónica del viento” en su facies anversa (80x).

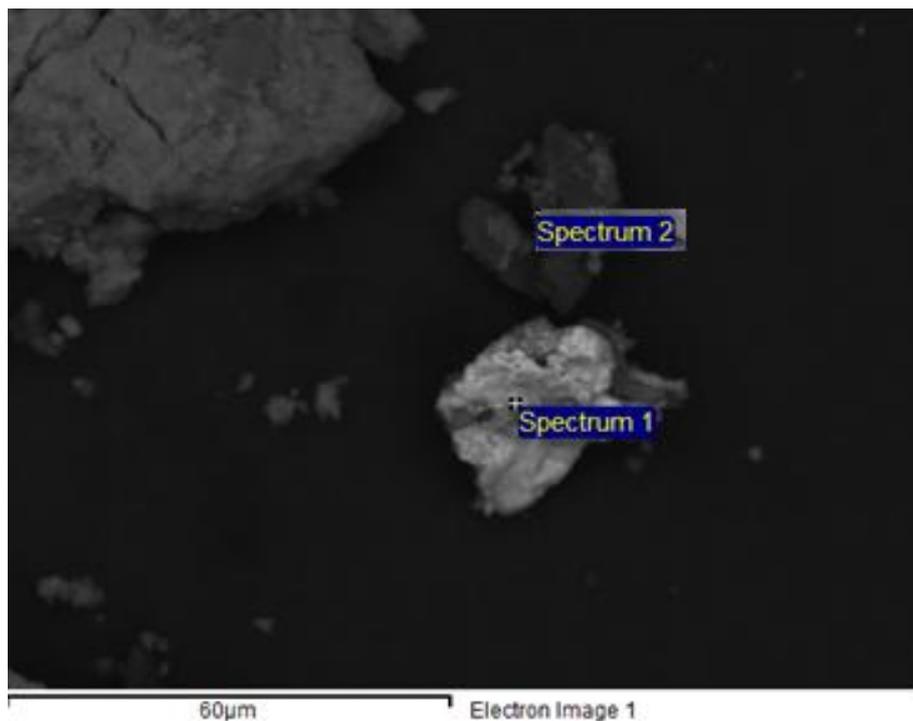


Figura V.2.1.2.1.2. Imagen de electrones retrodispersados correspondiente a dos fragmentos de la muestra 2.1 procedente de la escultura “Crónica del viento” (1000x). El fragmento 1 corresponde a su facies reversa mientras que el fragmento 2 corresponde a la facies anversa.

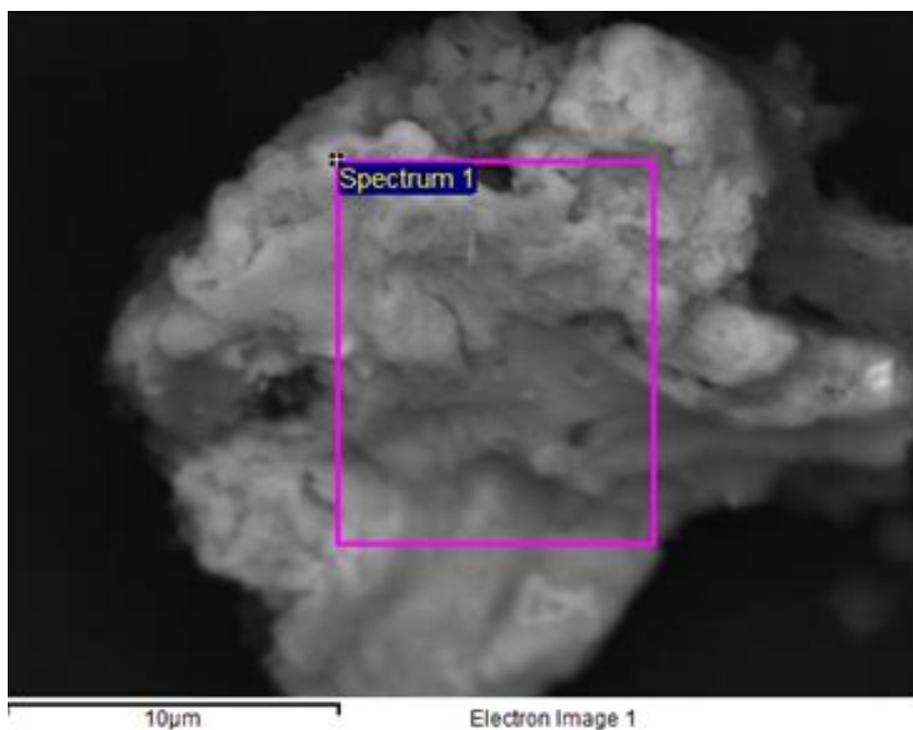


Figura V.2.1.2.1.3. Imagen de electrones retrodispersados de los microfragmento en facies reversa de la Figura V.2.1.2.1.2, en la que se indica el área seleccionada para su análisis mediante rayos-X (4500x).

La Figura V.2.1.2.1.4 corresponde a una microfotografía de la muestra 2.2. Se trata de un fragmento de 5 mm de diámetro aproximado en el que puede observarse un sustrato de color marrón sobre el que se encuentran depósitos de color blanquecino de diferentes tamaños, alcanzando valores de diámetro aproximado de 200 μm . Una imagen obtenida mediante FESEM de esta muestra puede observarse en la Figura V.2.1.2.1.5. Se puede apreciar una superficie irregular conformada por micro- y nanocristales.



Figura V.2.1.2.1.4. Microfotografía obtenida con luz especular reflejada de la muestra 2.1 extraída de la capa de corrosión de la escultura “Crónica del viento” (25x).

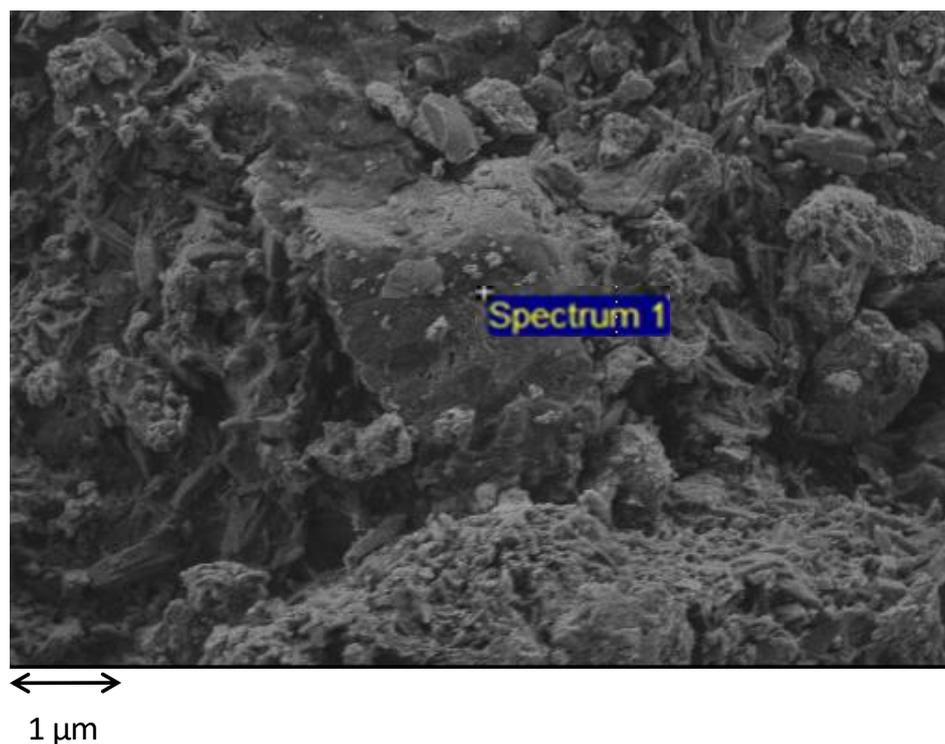


Figura V.2.1.2.1.5. Imagen de electrones retrodispersados correspondientes a la muestra 2.2 procedente de la escultura “Crónica del viento” (10000x), en la que se indica el punto seleccionado para el microanálisis mediante EDX.

V.2.1.2.2. Composición elemental

La caracterización de la composición elemental de la capa externa de la estructura metálica se llevó a cabo mediante FESEM/EDX (Figura V.2.1.2.2.1). El espectro 1 corresponde al fragmento 1 de la muestra 2.1 y se caracteriza por la presencia de líneas de emisión de cobre (Cu), zinc (Zn), estaño (Sn) y níquel (Ni), siendo el cobre el elemento mayoritario, como se deduce de la gran intensidad de su línea de emisión, por lo que se trata de una aleación de bronce. La presencia de las líneas características de cloro (Cl), azufre (S) y oxígeno (O) permite inferir que en la muestra hay mezcla de productos de corrosión, probablemente cloruros, sulfatos y óxidos de tipo atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), brochantita ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$), cuprita (CuO) y, probablemente, también carbonatos de tipo malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$).

El espectro 2 corresponde al fragmento 2 de la muestra 2.1 y está caracterizado por unas líneas de emisión intensas de calcio (Ca), lo que sugiere que el producto mayoritario del depósito blanco observado en la Figura V.2.1.2.1.1 es carbonato cálcico

asociado a calcita (CaCO_3). El análisis elemental mediante EDX también permite la identificación de elementos constituyentes típicos de las arcillas, como silicio (Si), magnesio (Mg) y titanio (Ti).

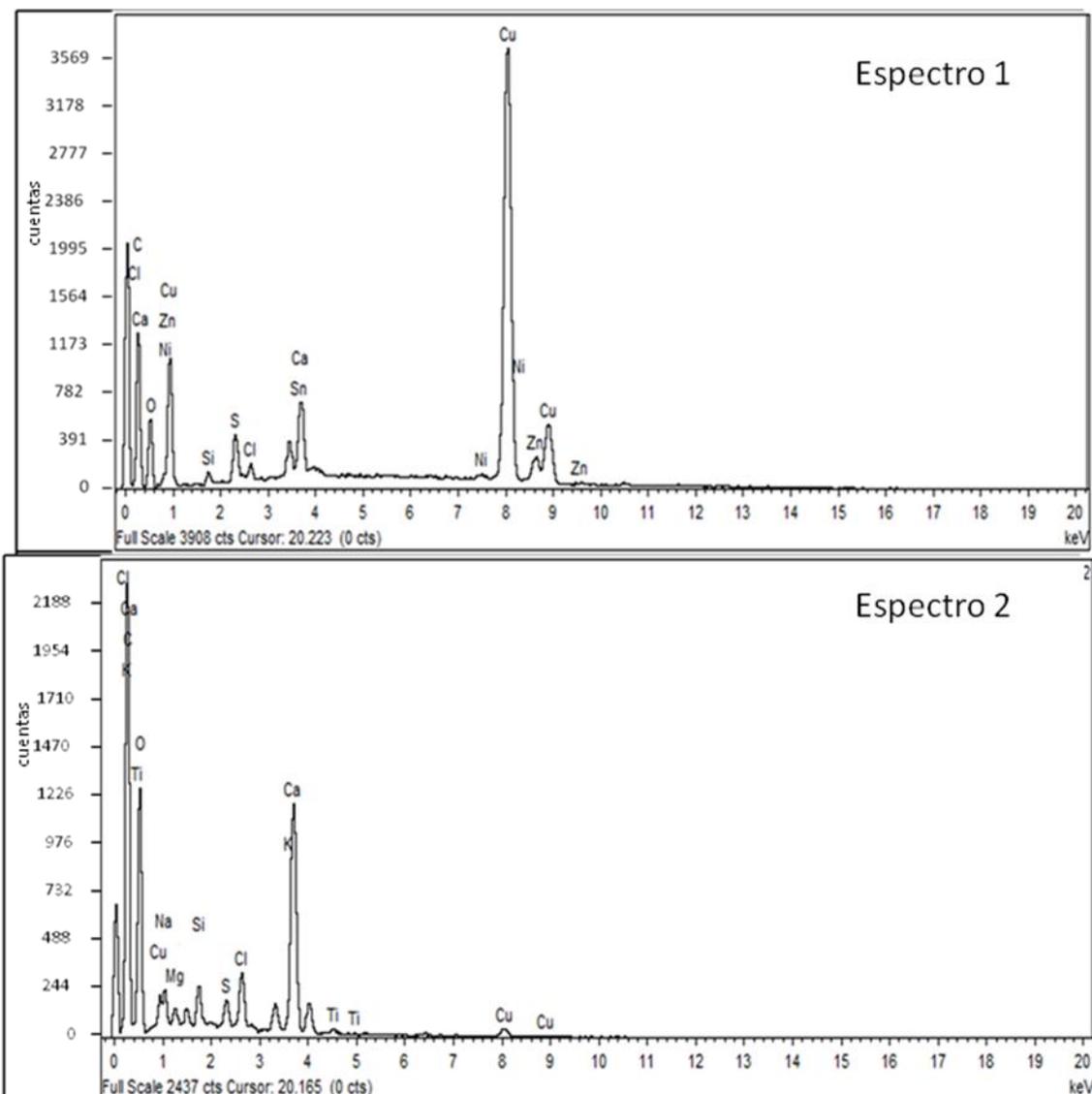


Figura V.2.1.2.2.1. Espectros de rayos-X obtenidos en los análisis realizados sobre los fragmentos de la muestra 2.1 procedente de la escultura “Crónica del viento”. El espectro 1 fue adquirido en la superficie interna de la muestra (reverso) y el espectro 2 fue adquirido en la superficie externa (anverso).

El espectro de la Figura V.2.1.2.2.2 corresponde al microanálisis llevado a cabo sobre el área de la muestra 2.2 señalada en la Figura V.2.1.2.1.5. Al igual que en la muestra 2.1, el espectro está caracterizado por la líneas de emisión de cobre (Cu) y zinc (Zn), que están acompañadas por la líneas características de cloro (Cl), azufre (S) y

oxígeno (O), y por las líneas de emisión del calcio (Ca), aluminio (Al), magnesio (Mg) y hierro (Fe), lo que permite inferir la presencia de carbonato cálcico y minerales arcillosos.

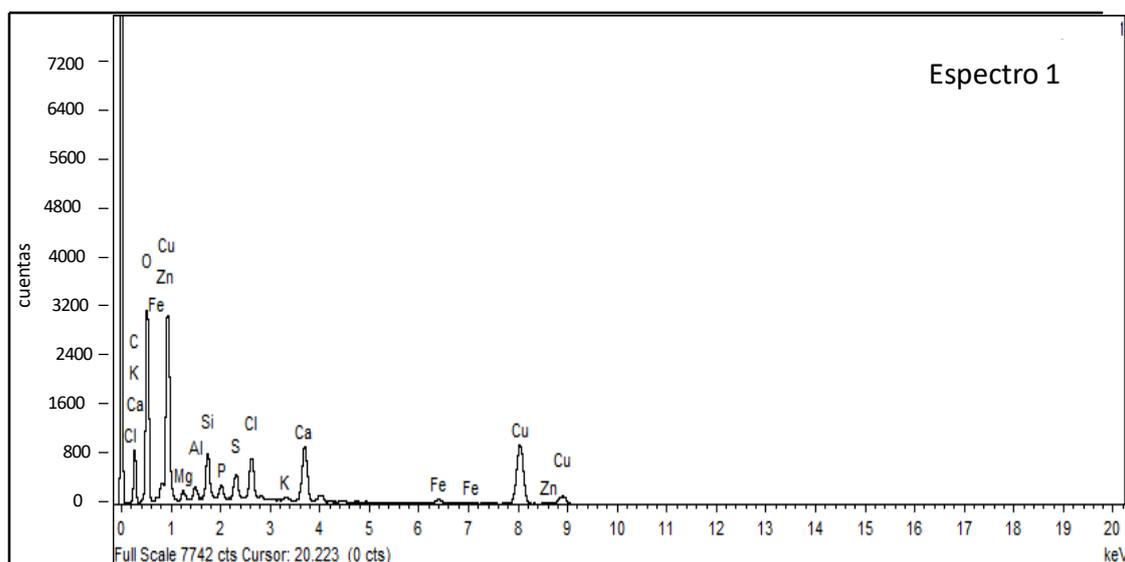


Figura V.2.1.2.2.2. Espectro de EDX adquirido puntualmente en la muestra 2.2 correspondiente a la escultura “Crónica del viento”.

V.2.1.2.3. Composición mineralógica

La presencia de calcita (CaCO_3) en la muestra 2.1 se evidencia en el correspondiente espectro de absorción IR (Figura V.2.1.2.3.1), caracterizado por las bandas de absorción a 1395 , 871 y 712 cm^{-1} , resultantes de las vibraciones de tensión y flexión del grupo carbonato [Van der Marel y Beutelspracher, 1976]. La presencia de arcillas también se evidencia mediante los resultados de espectroscopia FTIR por la aparición de bandas de absorción a 1031 , 1011 y 1150 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones del grupo Si-O características de los minerales silíceos [Van der Marel y Beutelspracher, 1976].

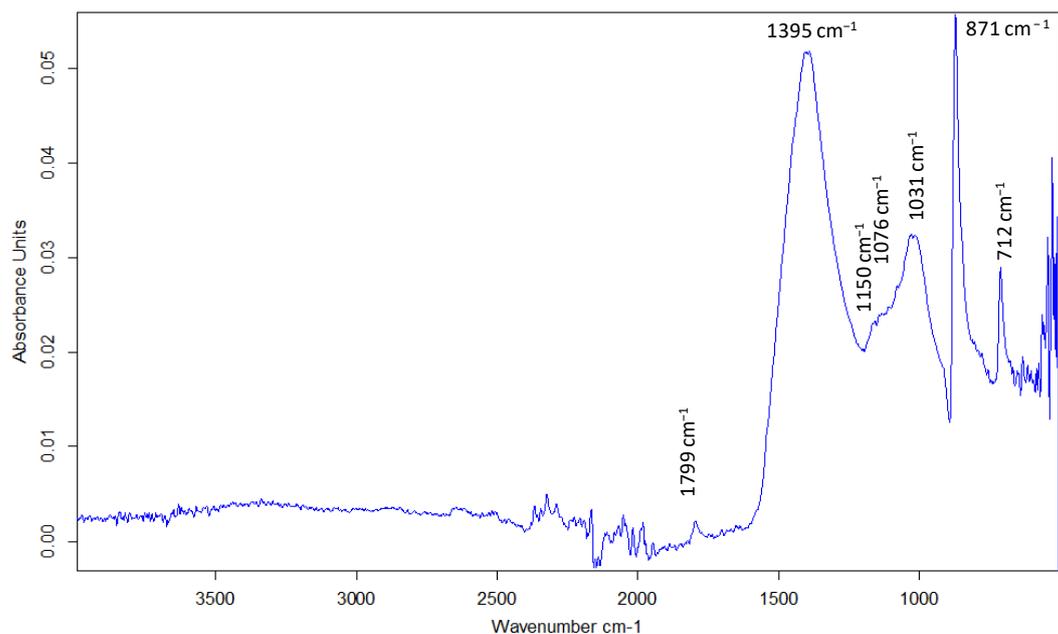


Figura V.2.1.2.3.1. Espectro de absorción IR de la muestra 2.1 procedente de la escultura “Crónica del viento”.

El espectro de absorción IR de la muestra 2.2 (Figura V.2.1.3.2) también está caracterizado por las bandas diagnóstico de la calcita a 1390, 870 y 711 cm^{-1} , resultantes de las vibraciones de tensión y flexión del grupo carbonato y de los minerales arcillosos a 1029 y 1130 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones del grupo Si–O, características de los minerales silíceos [Van der Marel y Beutelspracher, 1976]. La presencia de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se evidencia por las bandas de vibración de deformación del grupo O–H a 1640 cm^{-1} y las vibraciones de tensión y flexión del grupo SO_4 a 1093 cm^{-1} y 667 cm^{-1} .

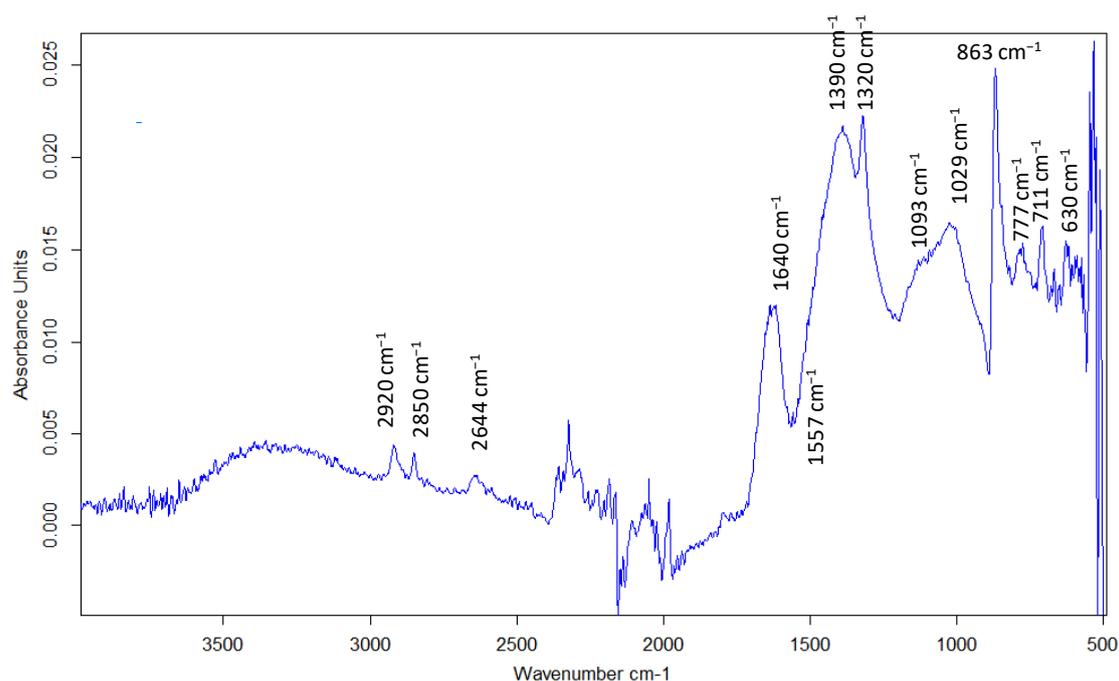


Figura V.2.1.2.3.2. Espectro de absorción IR de la muestra 2.2 procedente de la escultura “Crónica del viento”.

V.2.1.3. Escultura “Alegoría de la mujer”

V.2.1.3.1. Micromorfología

La muestra extraída de la escultura “Alegoría de la mujer” consiste en un fragmento correspondiente a una pátina de color verdoso con depósitos blanquecinos de textura microcristalina sobre su superficie (Figura V.2.1.3.1.1). El estudio topográfico de la superficie de la muestra llevado a cabo mediante FESEM denota la presencia de microdepósitos granulares de diferentes texturas y de cristales aciculares dispuestos sobre la misma (Figura V.2.1.3.1.2).



Figura V.2.1.3.1.1. Microfotografía obtenida con luz especular reflejada de la muestra 3.1, extraída de la capa de corrosión de la escultura "Alegoría de la mujer", tomada mediante microscopía óptica (32x).

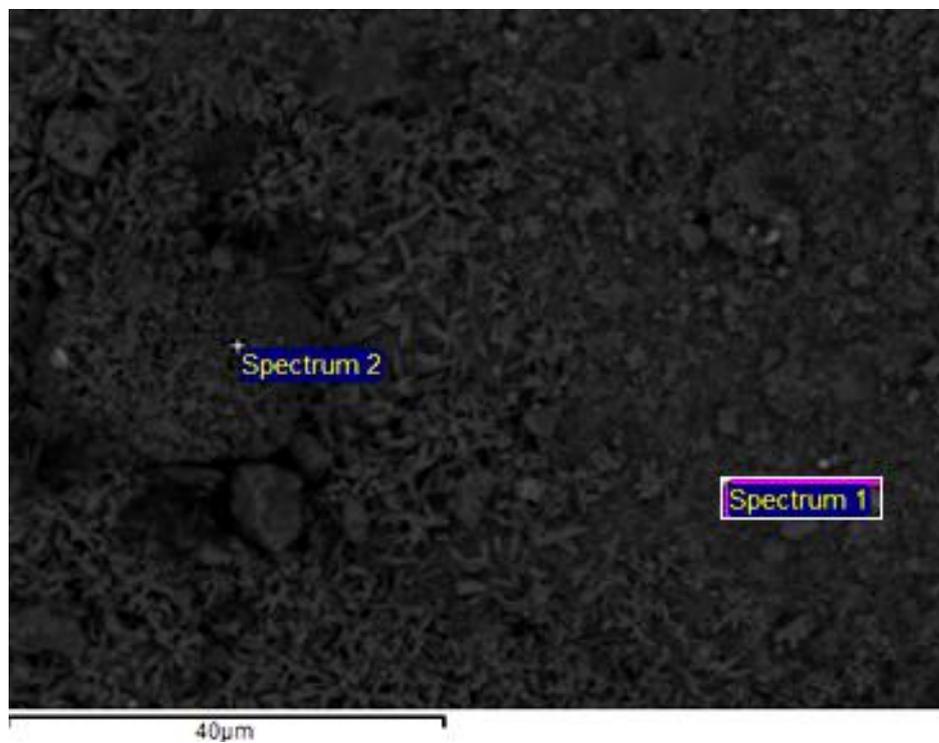


Figura V.2.1.3.1.2. Imagen de electrones retrodispersados de la muestra 3.1 de la escultura "Alegoría de la mujer" (1320x), donde se indican los puntos de realización de los análisis elementales.

V.2.1.3.2. Composición elemental

El microanálisis llevado a cabo mediante EDX sobre la superficie de la muestra, permite identificar el cobre (Cu) como principal elemento metálico de la muestra. Sin embargo, las líneas espectrales de emisión más intensas corresponden a los elementos calcio, aluminio, magnesio, azufre y silicio (Ca, Al, Mg, S y Si), que se podrían asociar a la presencia de calcita (CaCO_3), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y minerales arcillosos (Figura V.2.1.3.).

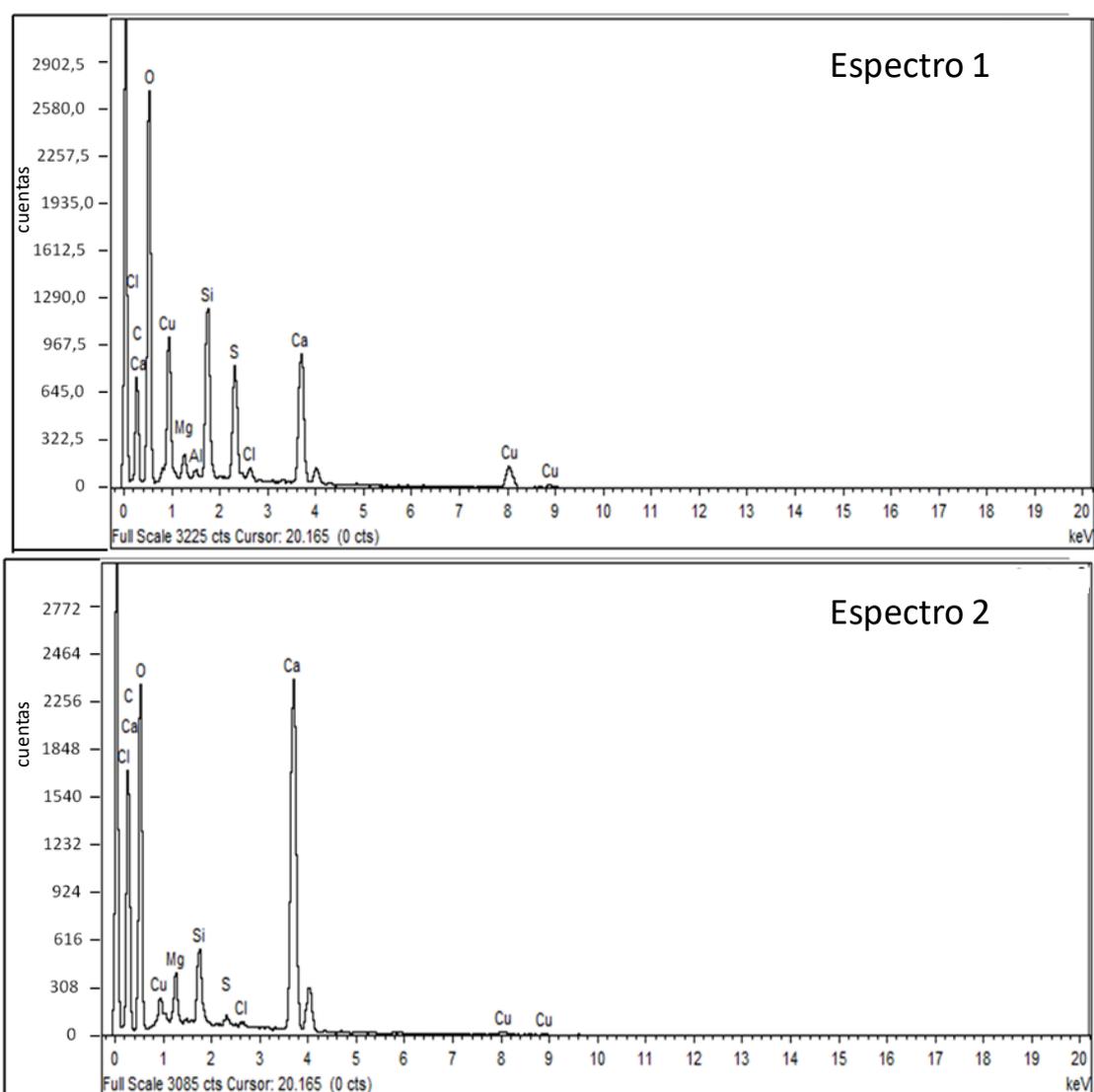


Figura V.2.1.3.2.1. Espectros de EDX adquiridos en los puntos marcados en la Figura V.2.1.3.1.2 de la muestra 3.1, correspondiente a la escultura “Alegoría de la mujer”.

V.2.1.3.3. Composición mineralógica

El espectro de absorción IR (Figura V.2.1.3.3.1) está caracterizado por la presencia de bandas muy intensas características de la calcita (CaCO_3), correspondientes a la vibración de tensión del grupo carbonato a la frecuencia de 1440 cm^{-1} , y las vibraciones de flexión del carbonato a las frecuencias de 853 cm^{-1} y 714 cm^{-1} [Van der Marel y Beutelspracher, 1976]. También se identifican bandas asociadas a la presencia de minerales silíceos a través de las bandas a 1082 y 1011 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de tensión del grupo silicato. El yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se identifica a partir de la banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo O-H ν_1 a 3350 cm^{-1} , la vibración de deformación del grupo O-H a 1641 cm^{-1} y la vibración de flexión del grupo sulfato ν_4 a 673 cm^{-1} [Van der Marel y Beutelspracher, 1976].

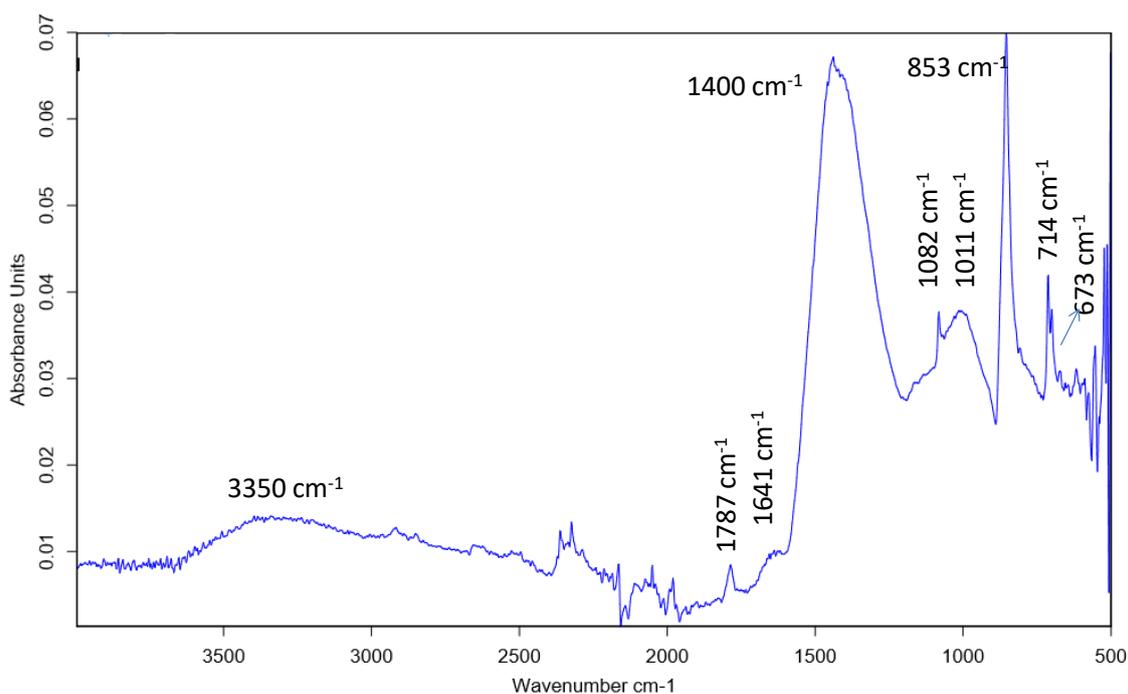


Figura V.2.1.3.3.1. Espectro de absorción IR de la muestra 3.1 procedente de la escultura “Alegoría de la mujer”.

V.2.1.4. Escultura “El estudio”

V.2.1.4.1. Micromorfología

En la Figura V.2.1.4.1.1 puede observarse la imagen obtenida mediante microscopía óptica de un fragmento correspondiente a la muestra 4.1. Se trata de un fragmento de 500 μm de diámetro equivalente y de color pardo claro con agregados blanquecinos sobre su superficie. La Figura V.2.1.4.1.2 se corresponde con la imagen de la muestra obtenida mediante FESEM. Se puede observar una morfología microgranulada que presenta cierta heterogeneidad.



Figura V.2.1.4.1.1. Microfotografía obtenida con luz especular reflejada de la muestra 4.1 extraída de la capa de corrosión de la escultura “El estudio” (80x).

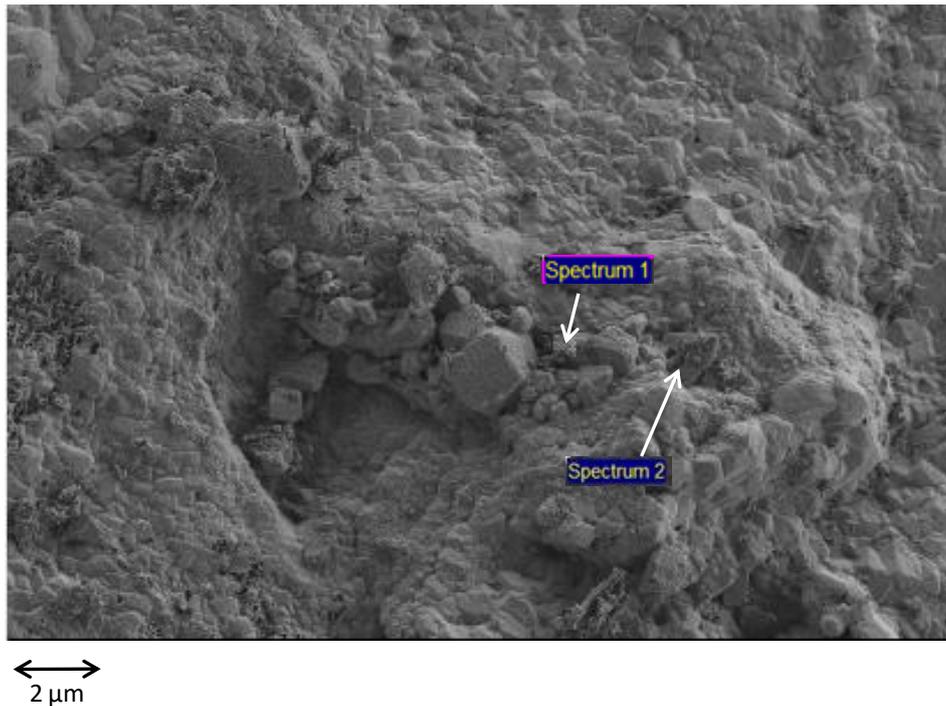


Figura V.2.1.4.1.2. Imagen de electrones retrodispersados de la muestra 4.1 de la escultura “El estudio” (3460x), donde se indican los puntos de realización de los análisis elementales.

La Figura V.2.1.4.1.3 corresponde a la imagen obtenida mediante microscopia óptica de la muestra 4.2. En la imagen se pueden apreciar microcristales blanquecinos y partículas aisladas de tonalidad parda de talla muy fina. En la Figura V.2.1.4.1.4 está representada la imagen de esta muestra obtenida mediante FESEM, pudiéndose observar una superficie más o menos homogénea sobre la cual se identifican microfragmentos de diámetro inferior a 5 µm.

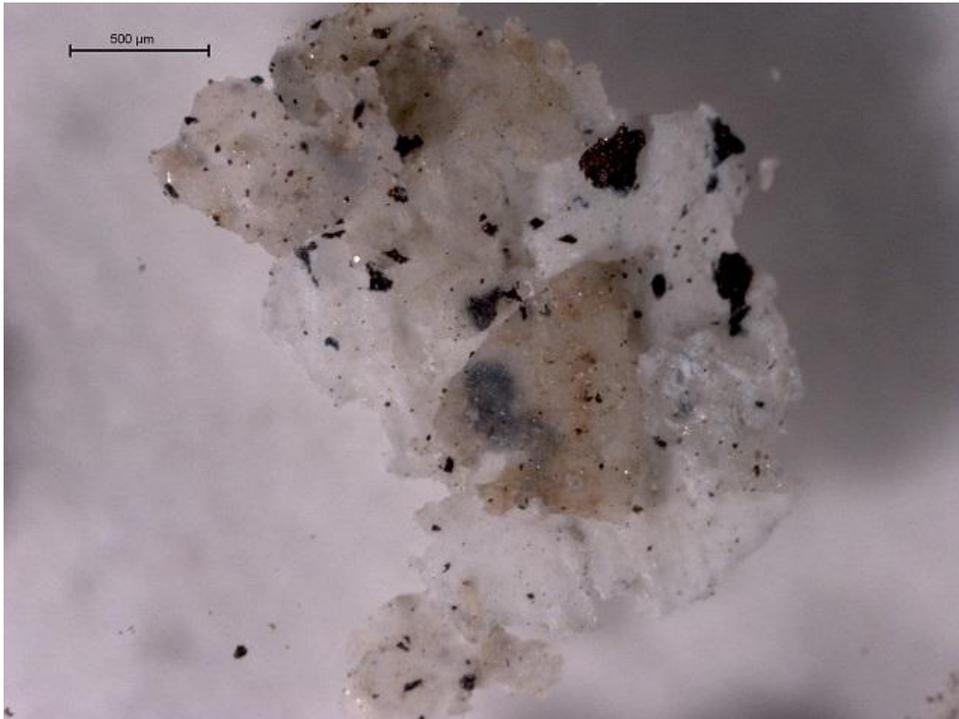


Figura V.2.1.4.1.3. Microfotografía obtenida con luz especular reflejada de la muestra 4.2 extraída de la capa de corrosión de la escultura "El estudio" (25x).

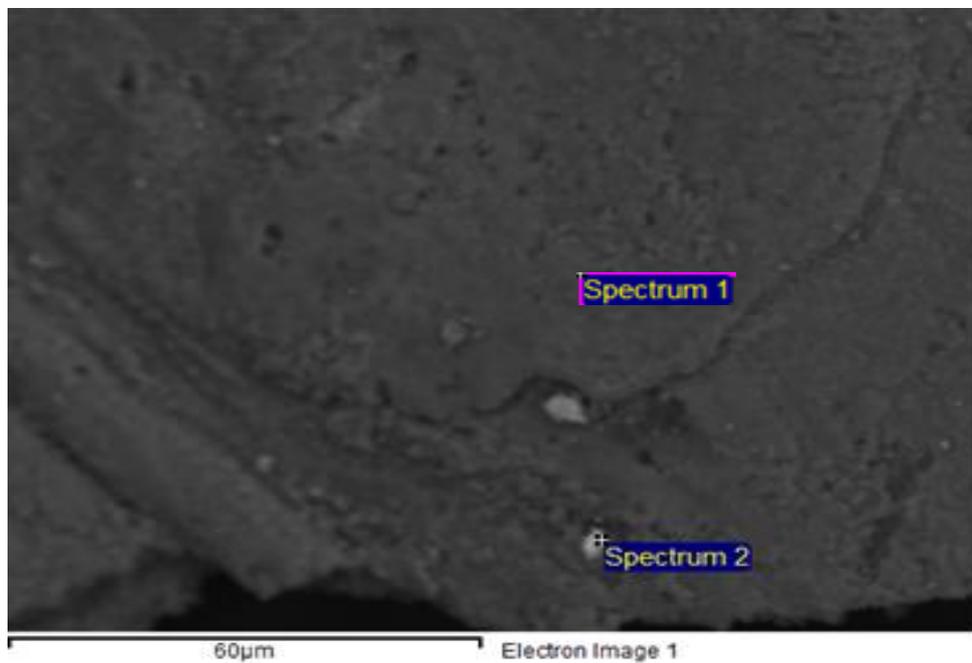


Figura V.2.1.4.1.4. Imagen de electrones retrodispersados de la muestra 4.2 de la escultura "El estudio" (1000x), donde se indican los puntos de realización de los análisis elementales.

Las muestras 4.3 y 4.4 son muy similares y se caracterizan por estar conformadas por microfragmentos de color marrón con brillo metálico y de longitud aproximada inferior a 500 μm . En la Figura V.2.1.4.1.5 está representada una imagen obtenida mediante microscopía óptica de la muestra 4.4.

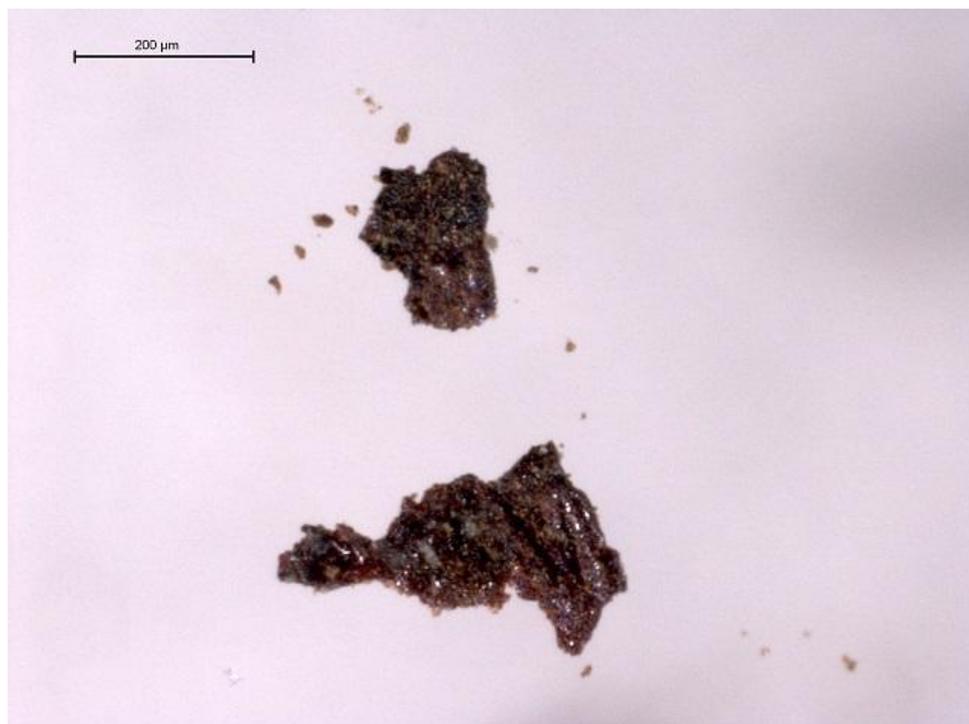


Figura V.2.1.4.1.5. Microfotografía obtenida con luz especular reflejada de la muestra 4.4 extraída de la capa de corrosión de la escultura “El estudio” (80x).

V.2.1.4.2. Composición elemental

Los espectros de EDX adquiridos en los puntos señalados de las muestras 4.1 y 4.2 (Figuras V.2.1.4.2.1 y V.2.1.4.2.2) denotan que el sustrato metálico está conformado por cobre (Cu), plomo (Pb), estaño (Sn) y zinc (Zn), siendo especialmente intensa la línea de emisión del cobre, por lo que se trata de una aleación de bronce cuaternario. En los espectros 1 de la Figura V.2.1.4.2.1 y 2 de la Figura V.2.1.4.2.2 las líneas de emisión de los metales están acompañadas por las líneas características del oxígeno (O) y especialmente del cloro (Cl), de lo que se deduce que los productos de corrosión mayoritarios en estas muestras son de tipo hidroxiclورو (atacamita, $\text{Cu}(\text{OH})_3\text{Cl}$; laurionita, $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$) y óxido (cuprita, Cu_2O ; tenorita, CuO ; litargirio, PbO).

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
V.2. Estudio de la colección escultórica de la UPV

Los espectros 2 de la Figura V.2.1.4.2.1 y 1 de la Figura V.2.1.4.2.2 fueron adquiridos sobre cristales compuestos probablemente de carbonato cálcico y materiales arcillosos, como se deduce de las líneas de emisión características del calcio (Ca), magnesio (Mg), silicio (Si), aluminio (Al) y hierro (Fe).

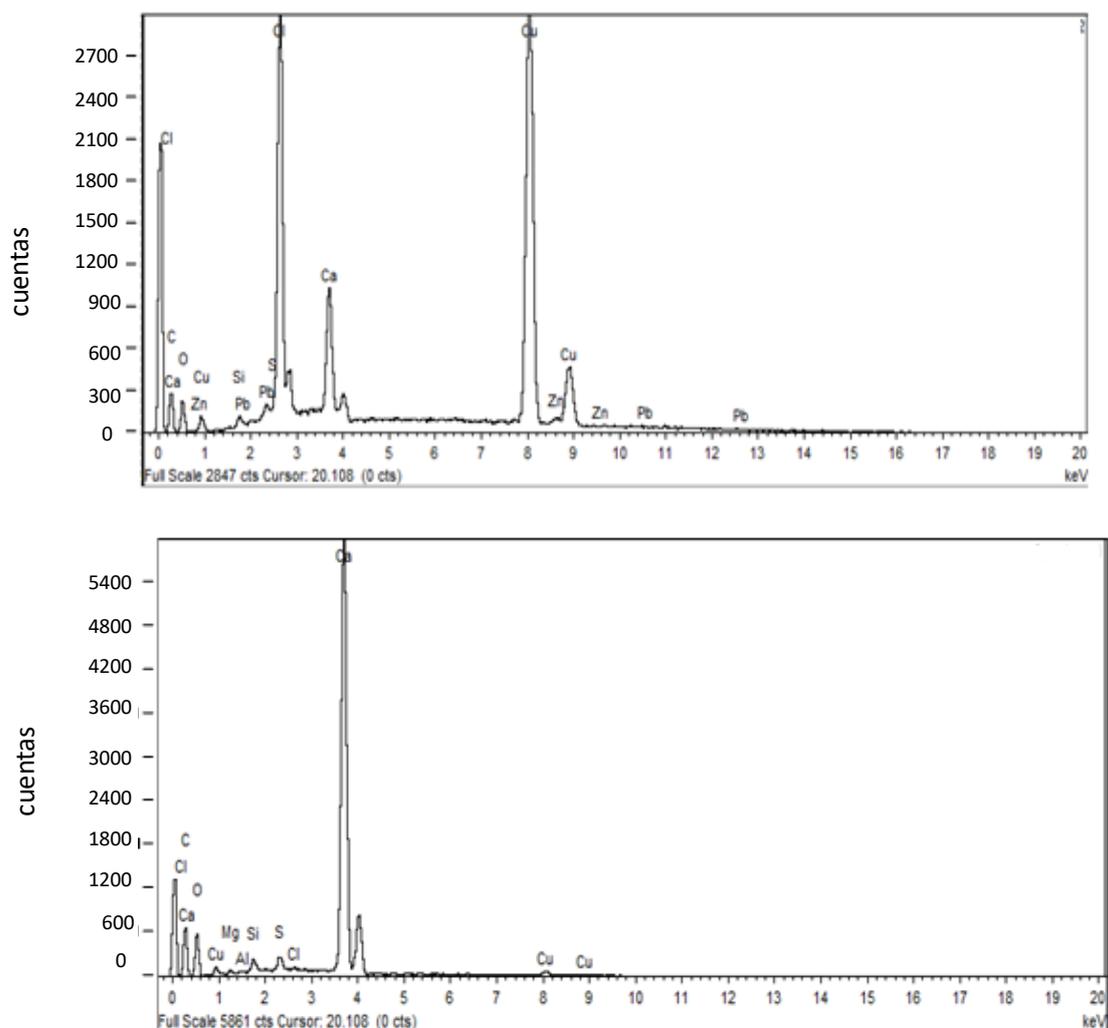


Figura V.2.1.4.2.1. Espectros de EDX adquiridos en los puntos marcados en la Figura V.2.1.3.1.2 de la muestra 4.1, correspondiente a la escultura “El estudio”.

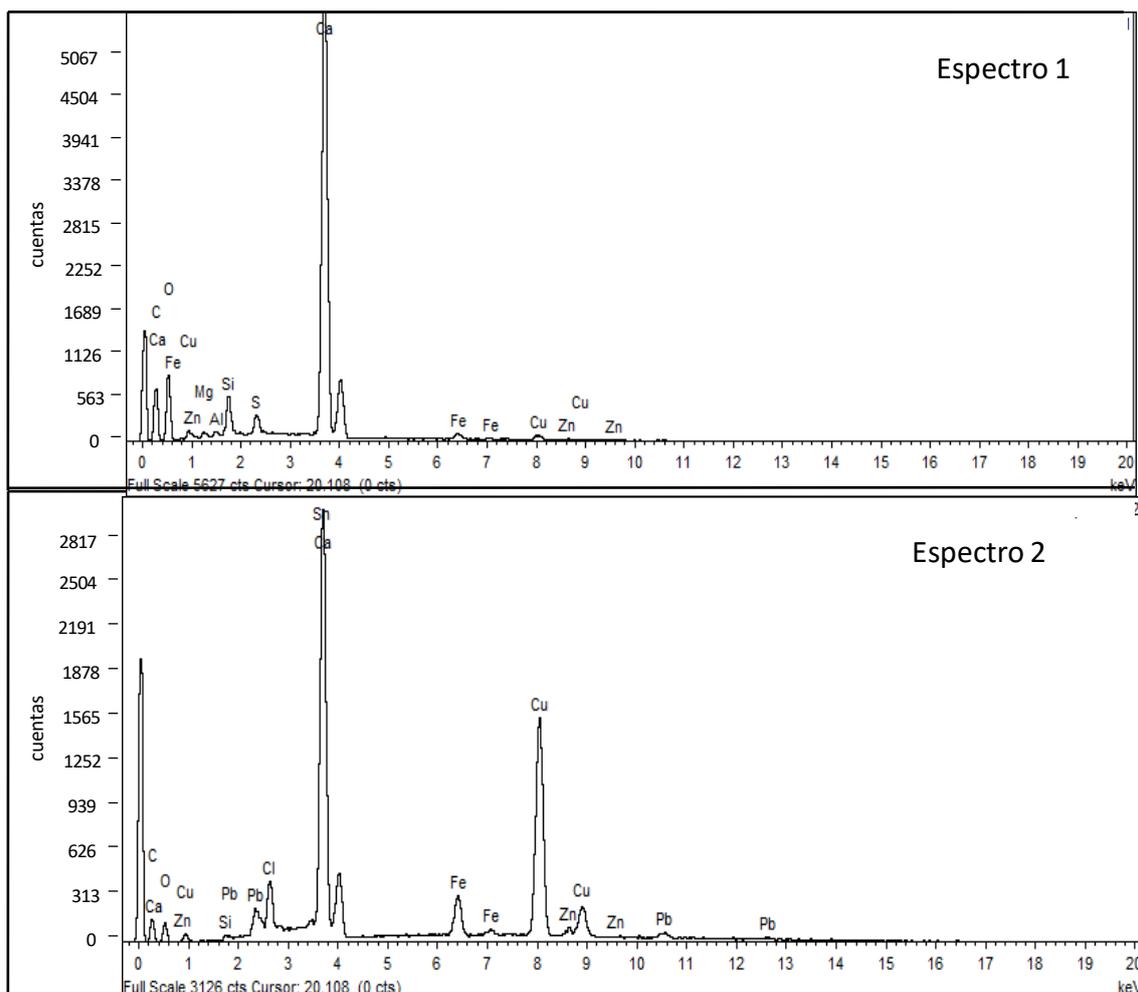


Figura V.2.1.4.2.2. Espectros de EDX adquiridos en los puntos marcados en la Figura V.2.1.4.1.4, correspondiente a la muestra 4.2, procedente de la escultura “El estudio”.

V.2.1.4.3. Composición mineralógica

Los espectros de absorción IR fueron muy similares en todas las muestras de la escultura “El estudio”. A modo representativo, se muestran los espectros correspondientes a las muestras 4.1 y 4.2. La presencia de calcita (CaCO_3) se corrobora a partir de las bandas de vibración correspondientes a la tensión del grupo carbonato (1407 cm^{-1} en el espectro adquirido para la muestra 4.1, Figura V.2.1.4.3.1; 1395 cm^{-1} en el espectro adquirido para la muestra 4.2, Figura V.2.1.4.3.2) y a las vibraciones de flexión del grupo carbonato (873 y 711 cm^{-1} en la muestra 4.1 y 867 y 708 cm^{-1} en la muestra 4.2). También se identifican bandas asociadas a la presencia de minerales silíceos a través de las bandas a 1085 y 1008 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de tensión del grupo silicato [Van der Marel y Beutelspracher, 1976]

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
V.2. Estudio de la colección escultórica de la UPV

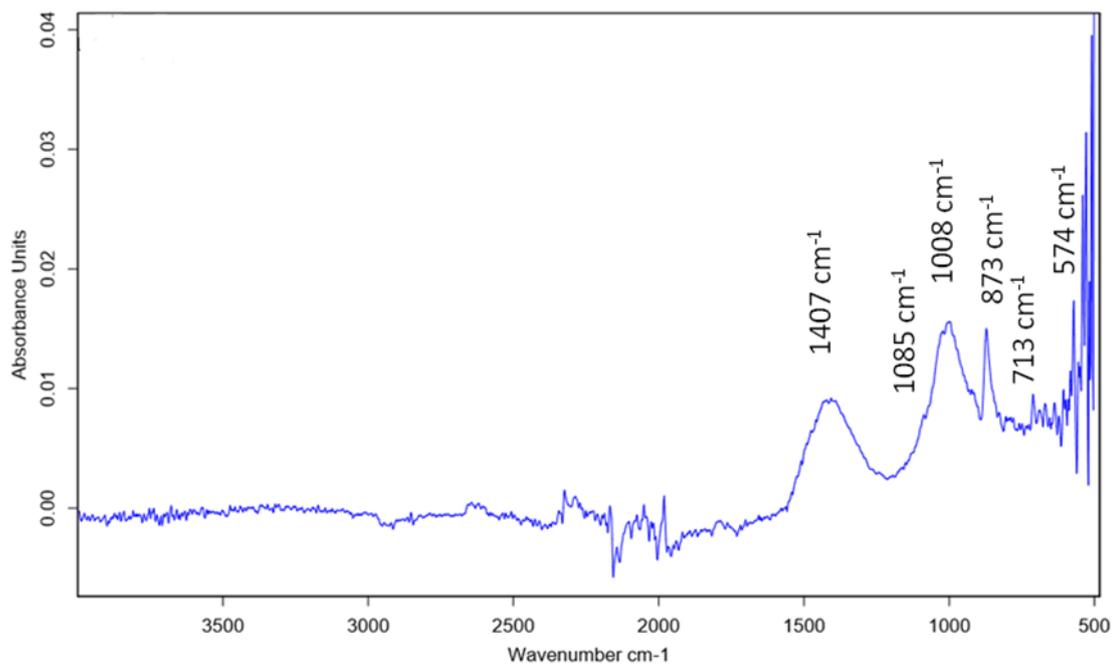


Figura V.2.1.4.3.1. Espectro de absorción IR de la muestra 4.1, procedente de la escultura “El estudio”.

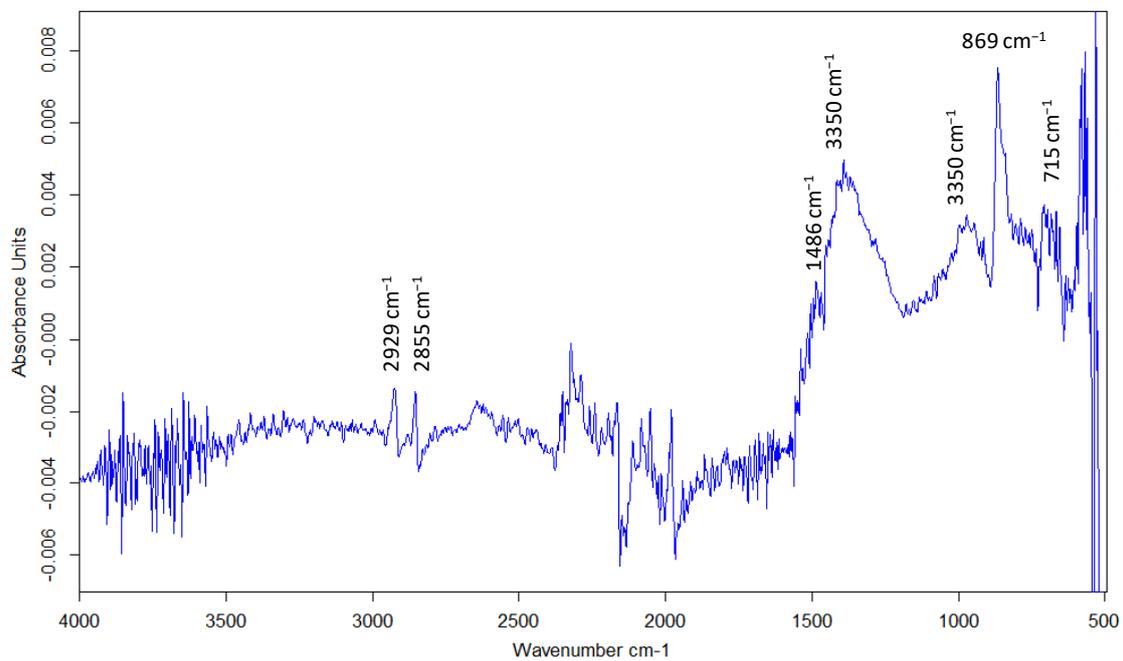


Figura V.2.1.4.3.2. Espectro de absorción IR de la muestra 4.2, procedente de la escultura “El estudio”.

V.2.1.5. Escultura “Gades, la danza 2001”

V.2.1.5.1. Micromorfología

La muestra 5.1 de la escultura “Gades, la danza 2001” está constituida por diversos fragmentos de reducido tamaño (diámetro equivalente inferior a 200 μm), como puede observarse en la Figura V.2.1.5.1.1. El examen mediante microscopía óptica pone de manifiesto que los fragmentos correspondientes a la muestra 5.1 presentan diferencias entre sus dos caras. El reverso corresponde a la región en contacto con el sustrato metálico y presenta una tonalidad marrón, mientras que el anverso corresponde a la región más externa y su color predominante es el verde azulado. También se observa la presencia de cristales de color blanco. El examen a mayores aumentos mediante FESEM revela una topografía microgranulada de distribución irregular (Figura V.2.1.5.1.2).

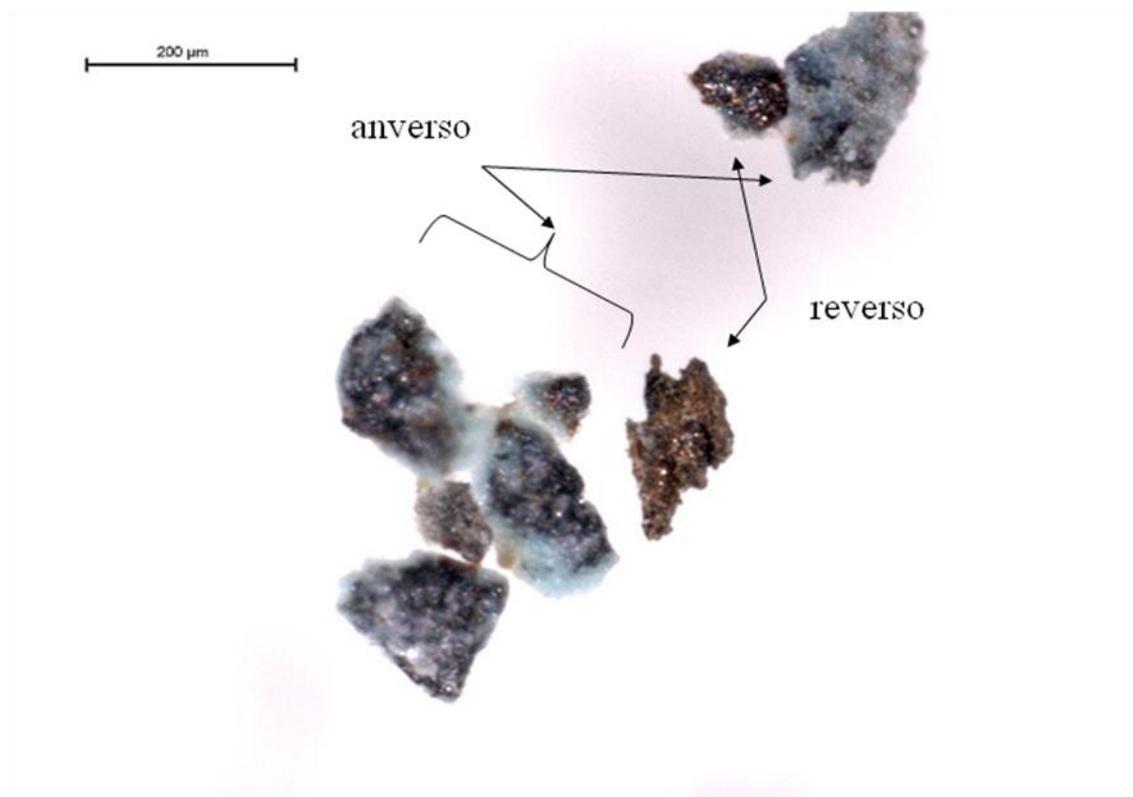


Figura V.2.1.5.1.1. Microfotografía obtenida con luz especular reflejada de la muestra 5.1 extraída de la escultura “Gades, la danza 2001” (80x).

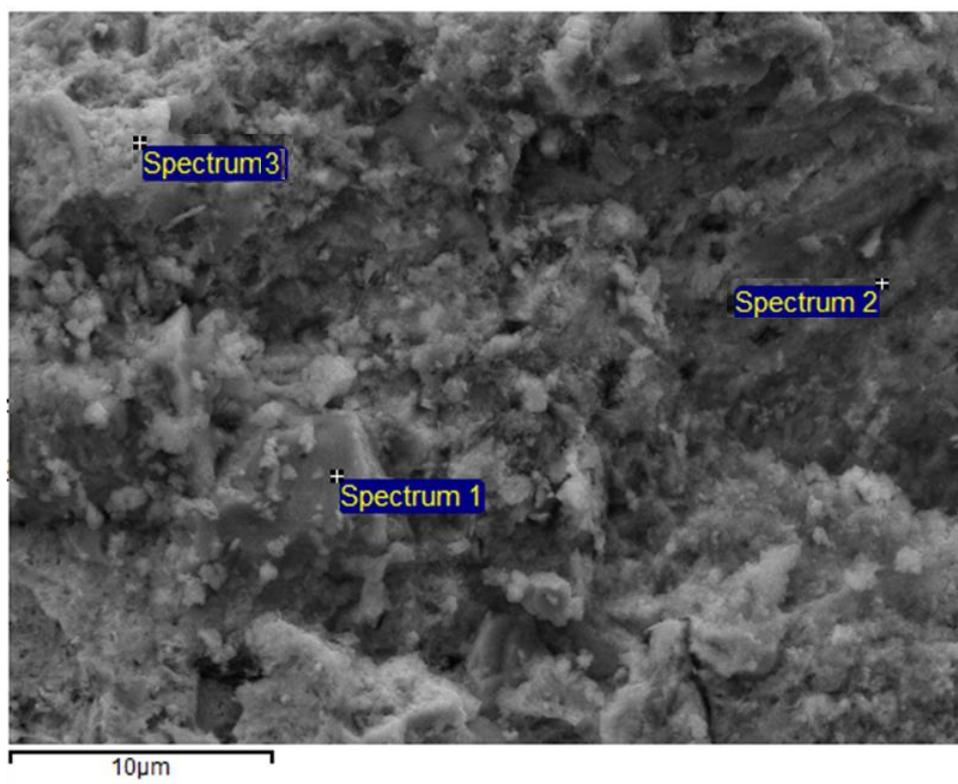


Figura V.2.1.5.1.2. Imagen obtenida mediante electrones secundarios de la muestra 5.1, extraída de la escultura “Gades, la danza 2001” (2800X). En la imagen se indican los puntos de adquisición de los espectros de rayos-X.

La muestra 5.2 también está conformada por microfragmentos aislados de un diámetro medio aproximado de 100 μm . En la imagen obtenida mediante microscopía óptica (Figura V.2.1.5.1.3) puede observarse que la superficie de estos fragmentos presenta brillo metálico y, en algunos de ellos, se pueden observar depósitos microcristalinos de color blanco.

Una imagen más detallada de la topografía se obtiene mediante FESEM, tal y como se puede comprobar en la Figura V.2.1.5.1.4. Como se puede apreciar, sobre una superficie microgranulada se encuentran diferentes agregados globulares de diámetro aproximado de 15 μm .

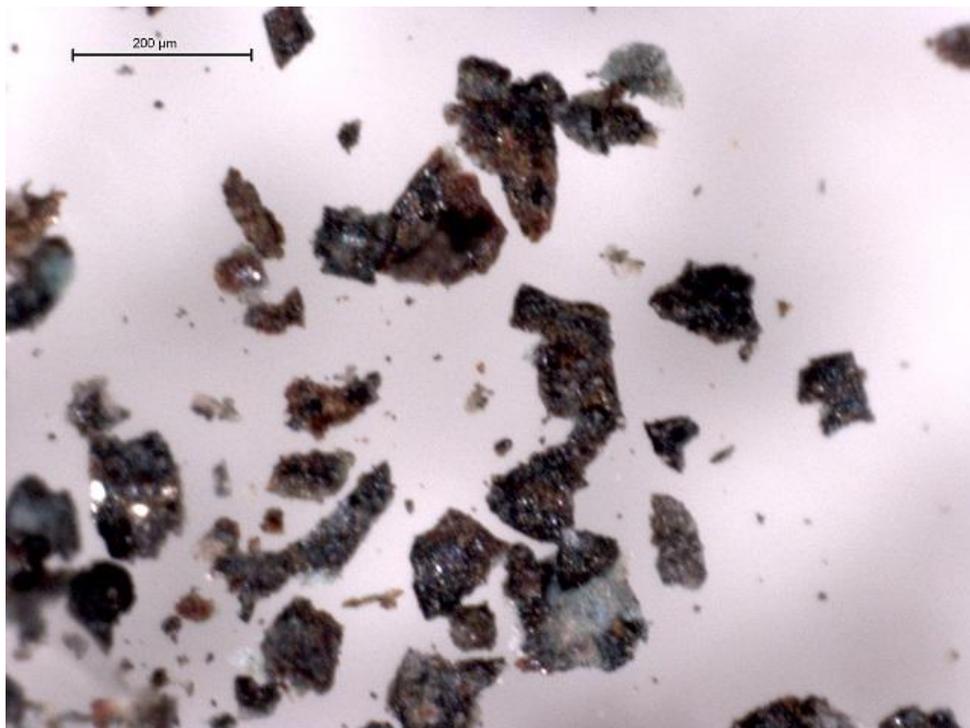


Figura V.2.1.5.1.3. Microfotografía obtenida con luz especular reflejada de la muestra 5.2 extraída de la escultura "Gades, la danza 2001" (80x).

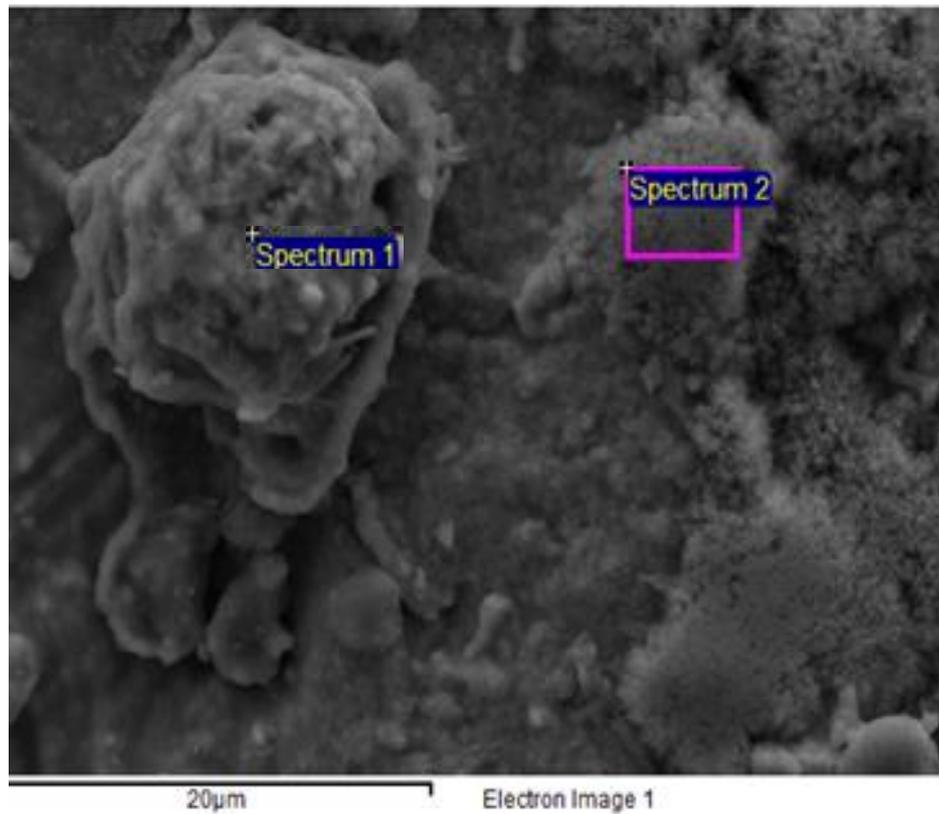


Figura V.2.1.5.1.4. Imagen obtenida mediante electrones retrodispersados de la muestra 5.2, extraída de la escultura “Gades, la danza 2001” (2800x). En la imagen se indican los puntos de adquisición de los espectros de rayos-X.

La muestra 5.3 también está compuesta de microfragmentos de diámetro aproximado de 70 μm , como se puede observar en la Figura V.2.1.5.1.5, correspondiente a una imagen obtenida mediante microscopía óptica sobre su superficie. En la Figura V.2.1.5.1.6 se puede observar una imagen obtenida mediante FESEM, apreciándose una superficie irregular.



Figura V.2.1.5.1.5. Microfotografía obtenida con luz especular reflejada de la muestra 5.3 extraída de la escultura “Gades, la danza 2001” (80x).

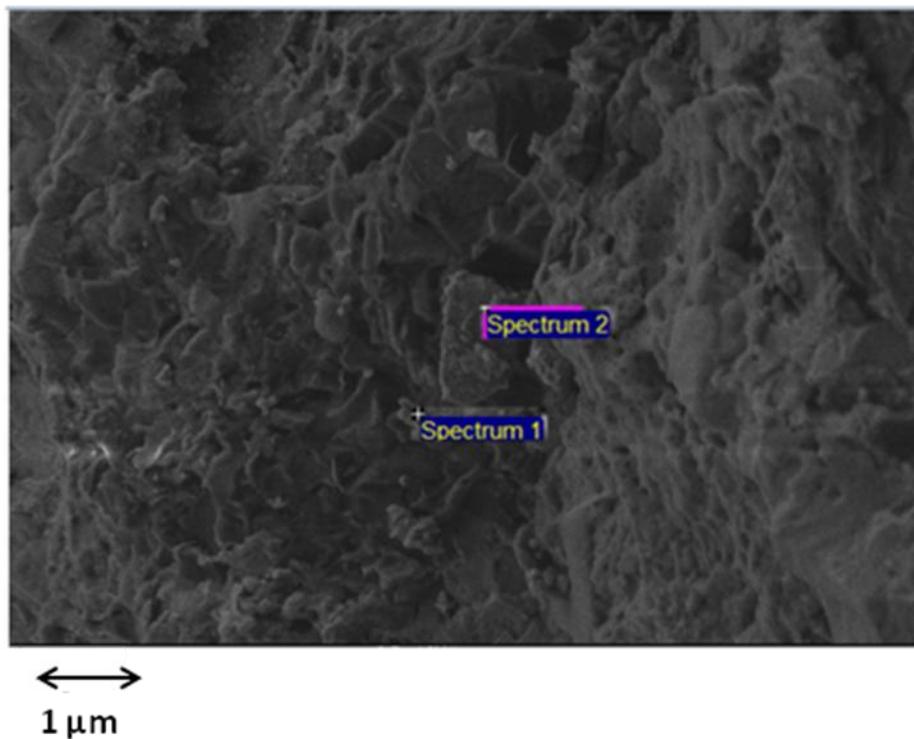


Figura V.2.1.5.1.6. Imagen obtenida mediante electrones retrodispersados de la muestra 5.3, extraída de la escultura “Gades, la danza 2001” (10000x). En la imagen se indican los puntos de adquisición de los espectros de rayos-X.

La Figura V.2.1.5.1.7 corresponde a una imagen obtenida mediante microscopía óptica sobre la superficie de un fragmento de la muestra 5.4. Se trata de un fragmento de diámetro aproximado de 800 μm de color blanquecino y con diferentes agregados cristalinos de tonalidades más oscuras. En la Figura V.2.1.5.1.8 se puede ver una imagen de la superficie de la muestra examinada mediante FESEM. En ella se puede apreciar la presencia de agregados sobre la superficie de la muestra.



Figura V.2.1.5.1.7. Microfotografía obtenida con luz especular reflejada de la muestra 5.4 extraída de la escultura “Gades, la danza 2001” (80x).

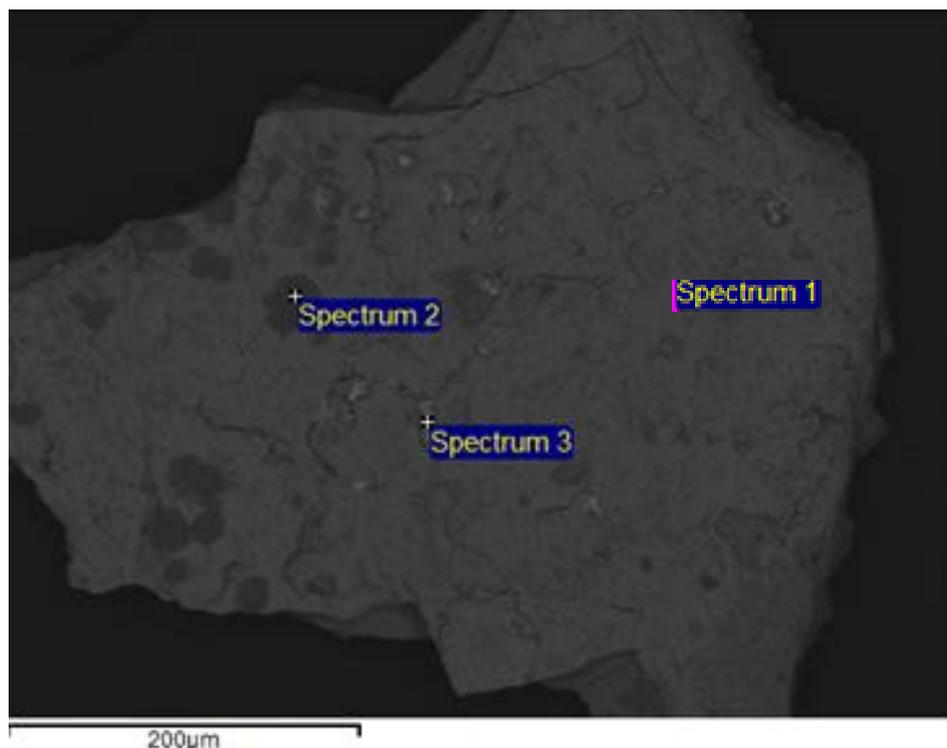


Figura V.2.1.5.1.8. Imagen obtenida mediante electrones retrodispersados de la muestra 5.4, extraída de la escultura “Gades, la danza 2001” (220x). En la imagen se indican los puntos de adquisición de los espectros de rayos-X.

V.2.1.5.2. Composición elemental

El análisis mediante FESEM/EDX proporciona información acerca de la microestructura y de la composición química. Aunque no es posible determinar la composición de la aleación al no tener acceso al núcleo metálico de la escultura, el análisis elemental llevado a cabo en áreas de las muestras y el análisis puntual efectuado en granos individuales y agregados indica la presencia de cobre (Cu), plomo (Pb), estaño (Sn) y zinc (Zn) como elementos metálicos mayoritarios, lo que confirma que se trata de una aleación de tipo bronce cuaternario.

Los microanálisis puntuales llevados a cabo sobre la muestra 5.1 (Figura V.2.1.5.2.1) revelan la presencia de productos de corrosión de cobre (Cu) y plomo (Pb) distribuidos irregularmente. El primer espectro pone de manifiesto que el producto de corrosión que conforma el agregado sobre el que se ha realizado el microanálisis puntual es de tipo sulfato, ya que las líneas de emisión del cobre están acompañadas por las del azufre (S). Los otros dos espectros de rayos-X corresponden a zonas que contienen productos de corrosión de cobre (Cu) y plomo (Pb). Las líneas de emisión

características de ambos están acompañadas por las líneas de emisión del cloro (Cl), lo que denota la presencia de cloruros e hidroxicloruros de plomo (probablemente una combinación de laurionita ($\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$) y cotunnita (PbCl_2)) y productos de corrosión de cobre de la familia de la atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$).

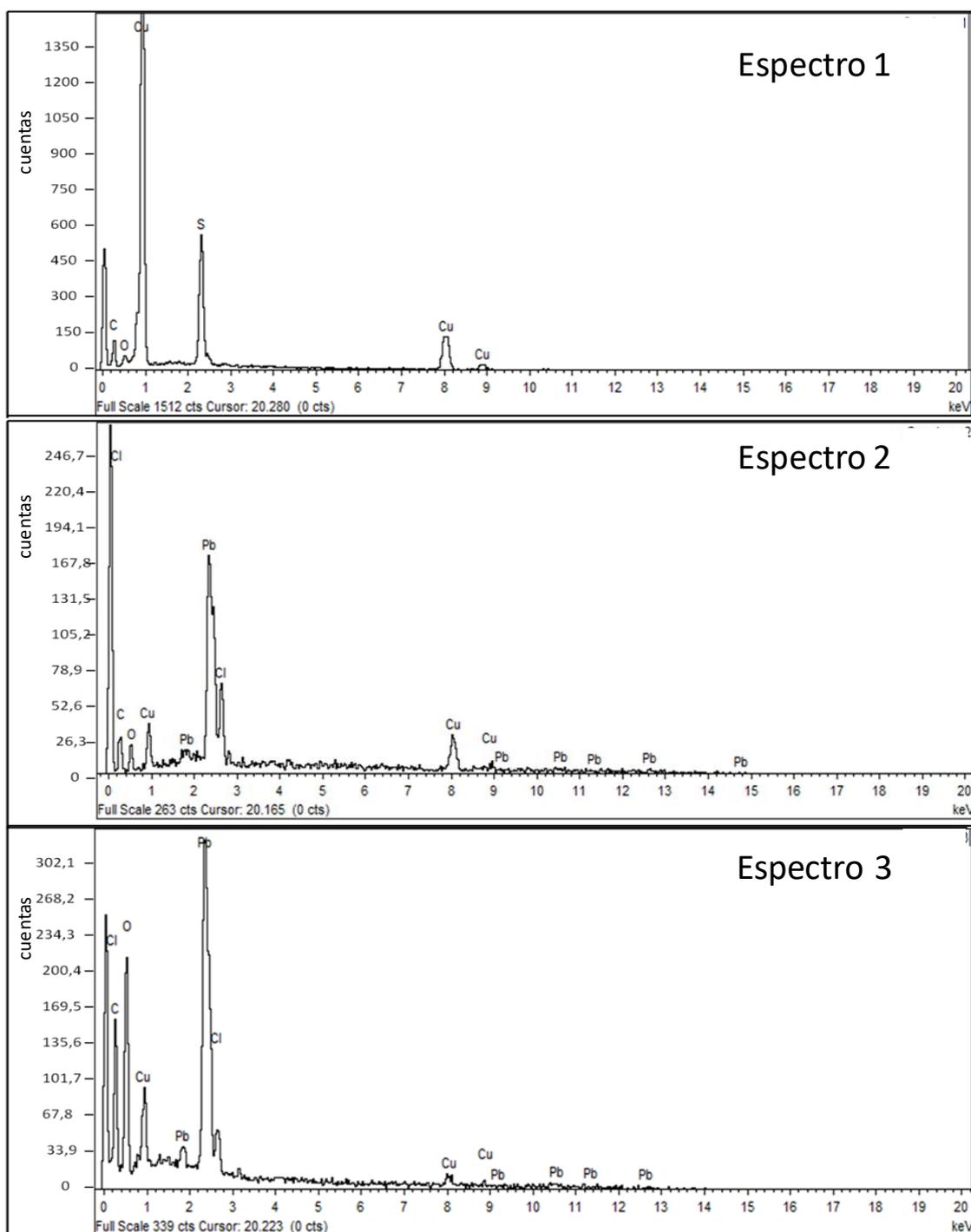


Figura V.2.1.5.2.1. Espectros de EDX adquiridos en los lugares marcados en la Figura V.2.1.5.1.2, correspondiente a la muestra 5.1 extraída de la escultura “Gades, la danza 2001”.

Como se pudo ver en la Figura V.2.1.5.1.4, la muestra 5.2 presenta agregados de dos tipologías diferentes. El espectro de rayos-X 1 de la Figura V.2.1.5.2.2 corresponde al primero de ellos. Se trata de un agregado compuesto de cobre (Cu) y plomo (Pb), tal y como se puede comprobar por la intensidad de las líneas de emisión de estos elementos, que estarían formando compuestos de tipo hidroxiclорuro ($\text{Cu}(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$), cloruros (PbCl_2) y óxidos (Cu_2O , CuO y/o PbO), al estar acompañadas de las líneas características de los elementos cloro (Cl) y oxígeno (O). Además, también hay presencia de líneas de emisión típicas de calcio (Ca), silicio (Si) y magnesio (Mg), por lo que se infiere la presencia de carbonato cálcico, yeso y minerales arcillosos sobre la superficie del agregado.

En cambio, el espectro adquirido sobre el área del otro agregado (Espectro 2) se caracteriza por la gran intensidad de la línea de emisión del calcio (Ca), por lo que se infiere que el carbonato cálcico es el compuesto mayoritario. No obstante, en el espectro también destacan las líneas de emisión del cobre (Cu) acompañadas de las líneas características de azufre (S), cloro (Cl) y oxígeno (O), así como la ausencia de plomo. Probablemente el cobre se encuentre formando compuestos de corrosión de tipo brochantita ($\text{Cu}(\text{OH})_6\text{SO}_4$), trihidroxiclорuro ($\text{Cu}(\text{OH})_3\text{Cl}$), óxido (Cu_2O , CuO) y, posiblemente, carbonatos de tipo malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$).

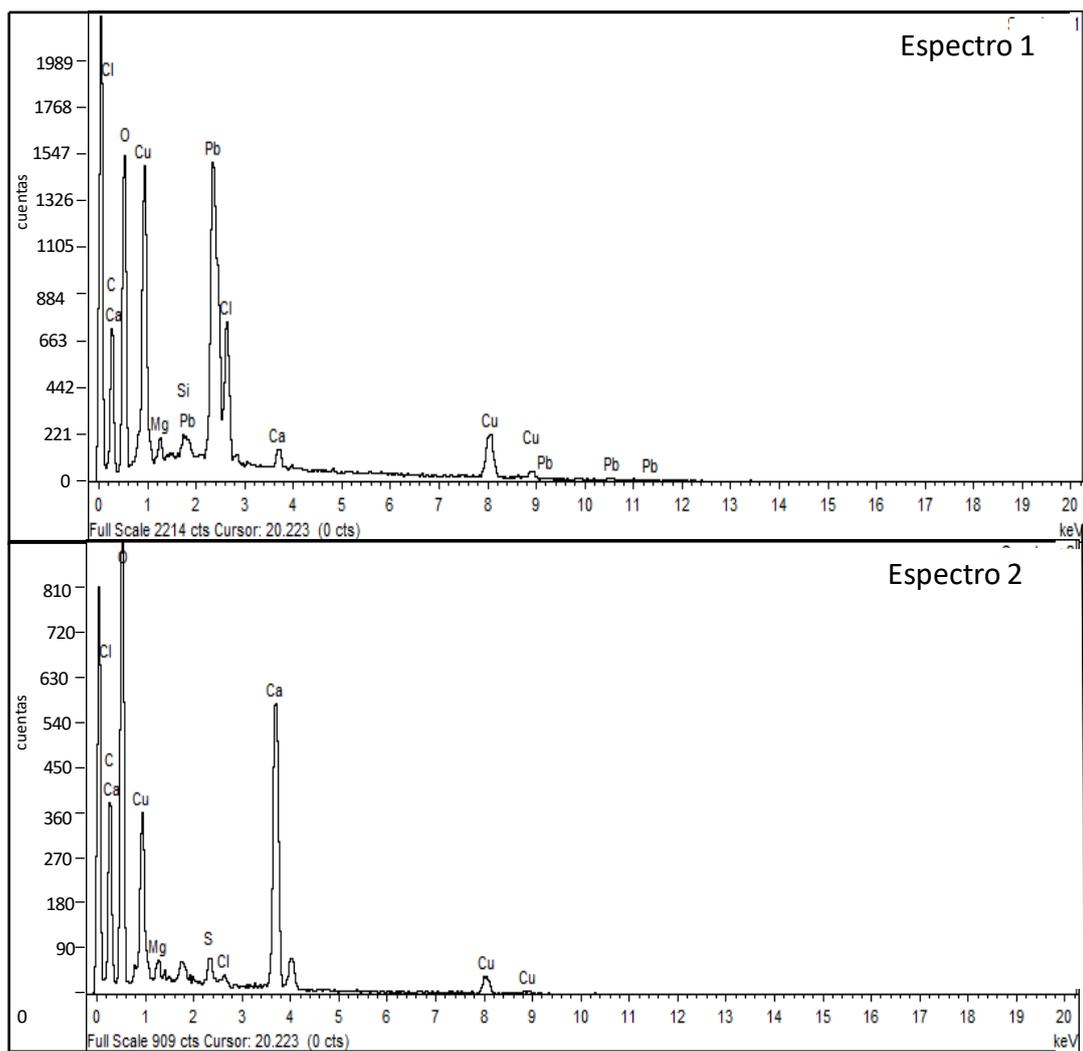


Figura V.2.1.5.2.2. Espectros de EDX adquiridos en los lugares marcados en la Figura V.2.1.5.1.4, correspondiente a la muestra 5.2 extraída de la escultura “Gades, la danza 2001”.

El análisis elemental mediante EDX sobre puntos localizados en la muestra 5.3 (Figura V.2.1.5.2.3) también evidencia que el material de la escultura es una aleación de cobre (Cu), plomo (Pb) y zinc (Zn). Las líneas espectrales del cobre (Cu) y del plomo (Pb) están acompañadas por las líneas del cloro (Cl) y del oxígeno (O), por lo que es probable la presencia de minerales del grupo de la atacamita ($\text{Cu}(\text{OH})_3\text{Cl}$), laurionita ($\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$), cotunnita (PbCl_2), cuprita (Cu_2O) y tenorita (CuO).

La muestra se caracteriza por una notable presencia de carbonato cálcico y minerales de la arcilla a tenor de la intensidad de la línea de emisión del calcio (Ca) y de la presencia de líneas características de aluminio, silicio, magnesio y hierro (Al, Si, Mg y Fe).

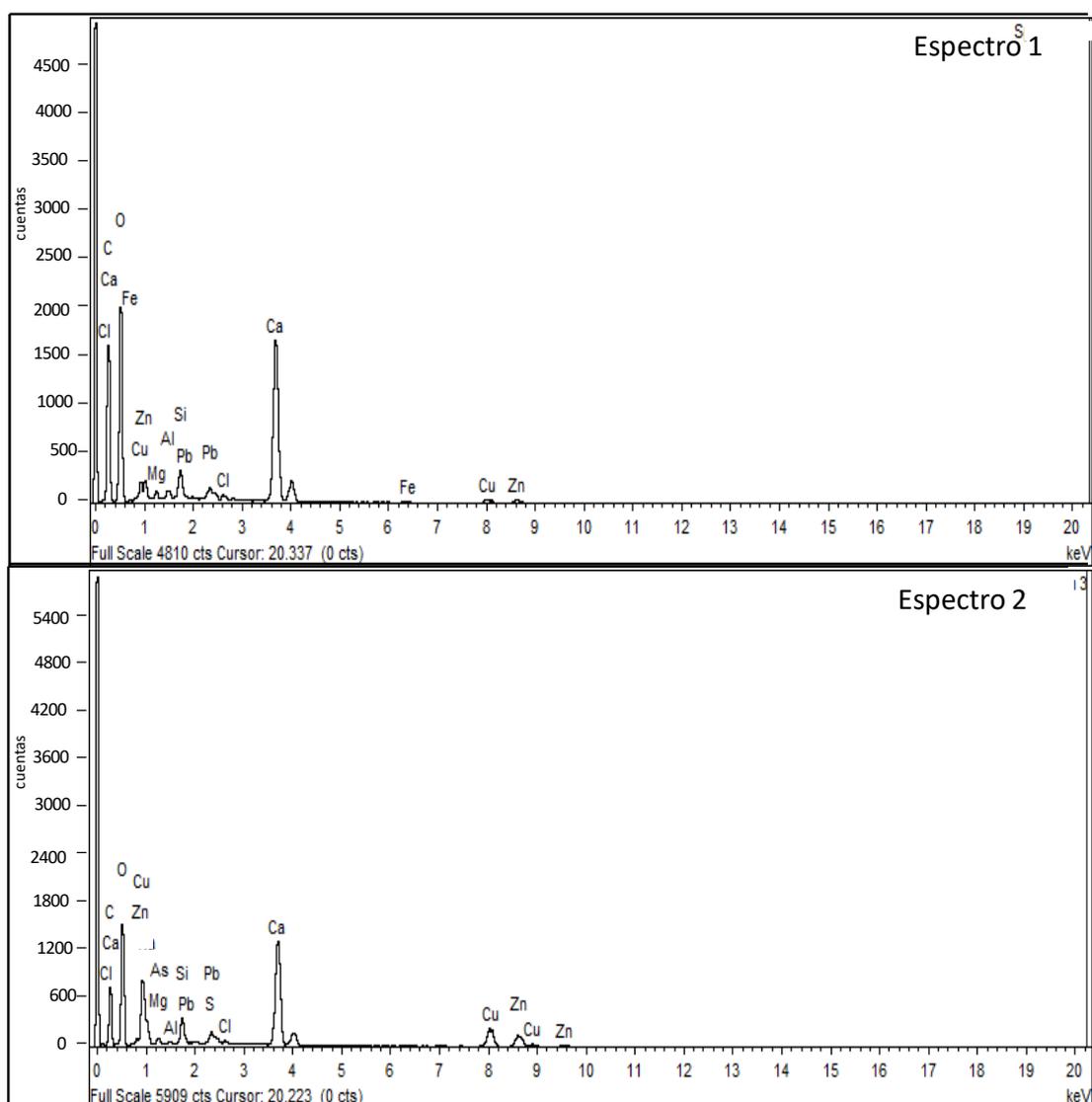


Figura V.2.1.5.2.3. Espectros de EDX adquiridos en los lugares marcados en la Figura V.2.1.5.1.6, correspondiente a la muestra 5.3 extraída de la escultura “Gades, la danza 2001”.

El microanálisis efectuado sobre la muestra 5.4 corroboró la composición cuaternaria de la aleación, como se puede ver en los espectros de la Figura V.2.1.5.2.4. El Espectro 1 está caracterizado por líneas características de cobre (Cu), zinc (Zn) y estaño (Sn), acompañadas por las líneas espectrales de cloro (Cl), azufre (S) y oxígeno (O), lo que sugiere la presencia de cuprita (Cu_2O), brochantita ($\text{Cu}(\text{OH})_6\text{SO}_4$), minerales del grupo de la atacamita ($\text{Cu}(\text{OH})_3\text{Cl}$) y, probablemente, de malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$). Las líneas espectrales características de calcio (Ca), magnesio (Mg) y silicio (Si) sugieren la presencia de minerales arcillosos y carbonato cálcico.

Las líneas espectrales de calcio y oxígeno son más intensas en el Espectro 2, lo que sugiere que el cristal donde fue adquirido el espectro probablemente esté compuesto de carbonato cálcico (CaCO_3). En este espectro también se aprecian las líneas características de cobre y zinc.

Por su parte, el Espectro 3 se caracteriza por la gran intensidad de las líneas espectrales del plomo (Pb) respecto a las líneas características del cobre y del zinc. Junto a estas líneas aparecen las líneas espectrales del oxígeno, lo que sugiere que el mineral mayoritario del cristal donde fue adquirido este espectro sea de tipo óxido, probablemente litargirio (PbO).

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
V.2. Estudio de la colección escultórica de la UPV

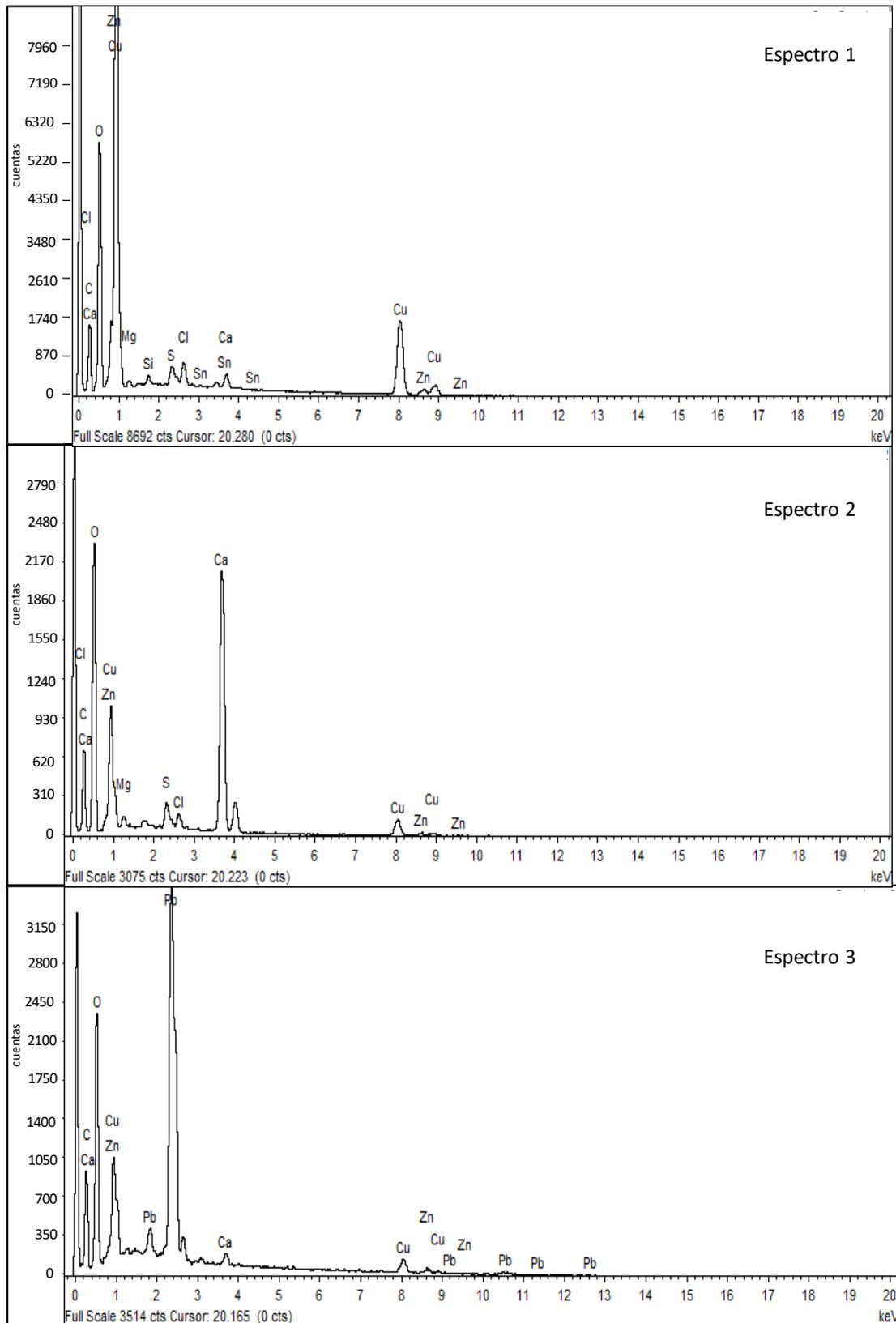


Figura V.2.1.5.2.4. Espectros de EDX adquiridos en los lugares marcados en la Figura V.2.1.5.1.8, correspondiente a la muestra 5.4 extraída de la escultura “Gades, la danza 2001”.

V.2.1.5.3. Composición mineralógica

La identificación de los productos de corrosión de cobre (Cu) y plomo (Pb) mediante la espectroscopia de infrarrojos es complicada debido a la presencia predominante de calcita (CaCO_3) y minerales arcillosos cuyas bandas de absorción enmascaran las bandas diagnóstico de los productos de corrosión metálicos. Un ejemplo representativo lo encontramos en la Figura V.2.1.5.3.1, donde está representado el espectro de absorción IR de la muestra 5.1, siendo los espectros de las muestras 5.2, 5.3 y 5.4 muy similares.

El sulfato de cobre identificado mediante FESEM/EDX debería presentar las bandas diagnóstico a las longitudes de onda de 1120 y 1080 cm^{-1} , correspondientes a la vibración de tensión asimétrica (ν_3) del grupo sulfato, y de 980 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión simétrica (ν_4) [Jouen *et al.*, 2000]. Sin embargo, se puede apreciar la presencia de una banda intensa a 1002 cm^{-1} con un hombro a 1120 cm^{-1} correspondiente a la frecuencia de vibración de tensión del grupo Si-O presente en el cuarzo (SiO_2) y en los minerales arcillosos [Van der Marel y Beutelspracher, 1976].

Las bandas más intensas del espectro son características de la absorción de la calcita (CaCO_3). La banda que aparece a la frecuencia de 1390 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión asimétrica ν_3 del grupo carbonato y la banda aguda que aparece a 872 cm^{-1} es característica de la vibración de flexión asimétrica del grupo carbonato ν_2 . Además, a 711 cm^{-1} se puede observar una tercera banda asignable a la vibración de flexión simétrica del grupo carbonato ν_4 . También se puede identificar la presencia de oxalato monohidratado de calcio o whewellita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), a partir de la banda de vibración de tensión a 1640 cm^{-1} , la vibración de flexión a 780 cm^{-1} y la vibración de tensión del grupo O-H a 3330 cm^{-1} [Van der Marel y Beutelspracher, 1976]. La presencia de calcita (CaCO_3), whewellita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y minerales arcillosos es consistente con los resultados obtenidos mediante el análisis por FESEM/EDX por la presencia de líneas de emisión características del calcio (Ca), silicio (Si), aluminio (Al) y magnesio (Mg).

Las bandas de absorción IR que aparecen a bajo número de onda (entre 500 y 650 cm^{-1}) pueden asignarse a la vibración de tensión del enlace Cu-O de la cuprita

(Cu₂O), tenorita (CuO) o brochantita (Cu₄(OH)₆SO₄) [Schmidt y Luz, 1993; Frost, 2003; Bouchard y Smith, 2003].

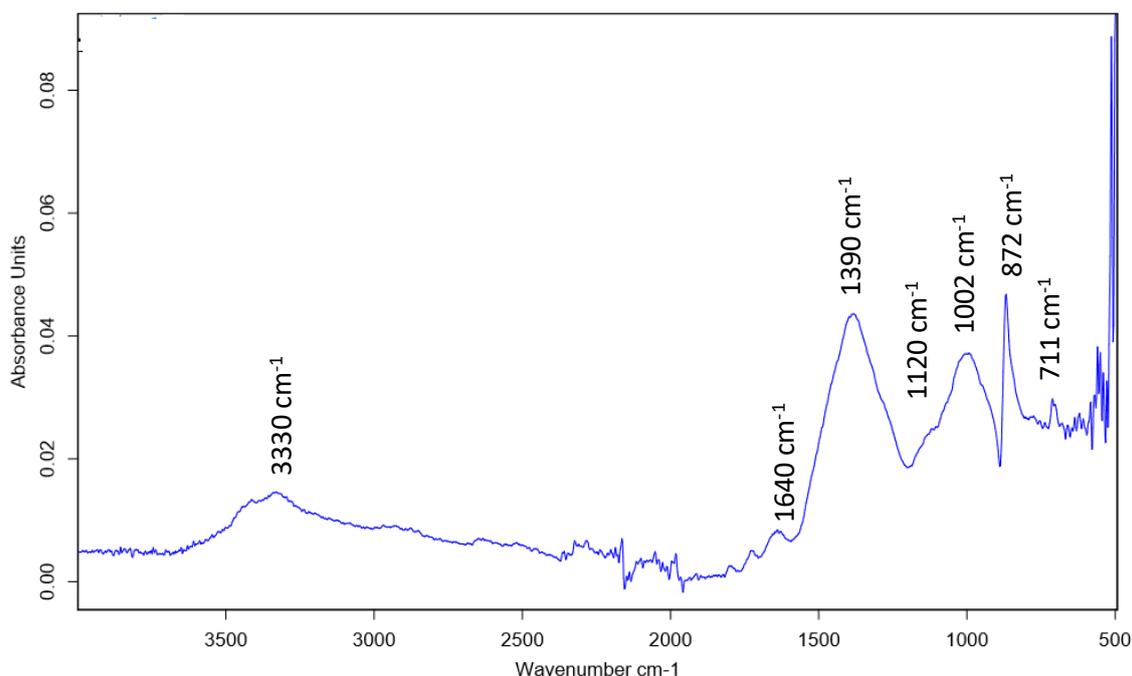


Figura V.2.1.5.3.1. Espectro de absorción IR de la muestra 5.1 procedente de la escultura “Gades, la danza 2001”. Está señalado el número de onda al cual aparecen las bandas más destacadas.

V.2.1.6. Estudio de la escultura “Otoño”

V.2.1.6.1. Micromorfología

La muestra 6.2, tomada del elemento de bronce de la escultura “Otoño”, consiste en varios microfragmentos (aproximadamente 500 μm de diámetro equivalente) que presentan cristales de tonalidad verde azulado y marrón en su superficie, como se observa en la fotografía adquirida mediante microscopía óptica (Figura V.2.1.6.1.1).

El análisis mediante FESEM de la superficie de la muestra revela la presencia de una red de microfisuras entrecruzadas, de una anchura aproximada de 0,50 μm , asociadas a procesos de corrosión que han generado tensiones micromecánicas con la consiguiente disrupción de la aleación a escala microscópica, tal y como puede observarse en la Figura V.2.1.6.1.2. En algunas zonas se identificaron microcristales de hábito tabular sobre la superficie de bronce, como se puede observar en la Figura

V.2.1.6.1.3, correspondiente a una imagen adquirida mediante FESEM en otra zona de la muestra.

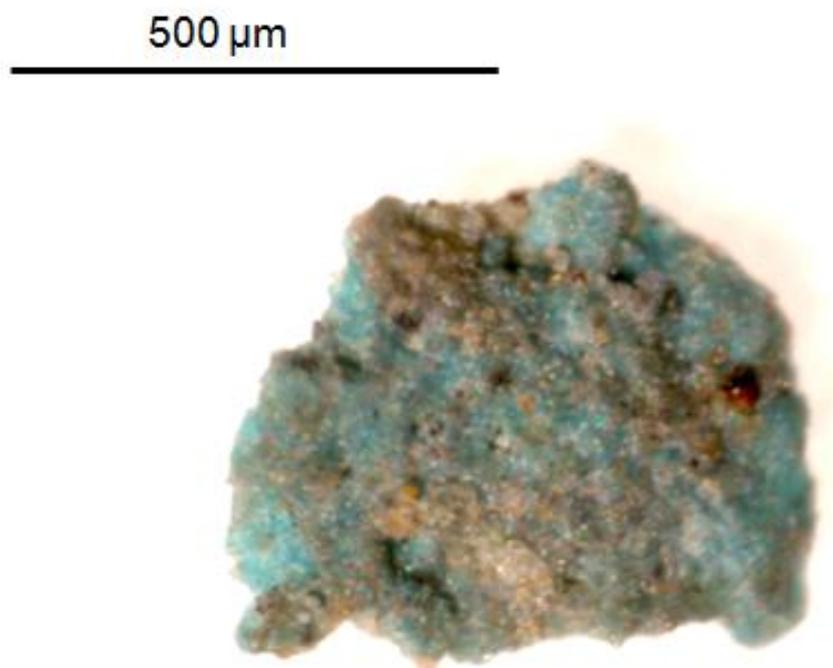


Figura V.2.1.6.1.1 Microfotografía obtenida con luz especular reflejada de la muestra de la escultura “Otoño”.

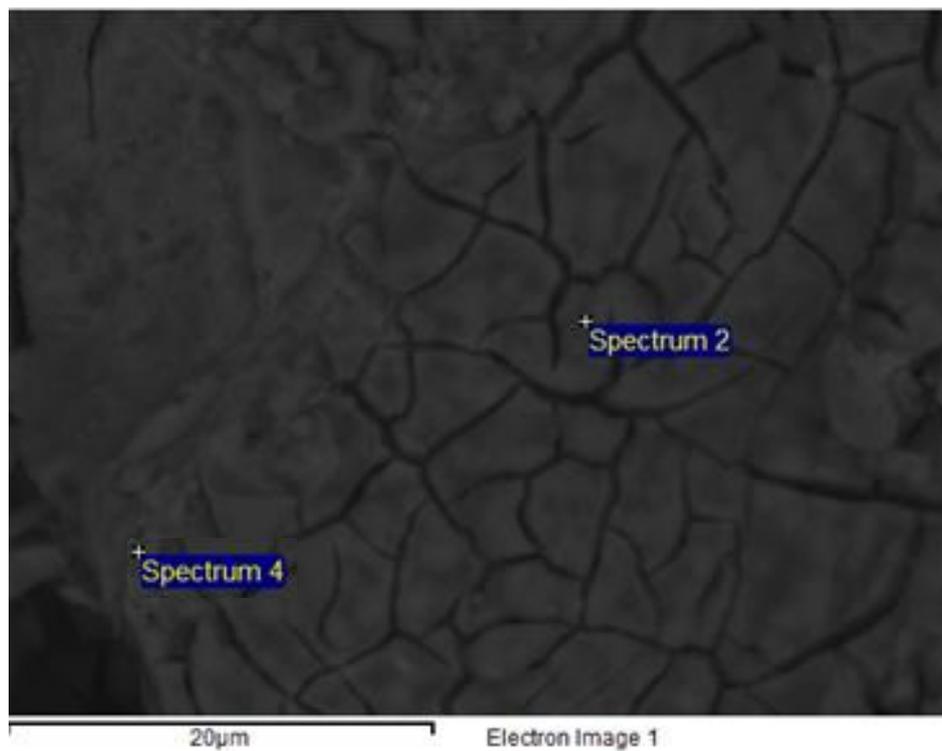


Figura V.2.1.6.1.2. Imagen de electrones retrodispersados de una muestra procedente de la escultura “Otoño” (2630x). En la imagen se indican los puntos de adquisición de los espectros de rayos-X. En la imagen se indican los puntos de adquisición de los espectros de rayos-X.

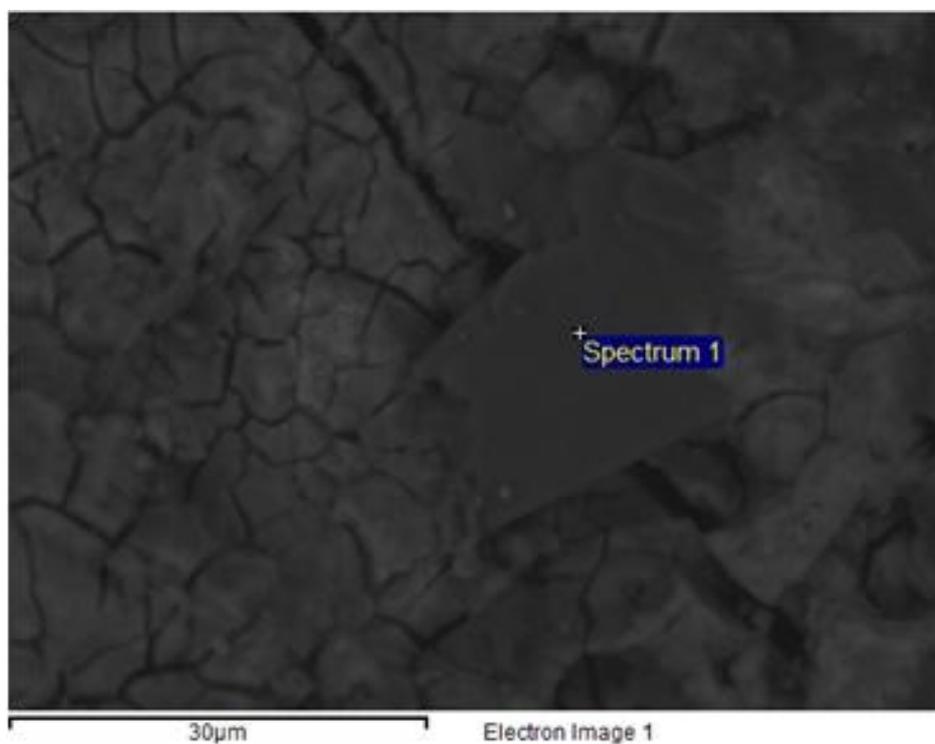


Figura V.2.1.6.1.3. Imagen de electrones retrodispersados de la muestra 6.2 procedente de la escultura “Otoño” (1690x), donde se indica el punto de realización del análisis elemental.

V.2.1.6.2. Composición elemental

Los espectros de EDX obtenidos puntualmente de la superficie permiten la identificación de cobre (Cu), plomo (Pb) y zinc (Zn) a partir de sus líneas espectrales características, hecho que evidencia una aleación de tipo bronce, a pesar de no identificarse el estaño (Sn). El Espectro 2 (Figura V.2.1.6.2.1) corresponde a una región donde predomina el cobre, mientras que el espectro 4 ha sido adquirido en un cristal mayoritariamente constituido por plomo y zinc. Las líneas espectrales de estos metales están acompañadas por las líneas características del cloro (Cl), azufre (S) y oxígeno (O), lo que significa que, posiblemente, haya productos de corrosión de tipo cloruro (cotunnita, PbCl_2), hidroxicloruro (atacamita, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$; laurionita, $(\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl})$), sulfato (brochantita, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$; anglesita, PbSO_4) y/u óxido (cuprita, Cu_2O ; tenorita, CuO litargirio, PbO).

Las líneas espectrales de emisión características del calcio, magnesio, azufre y silicio (Ca, Mg, S y Si) indican la posible presencia de carbonato cálcico asociado a calcita (CaCO_3), de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y de minerales arcillosos.

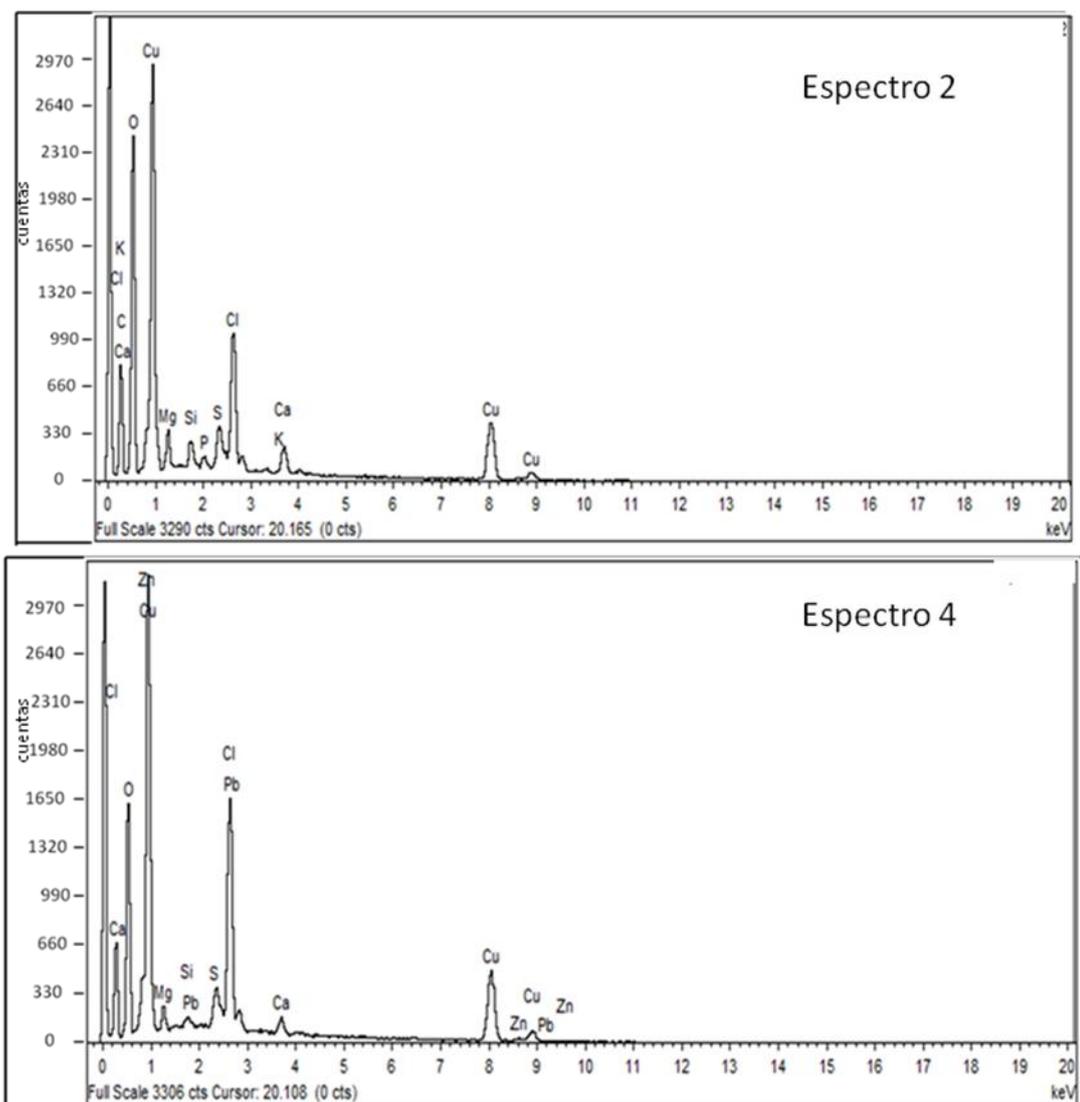


Figura V.2.1.6.2.1. Espectros de EDX obtenidos con los análisis puntuales efectuados en la muestra 6.2 correspondiente a la escultura “Otoño”.

El espectro de rayos-X obtenido sobre el microcristal de hábito tabular de la Figura V.2.1.6.1.3 está dominado por las líneas espectrales del azufre (S), del calcio (Ca) y del oxígeno (O), lo que sugiere una composición de tipo yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que se corrobora por la relación atómica de 0,87 entre calcio y azufre (Figura V.2.1.6.2.2).

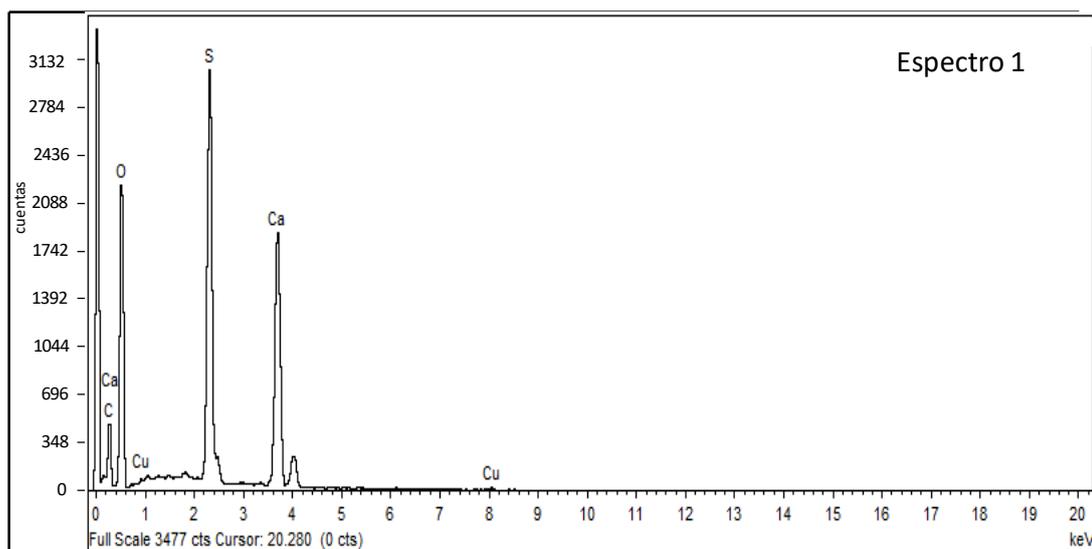


Figura V.2.1.6.2.2. Espectro de EDX medido puntualmente en el depósito cristalino de la Figura IV.2.1.6.1.3.

V.2.1.6.3. Composición mineralógica

La presencia de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se corrobora mediante la asignación de las bandas a 3320 cm^{-1} y 1612 cm^{-1} que aparecen en el espectro de absorción IR (Figura V.2.1.6.3.1) a la vibración de tensión del grupo OH y a la vibración de tensión del grupo SO_4 , respectivamente [Van der Marel y Beutelspracher, 1976]. Al número de onda de 976 cm^{-1} aparece una banda que podría corresponder a la vibración de deformación del grupo hidroxilo de la atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) [Frost *et al.*, 2002]. Finalmente, las bandas que aparecen a números de onda comprendidos entre 500 y 650 cm^{-1} podrían corresponderse con las vibraciones de tensión del grupo Cu–O de la atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), de la cuprita (Cu_2O) y de la tenorita (CuO). De ellas, las bandas que aparecen a 525 y 539 cm^{-1} podrían asignarse a la tenorita (CuO) mientras que las bandas presentes a 563 y 598 cm^{-1} podrían corresponder a la cuprita (Cu_2O) [Bouchard y Smith, 2003; Frost, 2003].

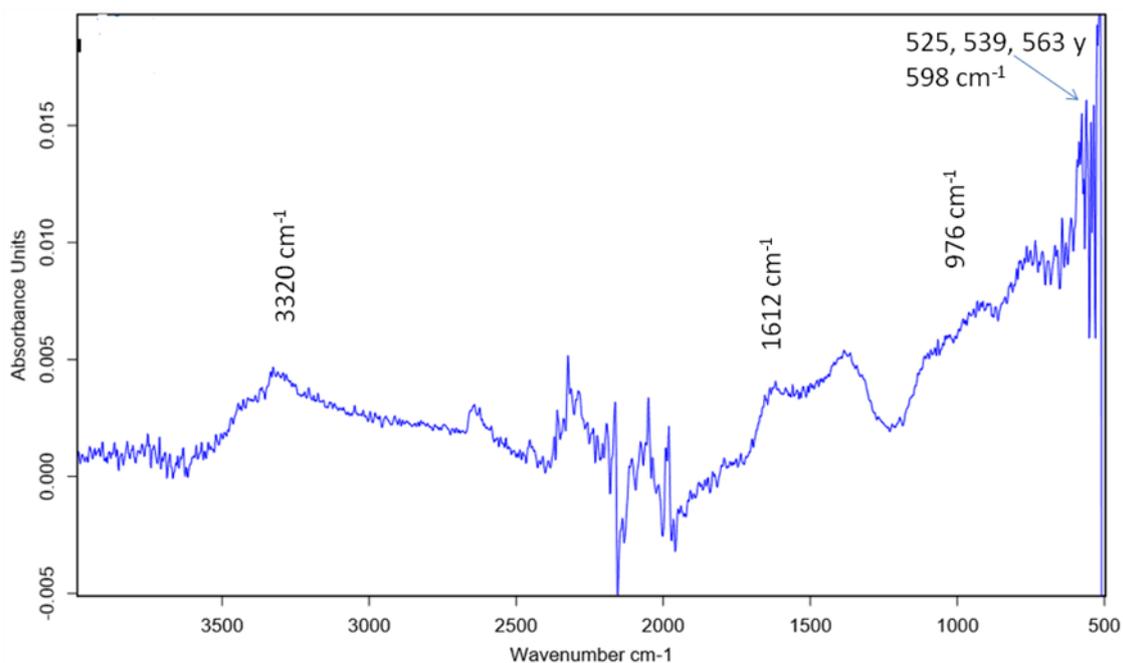


Figura V.2.1.6.3.1. Espectro de absorción IR de la muestra 6.2 de la escultura “Otoño”.

V.2.1.7. Escultura “Unidad yunta”

V.2.1.7.1 Micromorfología

En la Figura 2.1.7.1.1 se puede ver una microfotografía de la muestra 7.1. Se puede observar un fragmento de tono grisáceo de 800 μm de longitud con presencia de microcristales de color negro de talla muy fina. La Figura 2.1.7.1.2 corresponde a una imagen obtenida mediante FESEM de su superficie, pudiéndose apreciar una morfología microgranulada bastante irregular.

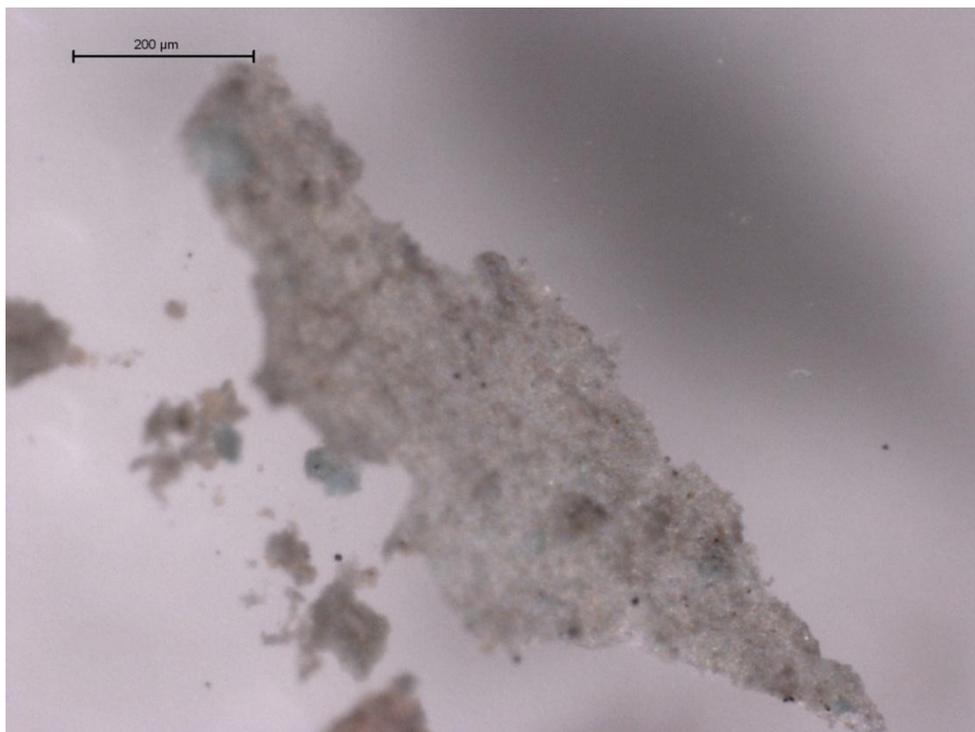


Figura V.2.1.7.1.1. Microfotografía obtenida con luz especular reflejada de la muestra 7.1 extraída de la capa de corrosión de la escultura “Unidad yunta” (80x).

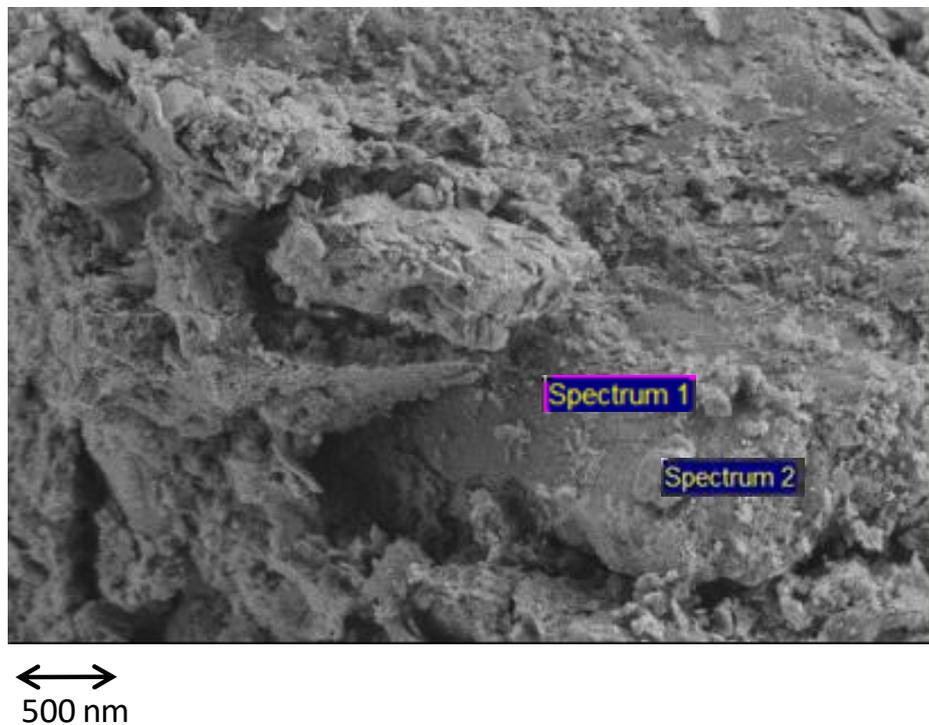


Figura V.2.1.7.1.2. Imagen de electrones retrodispersados de la muestra 7.1 procedente de la escultura “Unidad yunta” (15000x). En la imagen se indican los puntos de adquisición de los espectros de rayos-X.

La Figura V.2.1.7.1.3 corresponde a la muestra 7.2 extraída de la capa de corrosión de la escultura “Unidad yunta” de Pablo Serrano examinada al microscopio óptico. El microfragmento presenta tonalidad marrón oscura y brillo metálico y tiene un diámetro equivalente aproximado de 500 μm .

La Figura V.2.1.7.1.4 corresponde a una imagen obtenida mediante FESEM de la superficie de la muestra. Puede apreciarse un agregado de 1 μm de diámetro aproximado en un área del microfragmento formada por cristales o fases minerales laminares que presentan cierto grado de descamación.

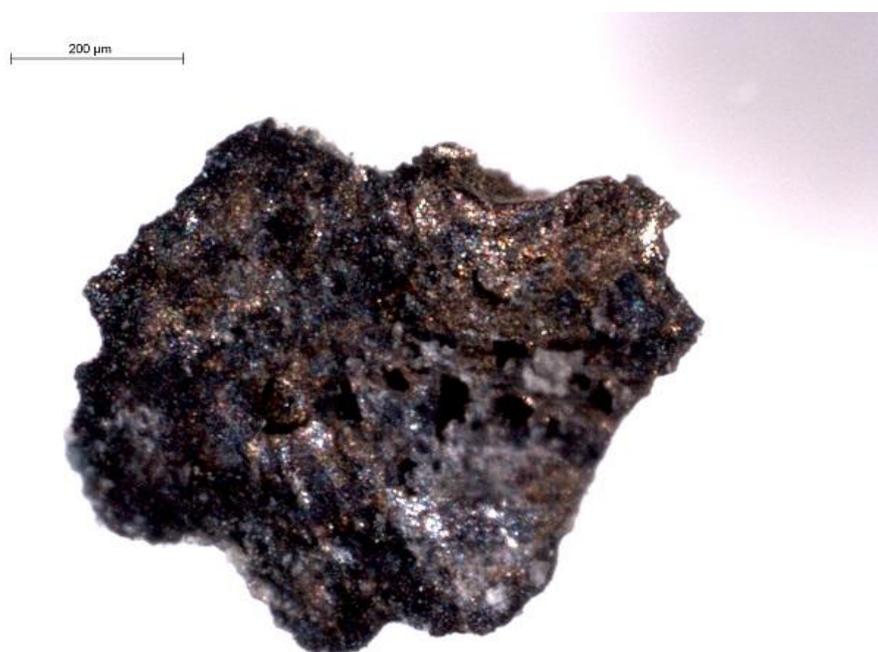


Figura V.2.1.7.1.3. Microfotografía obtenida con luz especular reflejada de la muestra 7.2 extraída de la capa de corrosión de la escultura “Unidad yunta” (80x).

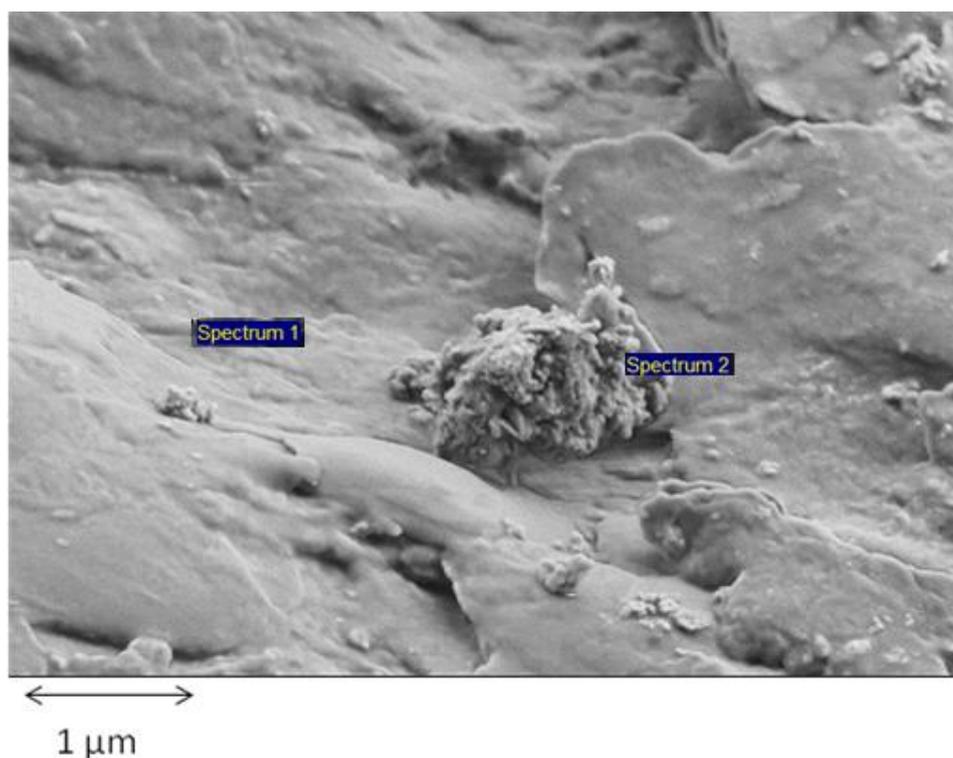


Figura 2.1.7.1.4. Imagen de electrones secundarios de la muestra 7.2 procedente de la escultura “Unidad yunta” (15000x). En la imagen se indican los puntos de adquisición de los espectros de rayos-X.

V.2.1.7.2. Composición elemental

El microanálisis de rayos-X llevado a cabo sobre la muestra 7.1 permitió la identificación de cobre (Cu), estaño (Sn), plomo (Pb) y zinc (Zn), a partir de las líneas de emisión características de estos metales, lo que sugiere que se trata de una aleación de tipo bronce cuaternario fucustanciplo, siendo cobre y plomo los metales mayoritarios (Figura V.2.1.7.2.1, espectro 1). A su vez, las líneas espectrales de estos metales están acompañadas por las líneas de emisión características de cloro (Cl) y oxígeno (O), por lo que se infiere que se encuentran formando parte de productos de corrosión de tipo laurionita ($\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$), cotunnita (PbCl_2), atacamita ($\text{Cu}(\text{OH})_3\text{Cl}$), cuprita (Cu_2O), tenorita (CuO) y/o litargirio (PbO) y probablemente malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), cerusita (PbCO_3) e hidrocerusita ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$).

La muestra 7.1 se caracteriza, además, por la presencia de calcio (Ca), magnesio (Mg), silicio (Si), hierro (Fe), aluminio (Al) y azufre (S), como se puede observar en el espectro 2 de la Figura V.2.1.7.2.1, lo cual indica la presencia de compuestos arcillosos, de carbonato cálcico (CaCO_3) o de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

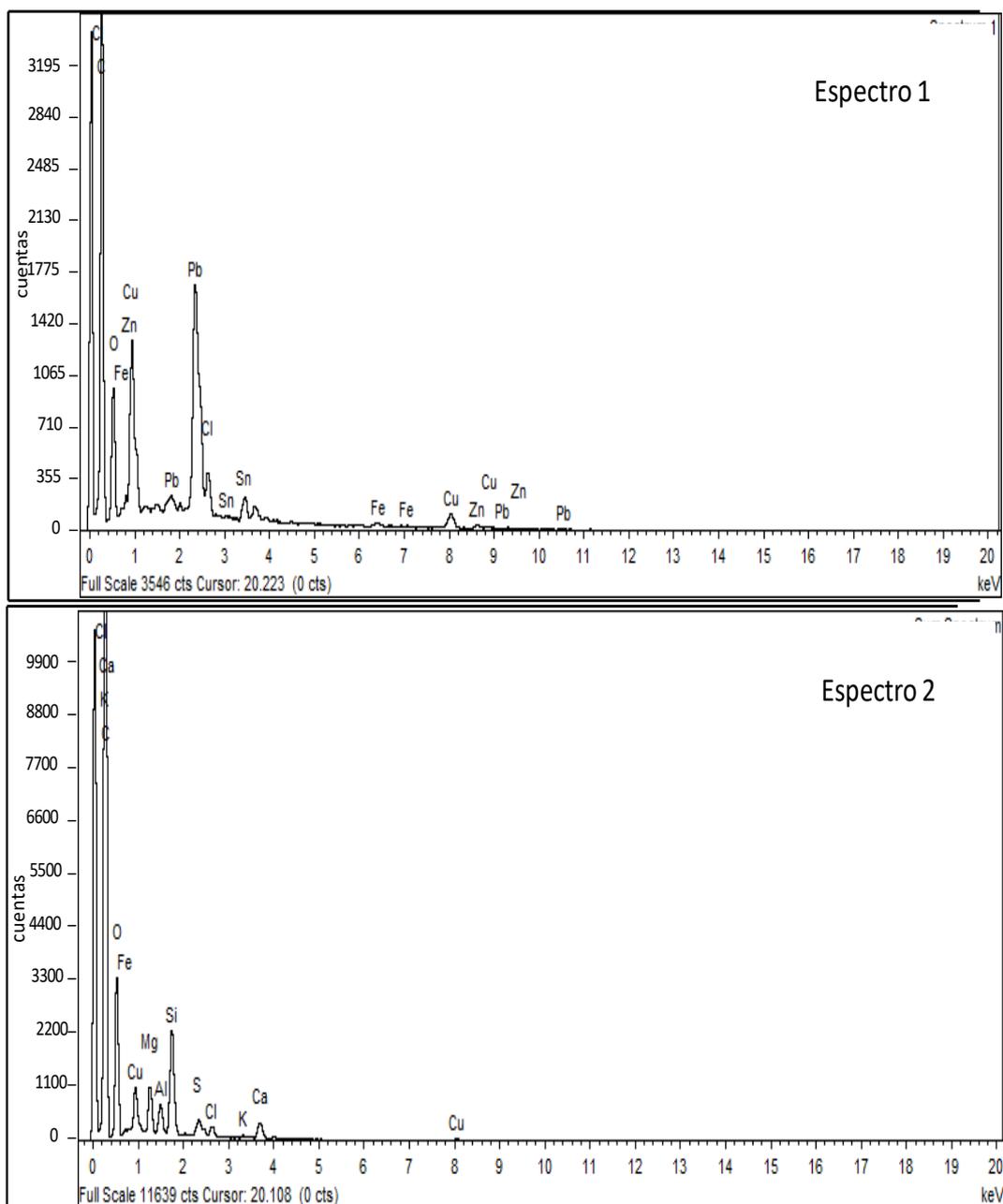


Figura V.2.1.7.2.1. Espectros de energías de rayos-X adquiridos en los lugares marcados en la Figura V.2.1.2.1.2, correspondientes a la muestra 7.1 extraída de la escultura “Unidad yunta”.

El microanálisis de rayos-X llevado a cabo en la zona homogénea de la muestra 7.2 también puso de manifiesto que la aleación es un bronce cuaternario al detectarse las líneas de emisión características de cobre, plomo, estaño y zinc (Cu, Pb, Sn y Zn) (Figura V.2.1.7.2.2, Espectro 1). Las líneas de emisión del cobre (Cu) están acompañadas por líneas de emisión características de oxígeno (O) y cloro (Cl), lo que

sugiere la presencia de compuestos de corrosión de cobre de tipo trihidroxicloruro ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) y óxido (CuO y/o Cu_2O) (Figura V.2.1.7.2.2), Espectro 1).

El análisis puntual realizado mediante FESEM/EDX sobre el microagregado (Espectro 2) reveló que está compuesto mayoritariamente de plomo (Pb). En este caso, las líneas de emisión del plomo están acompañadas de las líneas de emisión características de cloro (Cl) y oxígeno (O), lo que sugiere que el plomo se encuentra formando parte de compuestos de corrosión del tipo laurionita ($\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$), cotunnita (PbCl_2) y/o litargirio (PbO), y probablemente también de tipo cerusita (PbCO_3) e hidrocerusita ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$). Este tipo de microagregados de plomo (Pb) es típico de los bronce con alto contenido de plomo [Quaranta *et al.*, 2014].

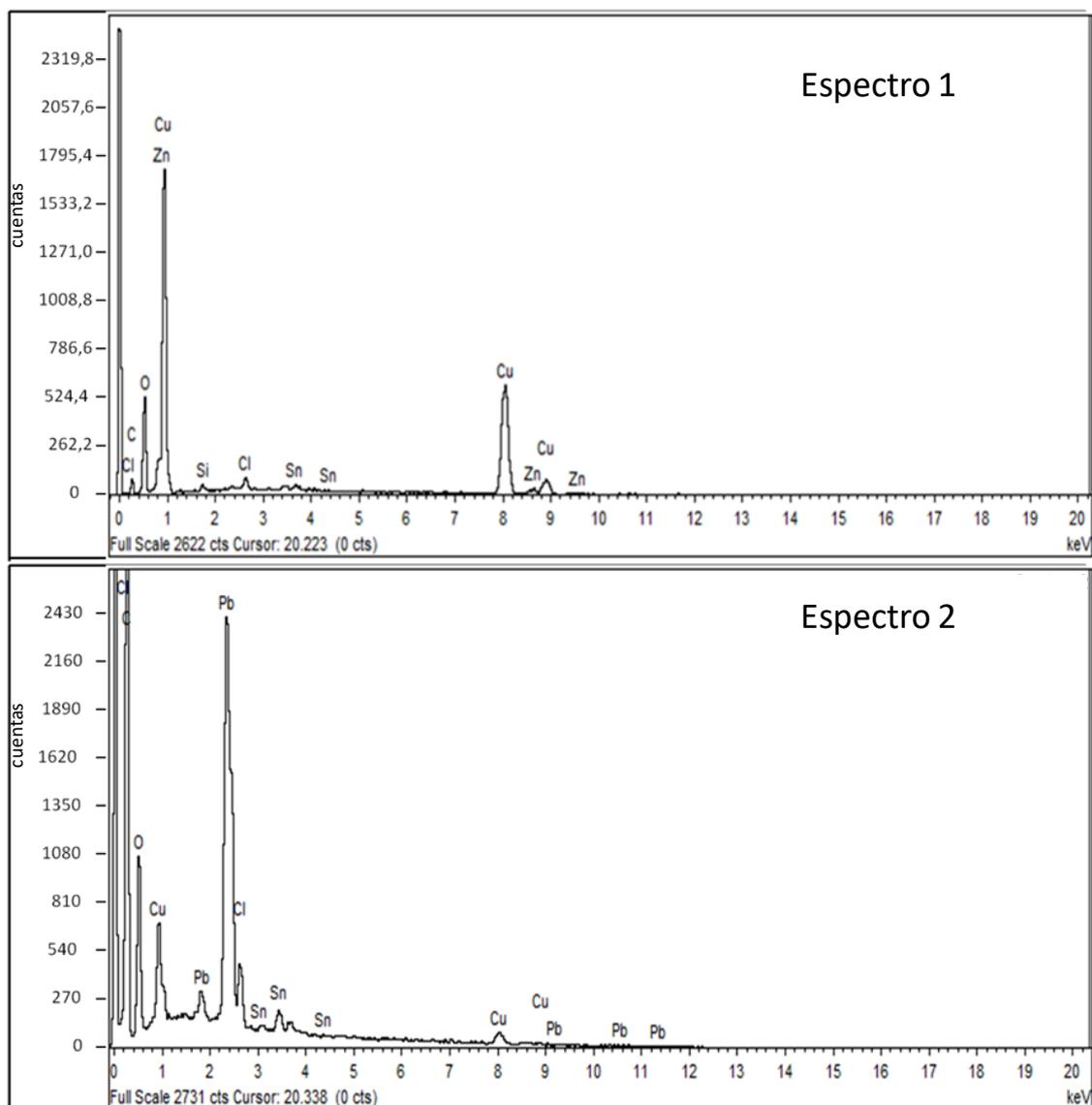


Figura V.2.1.7.2.2. Espectros de energías de rayos-X adquiridos en los lugares marcados en la Figura V.2.1.2.1.4, correspondientes a la muestra 7.2 extraída de la escultura “Unidad yunta”.

V.2.1.7.3. Composición mineralógica

El análisis mineralógico llevado a cabo mediante espectroscopia FTIR (Figura V.2.1.7.3.1) en la muestra 7.2 permite la identificación de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a partir de la banda de vibración correspondiente a la tensión del grupo O-H a 3332 cm^{-1} , la vibración de tensión ν_3 del grupo sulfato a 1622 cm^{-1} y la vibración de flexión ν_4 del grupo sulfato a 669 cm^{-1} y de minerales arcillosos a través de las bandas a 1018 y 917 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de tensión del grupo silicato [Van der Marel y Beutelspracher, 1976].

A partir del espectro de absorción IR adquirido también se identifica la presencia de materia orgánica asociada a un producto aplicado a la escultura con fines conservativos. Se trata de una cera microcristalina, caracterizada por bandas de absorción agudas a 2957 y 2950 cm^{-1} correspondientes a la vibración de tensión asimétrica de los grupos metileno y metilo (CH_2 y CH_3) y de la vibración de tensión simétrica del grupo metileno a 2849 cm^{-1} ; bandas a 1473 y 1462 cm^{-1} , correspondientes a la vibración de flexión de los grupos CH_2 y CH_3 (flexión asimétrica) y a 1379 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de flexión del grupo del grupo CH_3 ; y bandas correspondientes a la vibración de torsión de los grupos CH_2 características de estas ceras a 736 , 718 y 636 cm^{-1} [Coates, 2000]. Los dobletes a $736/718$ y $1473/1462\text{ cm}^{-1}$ son indicativos de la estructura cristalina de la cera [Derrick, Stullick y Landry, 1999].

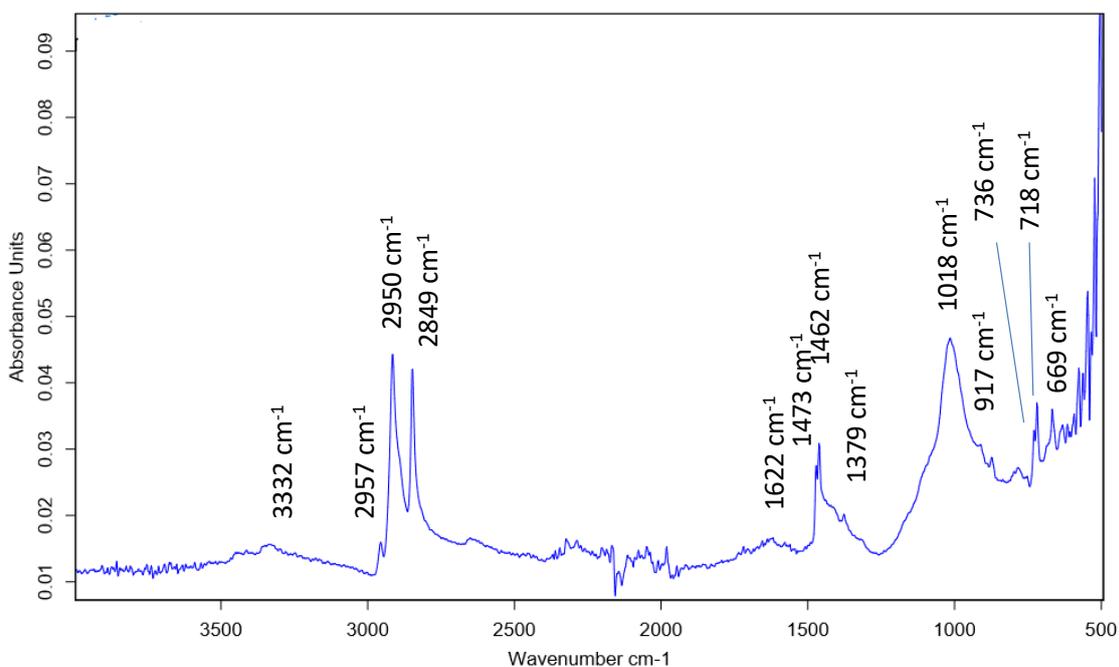


Figura V.2.1.7.3.1. Espectro de absorción IR de la muestra 7.2 procedente de la escultura “Unidad yunta”.

El espectro de absorción IR de la muestra 7.1 (Figura V.2.1.7.3.2) es muy similar al anterior pero, en este caso, las bandas asociadas a la cera microcristalina son mucho menos intensas, debido a la mayor alteración sufrida en esta parte de la escultura, más próxima al suelo.

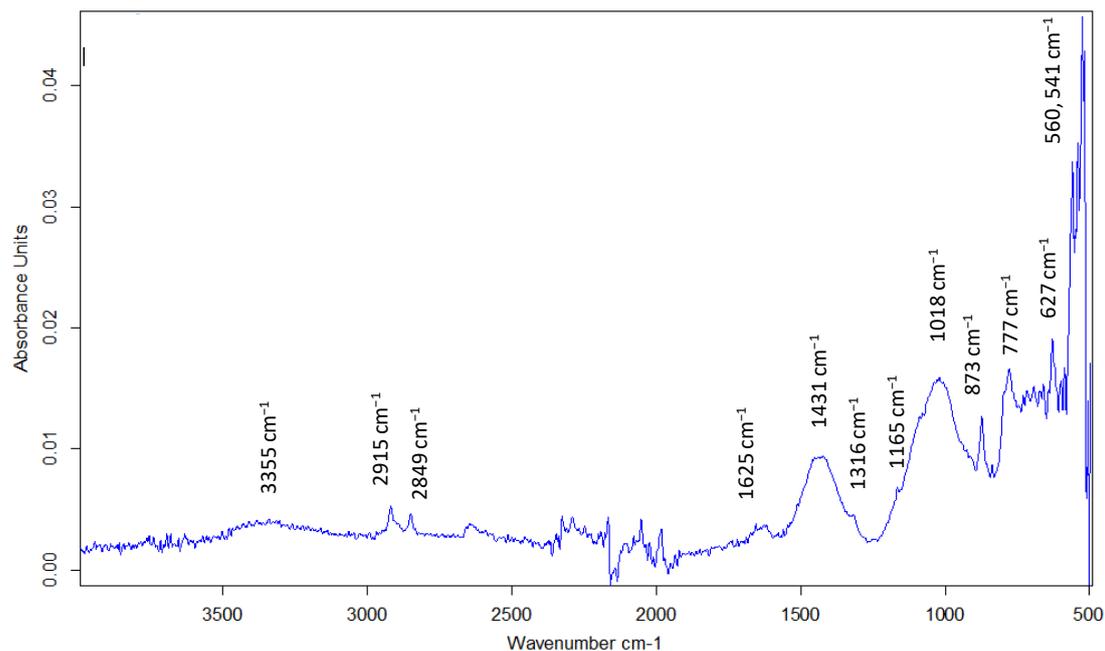


Figura V.2.1.7.3.2. Espectro de absorción IR de la muestra 7.1 procedente de la escultura “Unidad yunta”.

V.2.1.8. Estudio de la escultura “Pascua”

V.2.1.8.1. Micromorfología

La Figura V.2.1.8.1.1 corresponde a una fotografía obtenida mediante microscopía óptica de la muestra 8.1., extraída de la escultura “Pascua”, de Michael Warren. En el centro de la imagen puede observarse un fragmento de 200 μm de longitud aproximada y consistente en un sustrato marrón con brillo metálico cubierto superficialmente por microcristales de tonalidad azulada.

En la Figura V.2.1.8.1.2 se puede observar una imagen obtenida mediante FESEM de la superficie de la misma muestra. Cabe destacar la presencia de fisuras de anchura inferior a 1 μm .



Figura V.2.1.8.1.1. Microfotografía obtenida con luz especular reflejada de la muestra 8.1 extraída de la capa de corrosión de la escultura “Pascua” (80x).

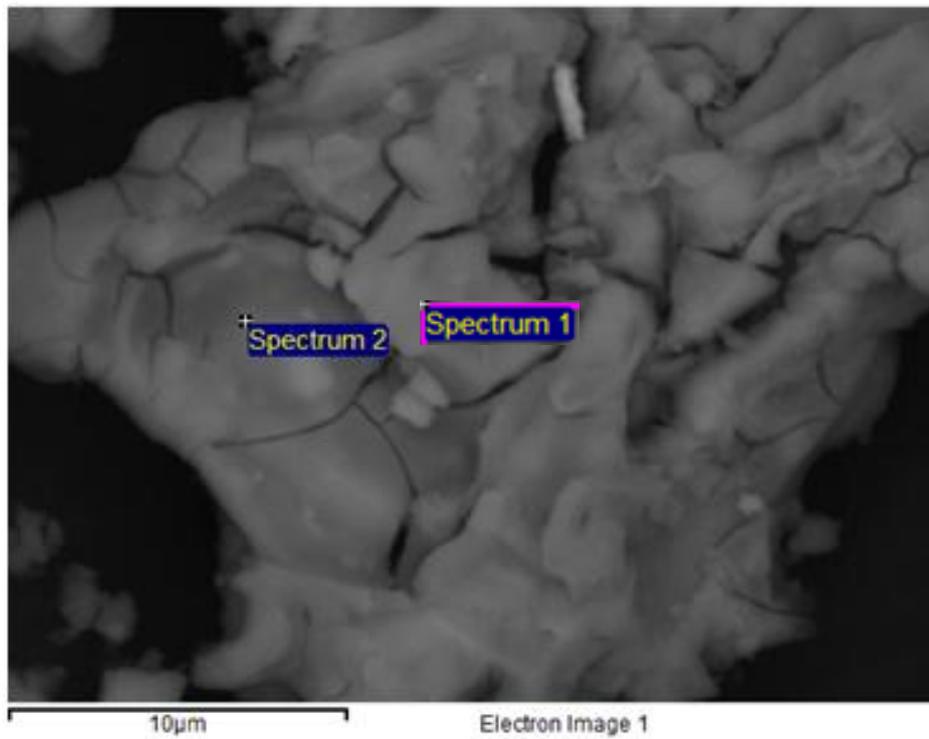


Figura V.2.1.8.1.2. Imagen de electrones retrodispersados correspondiente a un área de la superficie de la muestra 8.1 procedente de la escultura “Pascua” (4500x). En la imagen se indican los puntos de adquisición de los espectros de rayos-X.

La muestra 8.2 está conformada por microfragmentos como los observados en la imagen obtenida mediante microscopía óptica de la Figura V.2.1.8.1.3. Se puede apreciar un fragmento de color marrón con presencia de brillo metálico y dimensión aproximada de $400 \times 150 \mu\text{m}^2$. Sobre su superficie se aprecian microcristales de colores rojos y azules.

En la Figura V.2.1.8.1.4 está representada una imagen topográfica obtenida mediante FESEM de la misma muestra. Como se puede apreciar, la superficie de la muestra es microgranulada con una distribución irregular.

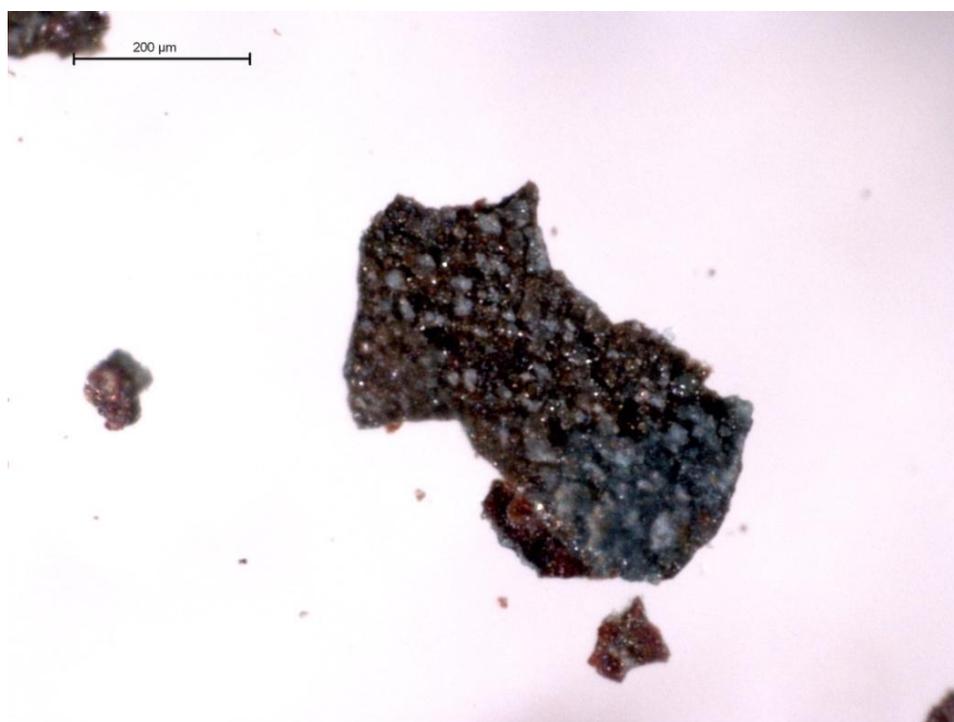


Figura V.2.1.8.1.3. Microfotografía obtenida con luz especular reflejada de la muestra 8.2 extraída de la capa de corrosión de la escultura “Unidad yunta” (80x).

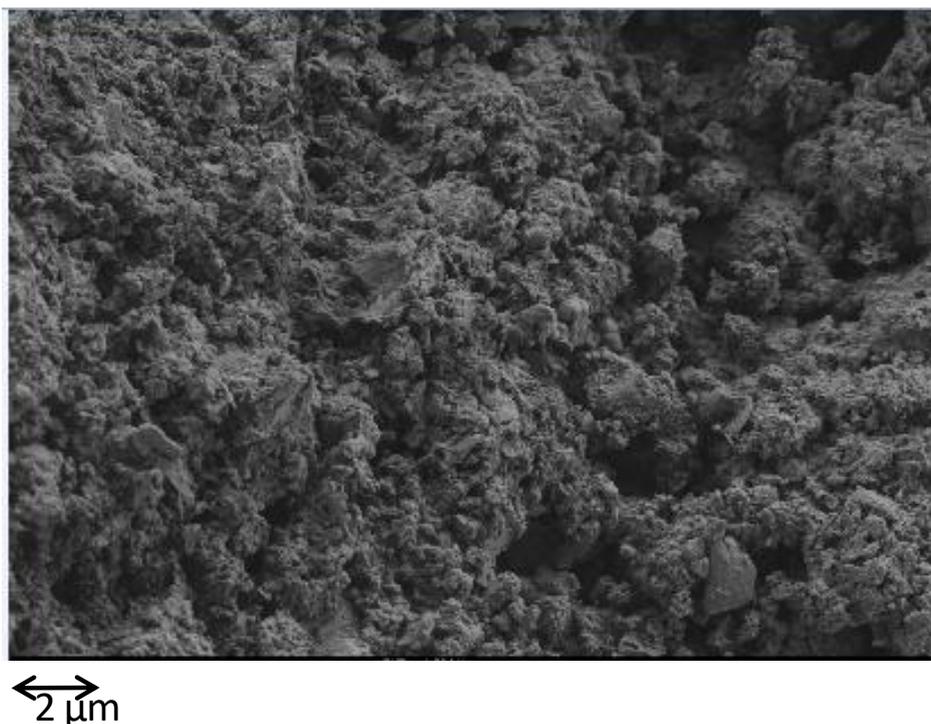


Figura V.2.1.8.1.4. Imagen de electrones retrodispersados correspondiente a un área de la superficie de la muestra 8.2 procedente de la escultura “Pascua” (4260x).

La Figura V.2.1.8.1.5 representa una microfotografía de un fragmento de la muestra 8.3. Se trata de un microfragmento de diámetro aproximado de 200 μm consistente en un sustrato de color marrón cubierto por una capa de textura más o menos lisa de color azulado. Mediante FESEM es posible esclarecer mejor la topografía de la superficie de la muestra. En la Figura V.2.1.8.1.6 se puede observar un cierto grado de descamación en la superficie y la presencia varios microagregados, destacándose uno de 18 μm de diámetro aproximado y aspecto estrellado. Sobre él se adquirió el Espectro 2 mediante EDX.

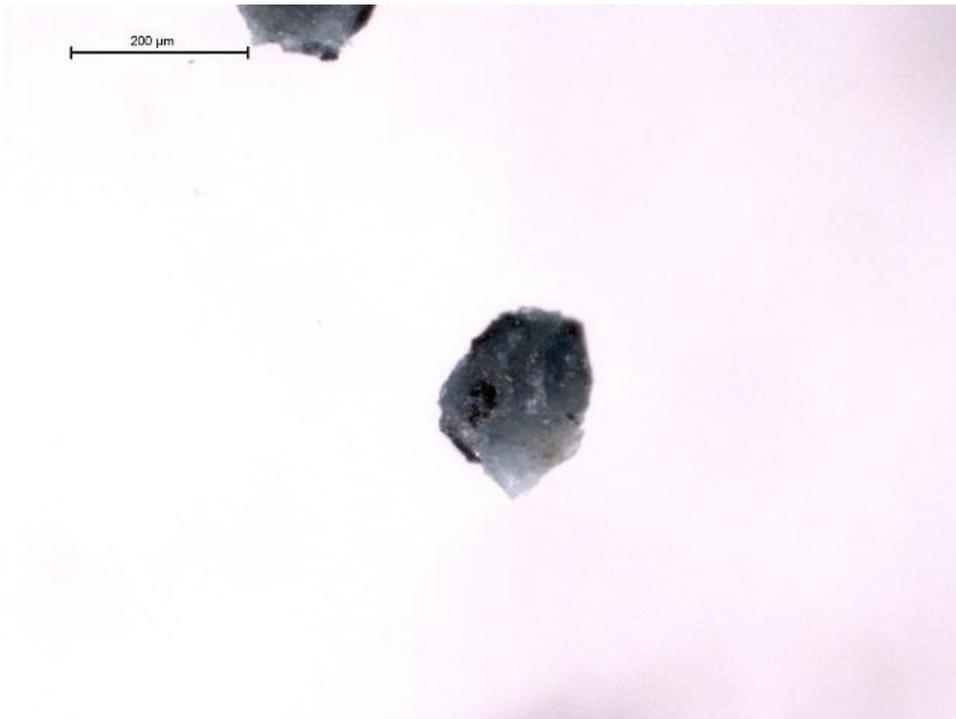


Figura V.2.1.8.1.5. Microfotografía obtenida con luz especular reflejada de la muestra 8.3 extraída de la capa de corrosión de la escultura “Unidad yunta” (80x).

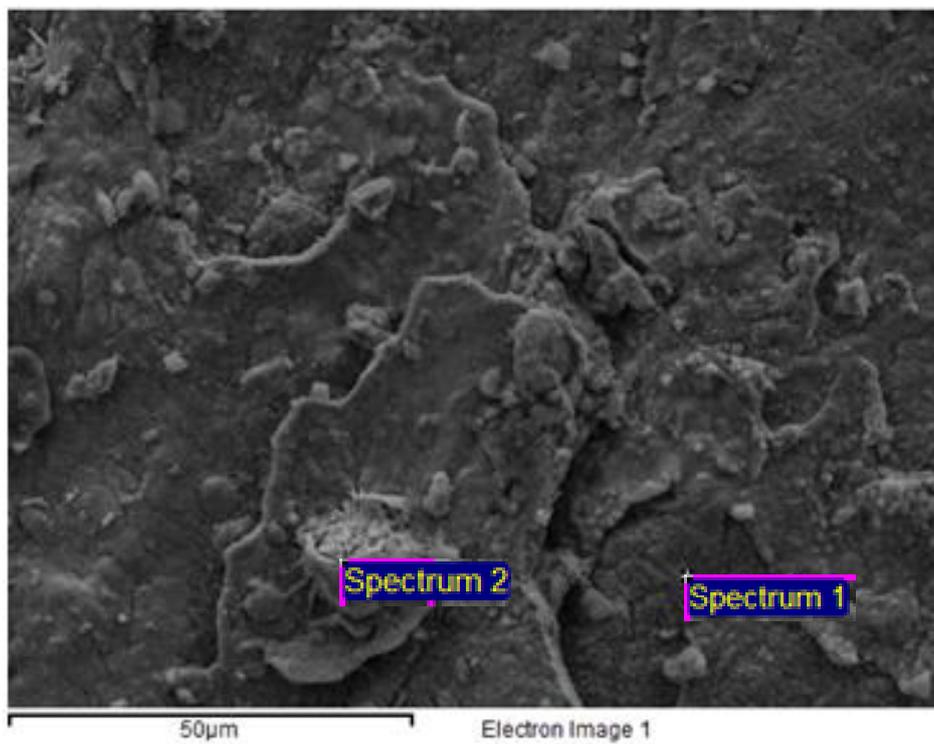


Figura V.2.1.8.1.6. Imagen de electrones retrodispersados correspondiente a un área de la superficie de la muestra 8.3 procedente de la escultura “Pascua”. En la imagen se indican los puntos de adquisición de los espectros de rayos-X.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
V.2. Estudio de la colección escultórica de la UPV

Como se puede observar en la Figura V.2.1.8.1.7, la muestra 8.4 está conformada por microcristales de talla muy fina de tonalidades blancas y negras. En la Figura V.2.1.8.1.8 se puede observar su imagen topográfica, caracterizada por una distribución microgranular, obtenida mediante FESEM.

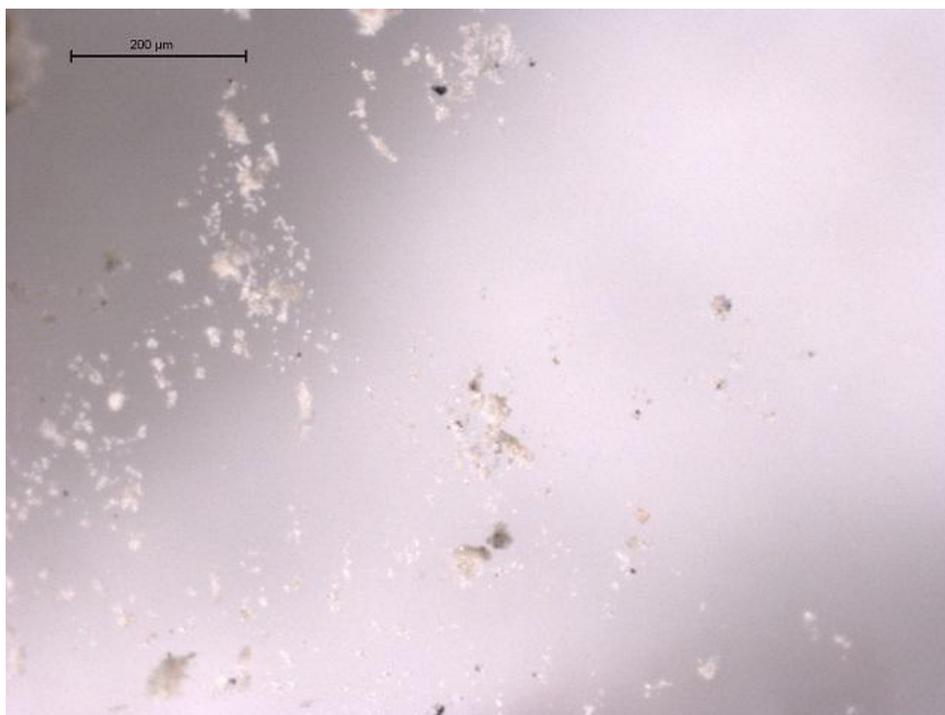


Figura V.2.1.8.1.7. Microfotografía obtenida con luz especular reflejada de la muestra 8.4 extraída de la capa de corrosión de la escultura “Unidad yunta” (80x).

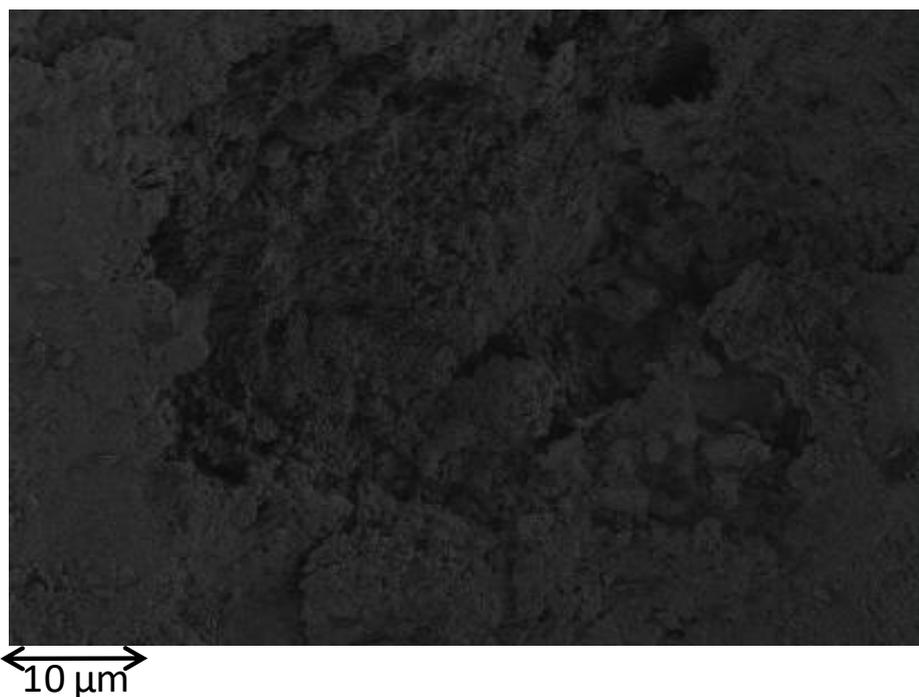


Figura V.2.1.8.1.8. Imagen de electrones retrodispersados correspondiente a un área de la superficie de la muestra 8.4 procedente de la escultura “Pascua” (1510x).

En la Figura V.2.1.8.1.9 se observa el detalle de uno de los microfragmentos que constituyen la muestra 8.5, cubierto superficialmente por microcristales de tonalidad azul verdosa.

El examen morfológico en detalle de esta muestra mediante FESEM pone de relieve la formación de agregados microcristalinos de aspecto globular (flecha) y estrellado (asterisco) sobre el sustrato metálico (Figura V.2.1.8.1.10).

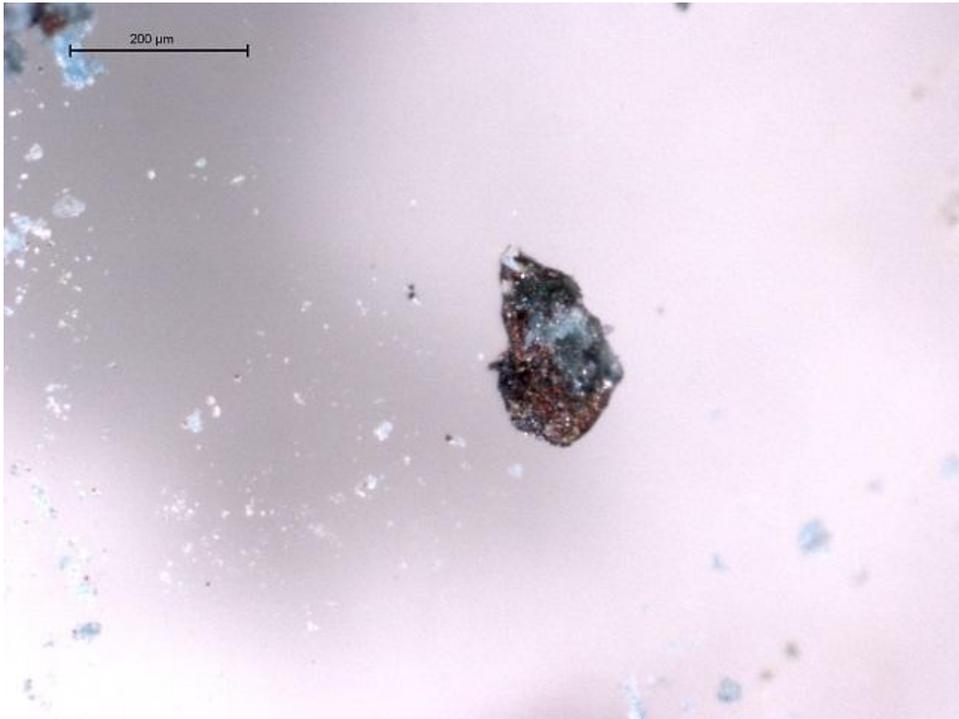


Figura V.2.1.8.1.9. Microfotografía obtenida con luz especular reflejada de la muestra 8.5 extraída de la escultura “Pascua” examinada al microscopio óptico (80x).

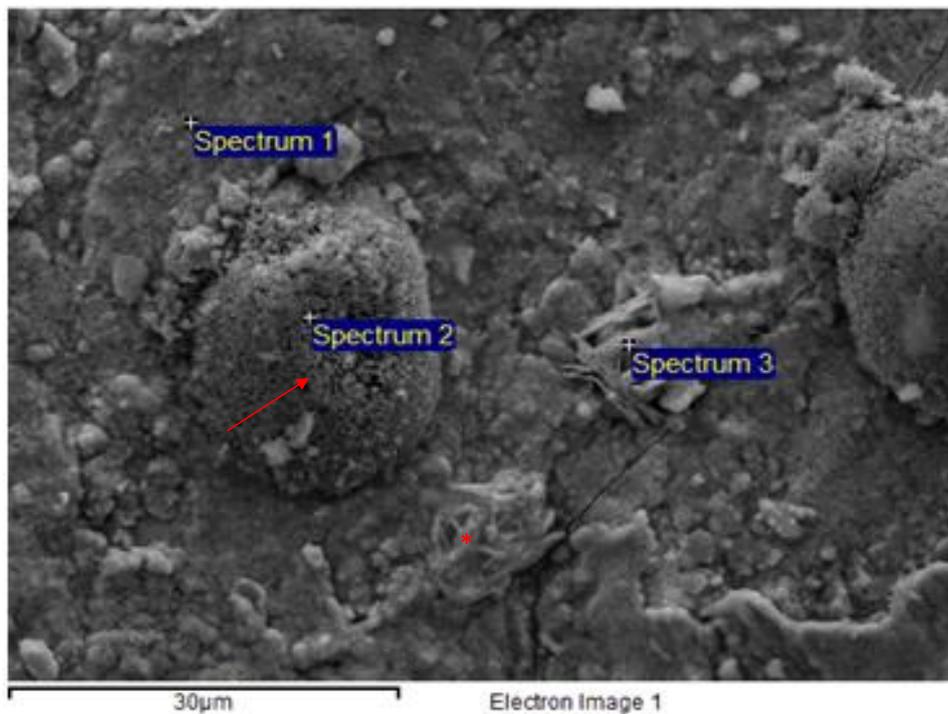


Figura V.2.1.8.1.10. Imagen de electrones retrodispersados correspondiente a un área de la superficie de la muestra 8.5 procedente de la escultura “Pascua”. En la imagen se indican los puntos de adquisición de los espectros de rayos-X.

V.2.1.8.2. Composición elemental

Los espectros de EDX de la muestra 8.1 adquiridos en los puntos señalados en la Figura V.2.1.8.1.2 sugieren la presencia de carbonato cálcico (CaCO_3), minerales arcillosos y yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a partir de las líneas de emisión características del calcio (Ca), silicio (Si), magnesio (Mg) y azufre (S) (Figura V.2.1.8.2.1). Se constata que se trata de una aleación metálica de tipo bronce, mientras que los productos de corrosión de cobre mayoritarios en esta muestra podrían ser de tipo brochantita ($\text{Cu}(\text{OH})_6\text{SO}_4$), trihidroxicloruro ($\text{Cu}(\text{OH})_3\text{Cl}$) y cuprita (Cu_2O), al estar las líneas espectrales de cobre (Cu) asociadas a las de cloro (Cl), azufre y oxígeno (O).

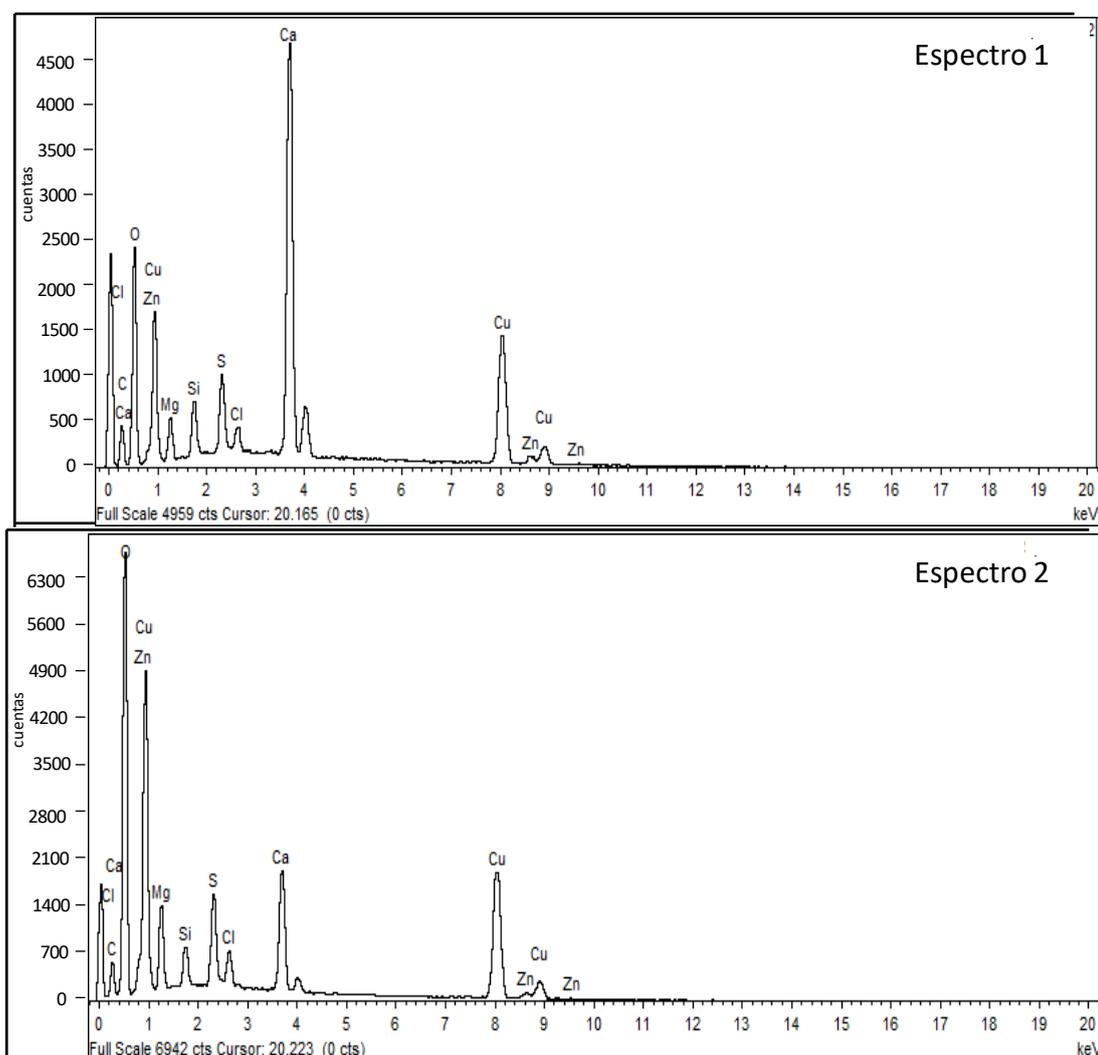


Figura V.2.1.8.2.1. Espectros de EDX adquiridos en los puntos marcados en la Figura V.2.1.8.1.2 de la muestra 8.1 correspondiente a la escultura “Pascua”.

El espectro de EDX adquirido en un área de la superficie de la muestra 8.2 (Figura V.2.1.8.2.2) pone de manifiesto que la aleación es un bronce, ya que las líneas de emisión de cobre (Cu) (más intensas) están acompañadas de las líneas espectrales características de zinc (Zn) y estaño (Sn). El cobre, probablemente, se encuentra formando parte de una mezcla de compuestos de corrosión de tipo trihidroxicloruro ($\text{Cu}(\text{OH})_3\text{Cl}$), óxido (cuprita (Cu_2O) y/o tenorita (CuO)) y tal vez carbonatos (malaquita, $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3$), puesto que la líneas de emisión del cobre se encuentran acompañadas de las líneas espectrales características de oxígeno (O) y cloro (Cl).

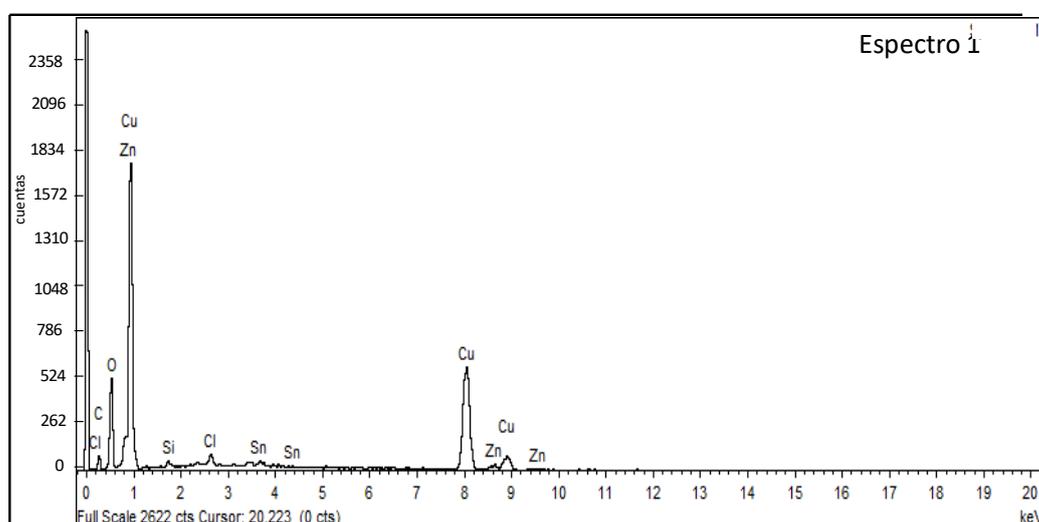


Figura V.2.1.8.2.2. Espectro de EDX adquirido en la muestra 8.2 correspondiente a la escultura "Pascua".

Los espectros de rayos-X de las muestras 8.3 y 8.5 son muy similares, de lo que se infiere que tienen una composición muy similar. En el espectro de rayos-X correspondiente al Espectro 1 de la muestra 8.5 (Figura V.2.1.8.2.3) las líneas características del cobre (Cu) son dominantes y vienen acompañadas por las del cloro (Cl) y oxígeno (O), de lo cual se deduce que la muestra presenta una mezcla de productos de corrosión conformada por cuprita (Cu_2O), atacamita (CuO) minerales del tipo trihidroxicloruro (atacamita o alguno de sus compuestos isomorfos, con fórmula $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) y, probablemente, carbonatos (malaquita, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$).

El Espectro 2 sugiere que el punto donde fue adquirido se corresponde con un depósito de carbonato cálcico (CaCO_3) y yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), como denota la presencia de líneas de emisión de calcio (Ca) en combinación con oxígeno (O) y azufre (S).

Por su parte, el Espectro 3 ha sido adquirido en un punto de la muestra correspondiente a un microagregado y se caracteriza por líneas espectrales del cloro (Cl) y plomo (Pb) que indican la posible composición de laurionita ($\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$) y cotunnita (PbCl_2).

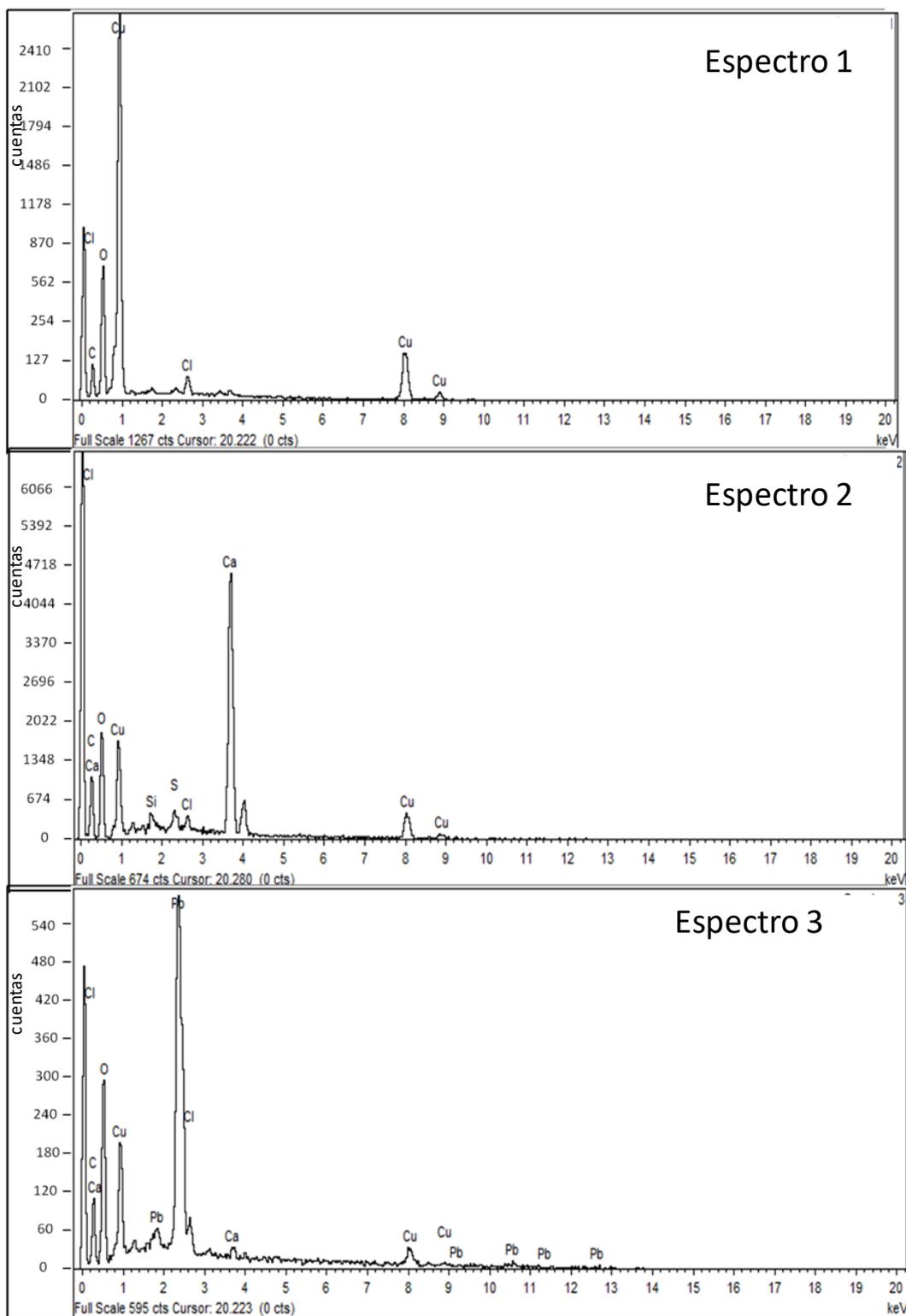


Figura V.2.1.8.2.3. Espectros de EDX adquiridos en los puntos marcados en la Figura V.2.1.8.1.10 de la muestra 8.5 correspondiente a la escultura “Pascua”.

Los mapas de distribución elemental de cobre y plomo (Cu y Pb) obtenidos (Figura V.2.1.8.2.4) ponen de relieve la proporción minoritaria del plomo (Pb) y el

azufre (S) y su distribución heterogénea en zonas muy localizadas, probablemente en forma de agregados de tipo anglesita ($\text{Pb}(\text{OH})_4\text{SO}_4$).

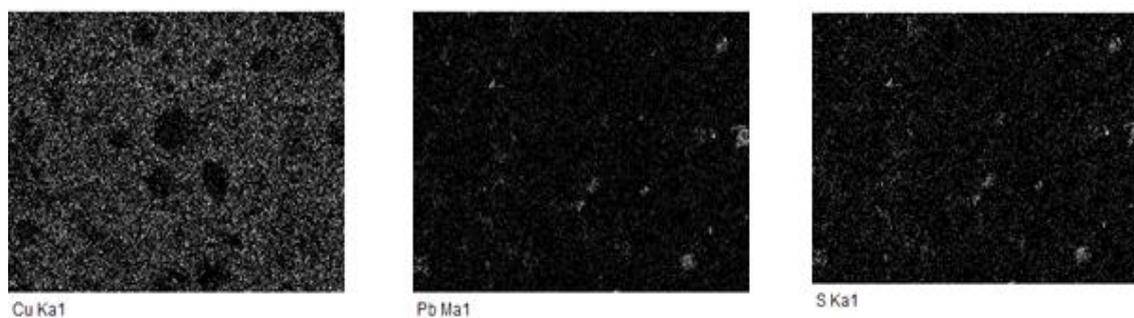


Figura V.2.1.8.2.4. Mapas de distribución elemental de cobre (Cu), plomo (Pb) y azufre (S), respectivamente, obtenidos mediante el análisis de FESEM/EDX para la muestra 8.5 correspondiente a una pátina azul verdosa de la escultura “Pascua”.

El espectro de EDX de la Figura V.2.1.8.2.5 fue adquirido en el área de la Figura V.2.1.8.1.8, correspondiente a la superficie de la muestra 8.4, y pone de manifiesto que el cobre (Cu) es el metal mayoritario de la aleación y que probablemente se encuentra en una mezcla de compuestos de corrosión de tipo cuprita (Cu_2O) y/o tenorita (CuO) y brochantita ($\text{Cu}(\text{OH})_6\text{SO}_4$) ya que las líneas de emisión del cobre se encuentran acompañadas de las líneas espectrales características de oxígeno (O) y azufre (S).

La muestra está caracterizada por la presencia de líneas de emisión intensas características de calcio, aluminio, silicio y magnesio (Ca, Al, Si y Mg), lo que evidencia la presencia de carbonato cálcico, minerales de la arcilla y yeso.

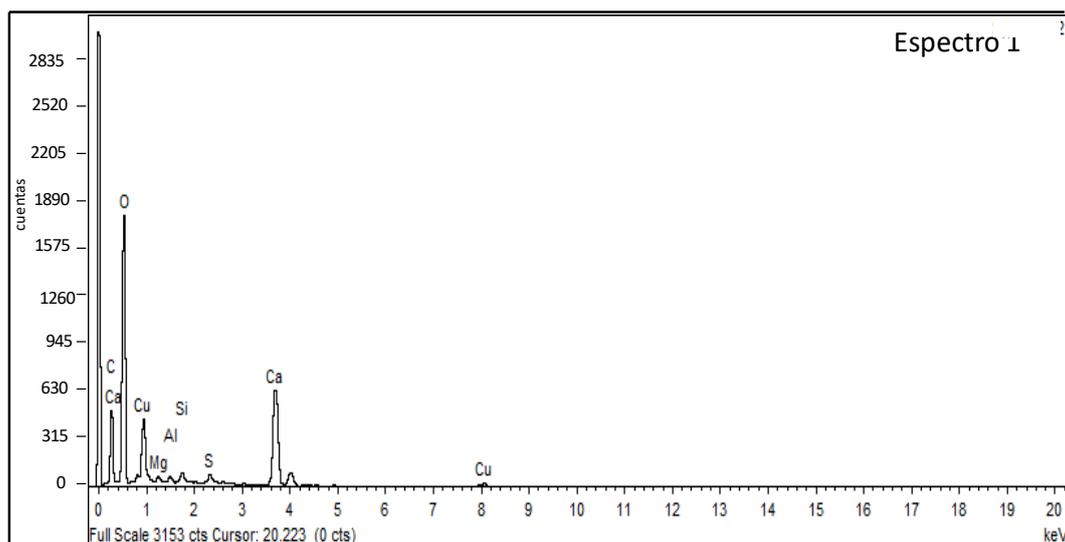


Figura V.2.1.8.2.5. Espectro de EDX adquirido en la muestra 8.4 correspondiente a la escultura “Pascua”.

V.2.1.8.3. Composición mineralógica

El espectro de absorción IR de la muestra 8.5 (Figura 2.1.8.3.1) presenta las bandas típicas del carbonato cálcico (CaCO_3) a números de onda de 1395 cm^{-1} (vibración de tensión asimétrica del grupo CO_3), 872 cm^{-1} (vibración de flexión asimétrica del grupo CO_3) y 711 cm^{-1} (vibración de flexión simétrica del grupo CO_3). Los minerales arcillosos se identifican a través de las bandas a 1018 y 1064 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de tensión del grupo silicato [Van der Marel y Beutelspracher, 1976].

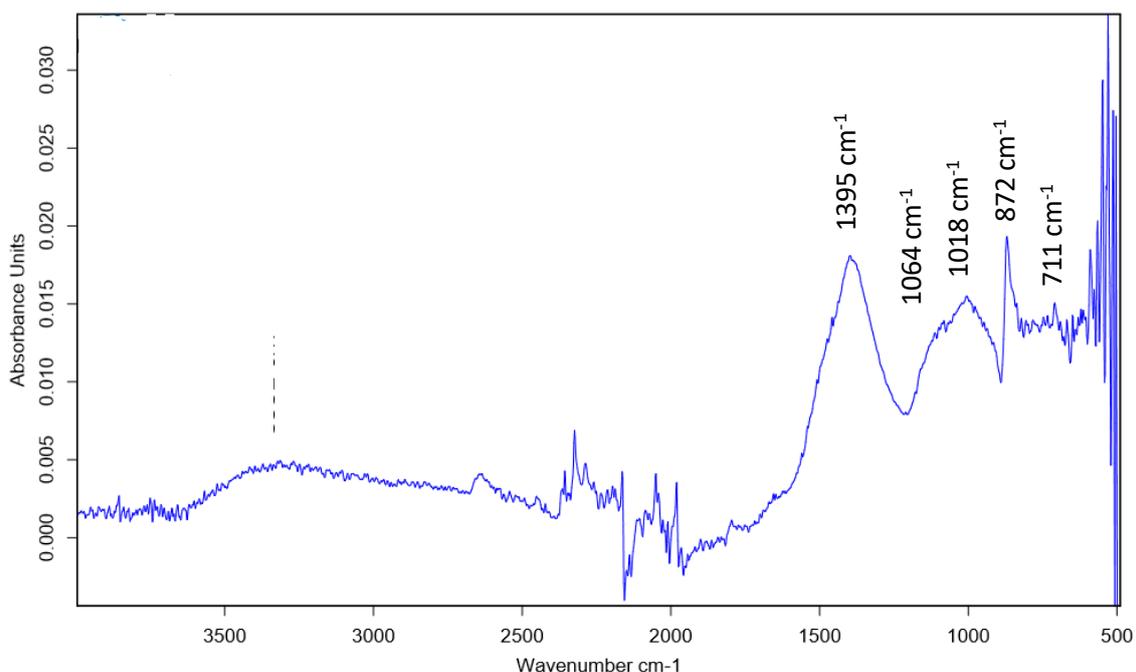


Figura V.2.1.8.3.1. Espectro de absorción IR de la muestra 8.5 procedente de la escultura “Pascua”.

Los espectros de absorción IR adquiridos en las otras cuatro muestras fueron muy similares. Dos ejemplos pueden verse en las Figuras V.2.1.8.3.2 y V.2.1.8.3.3, correspondientes, respectivamente, a las muestras 8.3 y 8.4. En ellos se pueden identificar las bandas de la calcita correspondientes a la vibración de tensión del CO_3 (1397 y 1410 cm^{-1} , respectivamente) y las vibraciones de flexión del grupo CO_3 (869 y 711 cm^{-1} en la muestra 8.3 y 873 y 711 en la muestra 8.4), las bandas típicas del yeso correspondientes a la vibración de tensión del grupo O–H (entre 3300 y 3400 cm^{-1}) a vibración de flexión del grupo sulfato a 669 cm^{-1} y a la deformación del grupo hidroxilo a 1639 y 1644 cm^{-1} , respectivamente. Los minerales arcillosos se identifican a través de las bandas de vibración de tensión del grupo Si–O, siendo las más intensas las que aparecen a los números de onda de 992 cm^{-1} y 1001 cm^{-1} , respectivamente.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
V.2. Estudio de la colección escultórica de la UPV

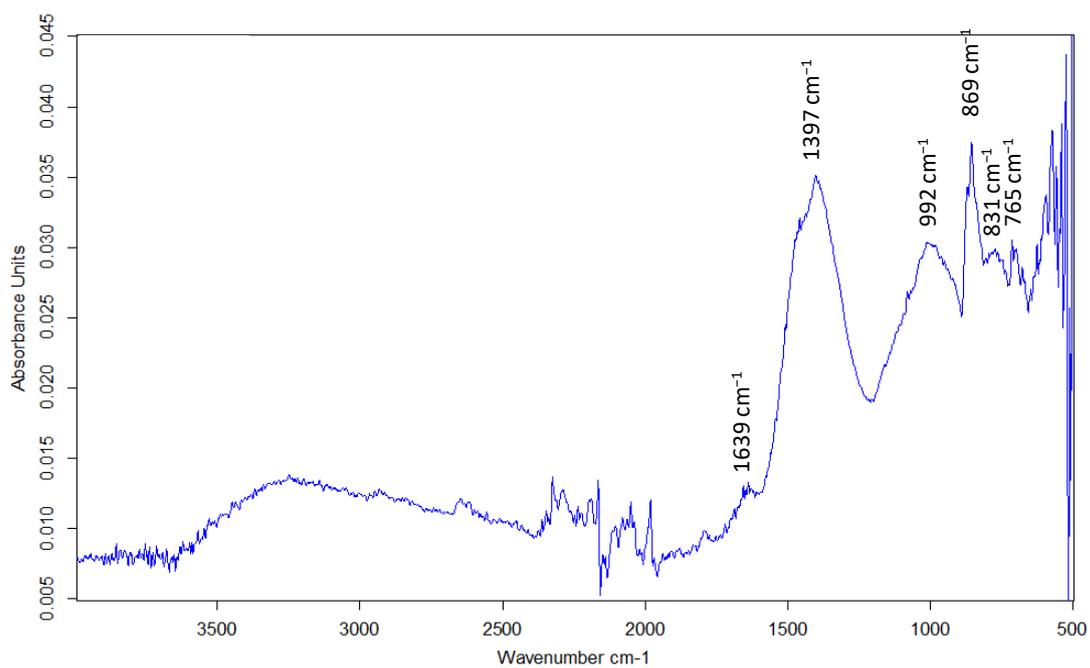


Figura V.2.1.8.3.2. Espectro de absorción IR de la muestra 8.3 procedente de la escultura “Pascua”.

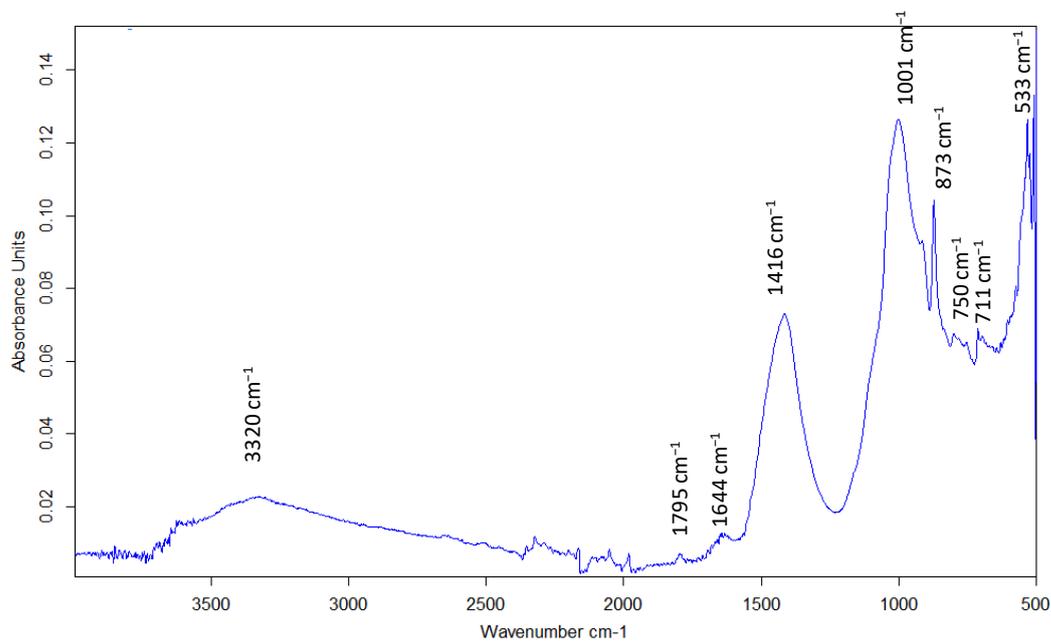


Figura V.2.1.8.3.3. Espectro de absorción IR de la muestra 8.4 procedente de la escultura “Pascua”.

V.2.1.9. Resumen

A la vista de los resultados obtenidos, se puede afirmar que todas las esculturas estudiadas están compuestas por aleaciones de bronce ternario o cuaternario. Mediante el análisis por FESEM/EDX se ha identificado cobre como elemento metálico mayoritario en todas ellas, normalmente acompañado por los metales habituales en este tipo de aleación, es decir, estaño, plomo y zinc. Además, se ha identificado en todas las muestras la presencia de depósitos microcristalinos de calcita, minerales arcillosos y yeso, como producto de la exposición de las pátinas de corrosión de las esculturas a la acción de los agentes medioambientales. La presencia de estos compuestos ha dificultado la identificación mineralógica de los productos de corrosión de cobre y plomo mediante espectroscopia IR puesto que las bandas de absorción de los grupos asociados a la calcita, los minerales arcillosos, el yeso, etc., enmascaran las bandas diagnóstico de los productos de corrosión de los metales.

Debido a esta problemática, y a pesar de que el microanálisis por EDX sí permite una primera caracterización tentativa de productos de corrosión al identificar líneas espectrales de los elementos con los que están asociados los metales, tales como cloro, azufre u oxígeno, es necesario llevar a cabo un estudio electroquímico con fines diagnósticos. Además, el recubrimiento de las muestras con carbono impide la identificación de carbonatos básicos de los metales mediante esta técnica, siendo estos compuestos bastante habituales en los procesos de corrosión.

Por otra parte, el análisis morfológico mediante FESEM ha permitido distinguir diferentes tipos de alteraciones (escamaciones, microfisuras, etc.), así como formas de agregación del plomo y de sus productos de corrosión en la aleación. Resulta especialmente relevante la disposición de agregados de plomo en aleaciones de alto contenido de este metal, como es el caso de muestras procedentes de las esculturas “Unidad yunta” y “Pascua”.

V.2.2. Estudio mediante voltamperometría de micropartículas inmovilizadas

V.2.2.1. Estudio mediante voltamperometría cíclica

Las respuestas voltamperométricas obtenidas para las diferentes muestras, aún dentro de una relativa homogeneidad, mostraron diferencias significativas que permitieron dividir las en varios grupos. Mediante la voltamperometría cíclica se obtuvieron respuestas diferentes en función de la composición de las muestras, distinguiendo en particular aquellas con un gran contenido de plomo de las que carecen del mismo o presentan muy poca cantidad.

La Figura V.2.2.1.1 se corresponde con el voltamperograma cíclico registrado entre +0,75 V y -0,85 V, con un potencial inicial de +0,25 V y con barrido inicial catódico de la muestra 2.1, correspondiente a la escultura “Crónica del viento” de Martín Chirino. Se puede observar un pico catódico a -0,15 V correspondiente a la reducción de los productos de corrosión de cobre, principalmente cuprita y tenorita [Robbiola *et al.*, 1998; Doménech-Carbó *et al.*, 2011a], a cobre metálico. A -0,75 V aparece una segunda señal catódica que puede atribuirse a la descarga de los hidrogeniones, que se ve favorecida por la formación del depósito de cobre metálico sobre la superficie del electrodo de grafito. Por otra parte, se puede observar un pico de oxidación a +0,05 V de perfil simétrico que debe atribuirse a un pico de redisolución anódica o *stripping* originado por la disolución oxidativa del depósito de cobre metálico formado a potenciales más negativos.

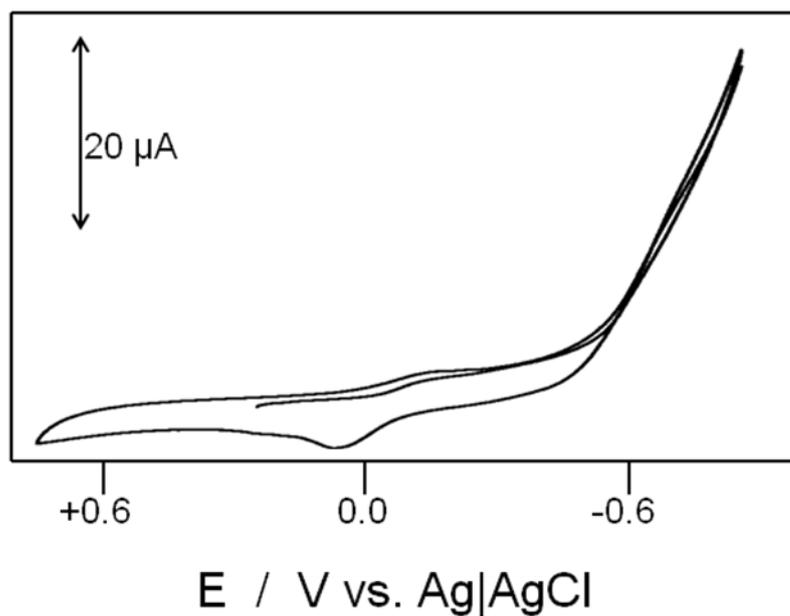


Figura V.2.2.1.1. Voltamperograma cíclico registrado en tampón ácido acético / acetato de sodio 0,25 M, pH 4,75, de la muestra 2.1 correspondiente a la escultura “Crónica del viento”. $E_{\text{inicial}}=+0,25$ V. Barrido inicial en sentido negativo; velocidad de barrido 50 mV s^{-1} .

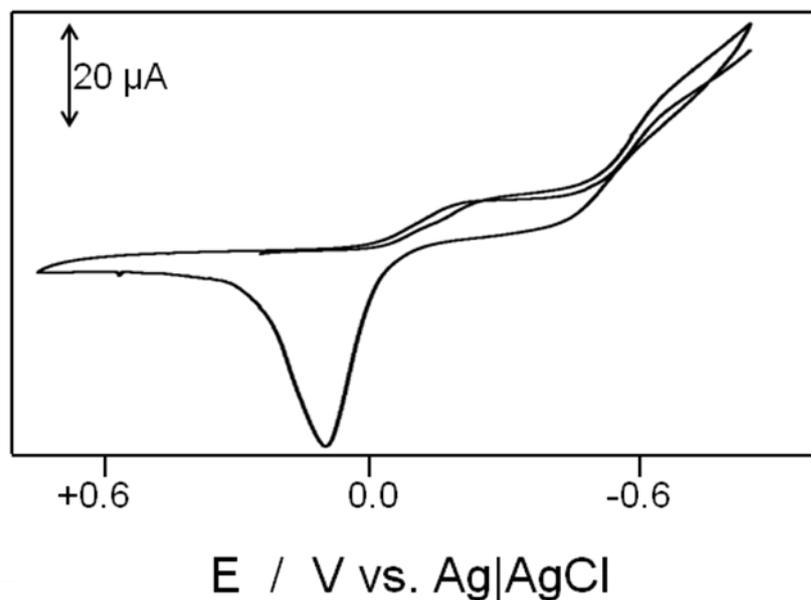


Figura V.2.2.1.2. Voltamperograma cíclico de la muestra 2.2 en contacto con tampón ácido acético / acetato de sodio 0,25 M, pH 4,75. $E_{\text{inicial}}=+0,25$ V; barrido inicial en sentido negativo; velocidad de barrido 50 mV s^{-1} .

La Figura V.2.2.1.2 representa el voltamperograma cíclico de la muestra 2.2, correspondiente a una capa de corrosión de aspecto verdoso de la misma escultura. La respuesta voltamperométrica viene definida por un pico catódico a $-0,20$ V correspondiente a la reducción de los productos de oxidación del cobre; ahora acompañado de un segundo pico a $-0,65$ V y un pico de redisolución anódica del cobre bastante intenso a $+0,10$ V. La señal catódica a $-0,65$ V podría corresponder a la descarga de los hidrogeniones catalizada por el depósito de cobre formado en el proceso catódico previo.

El voltamperograma cíclico de la muestra 7.1, procedente de la escultura “Unidad yunta”, puede observarse en la Figura V.2.2.1.3. Al potencial de $-0,18$ V aparece la señal de reducción de cuprita y malaquita como productos principales de corrosión de cobre, mientras que el correspondiente pico de redisolución anódica del cobre se distingue fácilmente en torno a $+0,12$ V. Adicionalmente, aparecen dos señales catódicas solapadas, a $-0,45$ V y $-0,65$ V. La primera de ellas corresponde a la reducción de la tenorita [Doménech-Carbó *et al.*, 2014a] mientras que la segunda debe atribuirse a la reducción de los productos de corrosión del plomo [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Peiró-Ronda, 2011b]. La redisolución oxidativa del plomo metálico depositado se evidencia en una tenue señal anódica al potencial de $-0,35$ V.

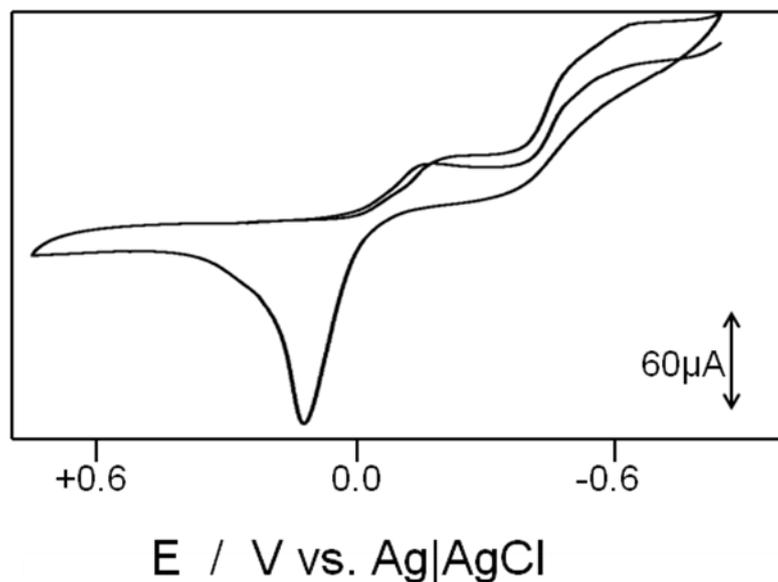


Figura V.2.2.1.3. Voltamperograma cíclico de la muestra 7.1 en contacto con tampón ácido acético / acetato de sodio 0,25 M, pH 4,75, registrado con barrido catódico inicial. $E_{\text{inicial}}=+0,25$ V; velocidad de barrido 50 mV s^{-1} .

En el voltamperograma cíclico obtenido para la muestra 1.2 (Figura V.2.2.1.4), correspondiente a la escultura “Torso H.”, puede observarse que la señal de redisolución anódica aparece desdoblada en dos picos a +0,15 V y +0,32 V. Además, aparecen otras dos señales anódicas, una a +0,68 V y otra a -0,45 V que cabe asignar a la redisolución anódica del plomo metálico depositado sobre el electrodo tras la reducción de sus productos de corrosión hacia -0,65 V.

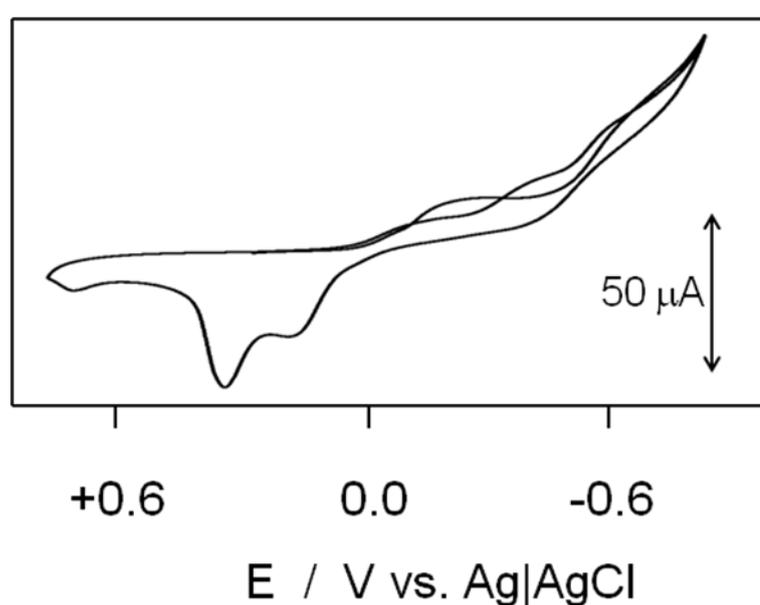


Figura V.2.2.1.4. Voltamperograma cíclico de la muestra 1.2 en contacto con tampón ácido acético / acetato de sodio 0,25 M, pH 4,75, registrado con barrido catódico inicial. $E_{\text{inicial}} = +0,25$ V; velocidad de barrido 50 mV s^{-1} .

El voltamperograma cíclico de la Figura V.2.2.1.5 se corresponde con la muestra 5.2, perteneciente a la escultura “Gades, la danza”. En dicho voltamperograma pueden señalarse catódicas similares a las de la muestra anterior. La reducción de los productos de cuprita y malaquita se produce hacia un potencial de $-0,18$ V. Esta señal está acompañada por un pico a $-0,45$ V, correspondiente a la reducción de la tenorita y por un pico de reducción a $-0,65$ V, correspondiente a la reducción de los productos de corrosión del plomo. A potenciales entre $-0,35$ y $-0,50$ V aparece una señal anódica correspondiente a la redisolución oxidativa del plomo depositado sobre la superficie del electrodo, lo que confirma la presencia relativamente abundante de productos de corrosión de plomo en las capas de corrosión.

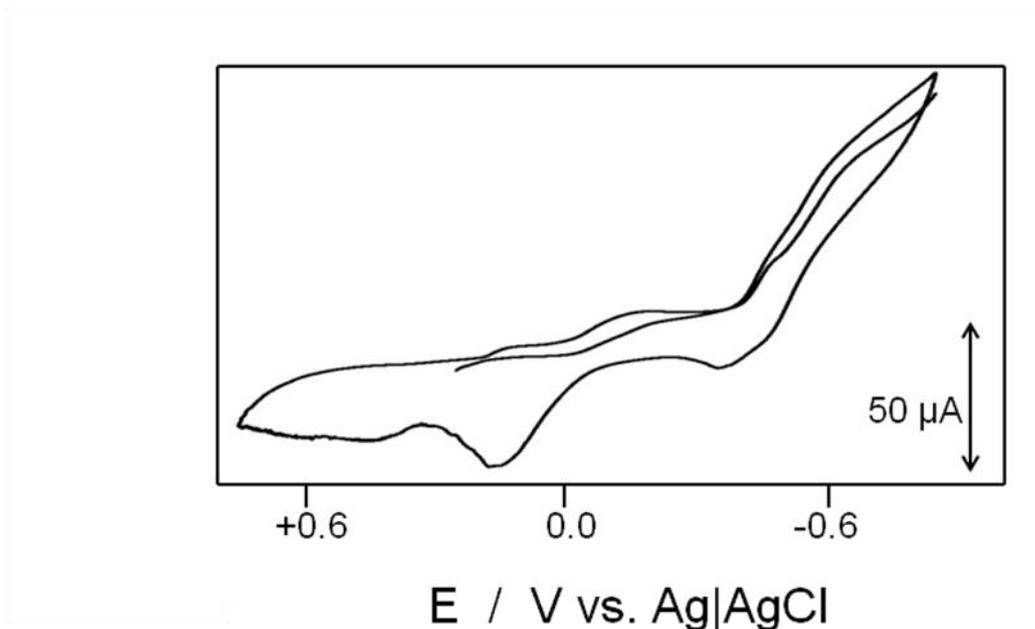


Figura V.2.2.1.5. Voltamperograma cíclico de la muestra 5.2 en contacto con tampón ácido acético / acetato de sodio 0,25 M, pH 4,75, registrado con barrido inicial en sentido negativo. $E_{\text{inicial}}=+0,25$ V; velocidad de barrido 50 mV s^{-1} .

La Figura V.2.2.1.6 corresponde al voltamperograma cíclico de la muestra 3.1., correspondiente a la escultura “Alegoría de la mujer”. Como en los casos anteriores, la presencia de cuprita y malaquita se evidencia por el característico pico de la reducción de los mismos a cobre metálico sobre la superficie del electrodo a $-0,20$ V y el pico de redisolución anódica a $+0,1$ V. Sin embargo, como se puede observar, el voltamperograma se caracteriza por el predominio de señales asociadas a los productos de corrosión del plomo. Al potencial de $-0,60$ V se observa la señal de reducción de los productos de corrosión de plomo, mientras que a $-0,40$ V aparece un pico anódico muy intenso característico del *stripping* del plomo. La presencia de picos de redisolución anódica desdoblados se atribuye a la oxidación de depósitos de metal con diferente tamaño de grano y se ha discutido con cierta amplitud en la literatura [Scholz *et al.*, 2014; Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009].

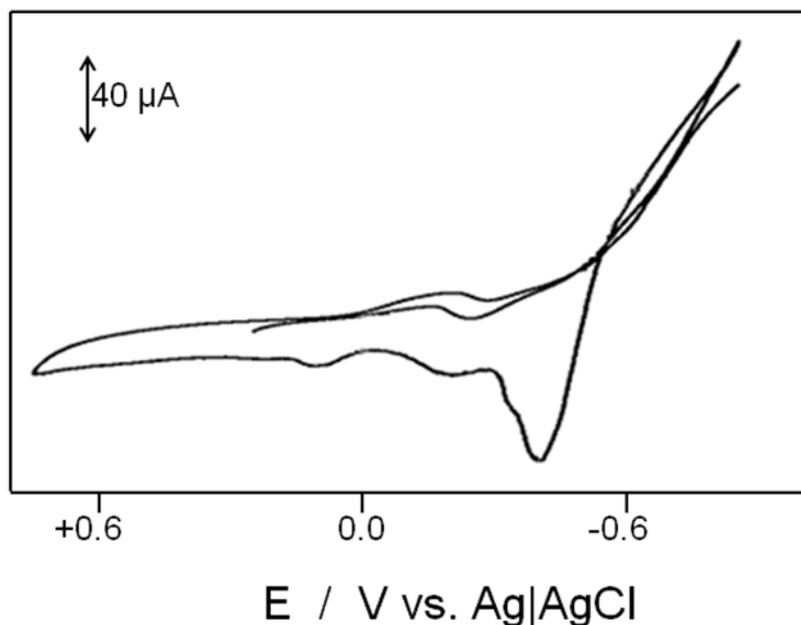


Figura V.2.2.1.6. Voltamperograma cíclico de la muestra 3.1 en contacto con tampón ácido acético / acetato de sodio 0,25 M, pH 4,75, registrado con barrido inicial en sentido negativo. $E_{\text{inicial}} = +0,25$ V; velocidad de barrido 50 mV s^{-1} .

V.2.2.2. Estudio mediante voltamperometría de onda cuadrada

La voltamperometría de onda cuadrada, una técnica caracterizada por su relativamente elevada sensibilidad y su capacidad de inhibición de efectos capacitivos no deseados [Lovric, 2002], permitió la obtención de respuestas mejor definidas pudiendo agrupar las respuestas observadas en diferentes tipos básicos.

Una primera tipología es la que responde al voltamperograma de la Figura V.2.2.2.1, correspondiente a la muestra 2.2, extraída de la escultura “Crónica del viento”. El pico principal registrado en el barrido catódico, se encuentra muy bien definido al potencial de $-0,07$ V. Como se ha indicado con anterioridad, a ese potencial se reducen la cuprita, la brochantita, la malaquita y los minerales del grupo de la atacamita [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Martínez-Lázaro, 2010; Doménech-Carbó *et al.*, 2011a]. Al efectuar el barrido en dirección anódica de forma consecutiva sobre el mismo electrodo y sin cambiar la muestra se observa un pico de oxidación agudo, intenso y bien definido al potencial de $+0,05$ V. Se trata del pico de redisolución

anódica del cobre depositado sobre el electrodo como resultado de la reducción de productos de corrosión de cobre en el barrido catódico previo.

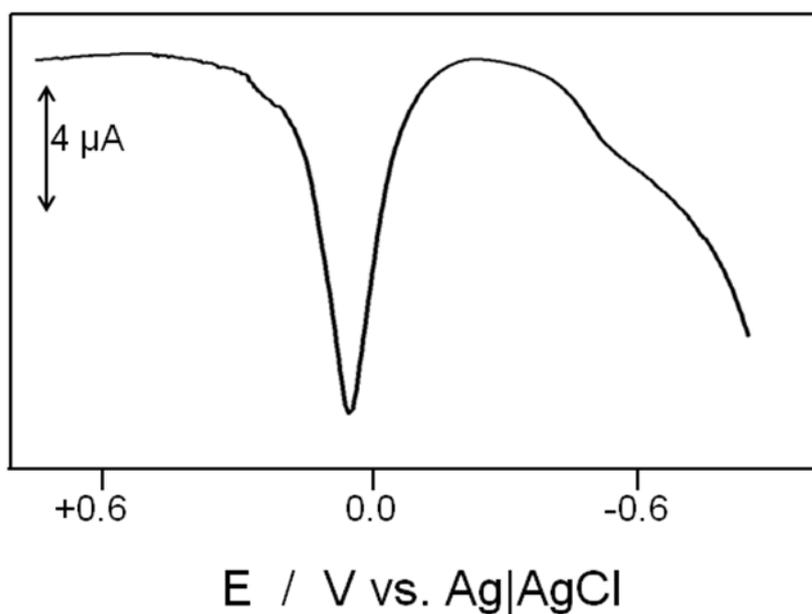
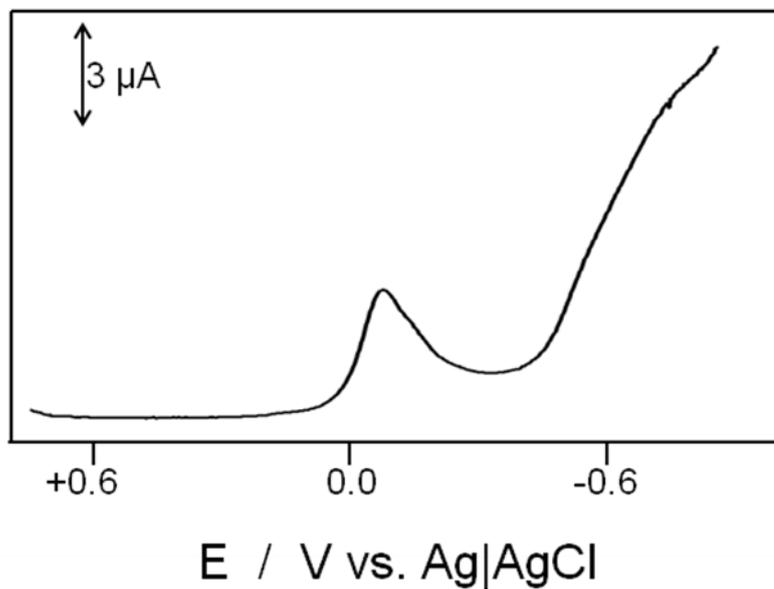


Figura V.2.2.2.1. Voltamperogramas de onda cuadrada de la muestra 2.2, en contacto con tampón HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. a) Barrido de potenciales en sentido negativo entre +0,75 V y -0,85 V; b) barrido de potenciales en sentido positivo entre -0,85 V y +0,75 V. Las medidas se hicieron de forma consecutiva sobre el mismo electrodo. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

En la Figura V.2.2.2.2 están representados los voltamperogramas de ondas cuadrada de reducción y oxidación correspondientes a la muestra 4.4, extraída de la escultura “El estudio”. Como se puede observar, al igual que en el muestra anterior, los productos de corrosión de cobre son mayoritarios. El pico catódico correspondiente a la reducción electroquímica de los mismos sobre la superficie del electrodo se encuentra al potencial de $-0,06$ V. Hacia $-0,50$ V se observa un segundo pico catódico, asignable a la reducción de la tenorita dado que en el barrido anódico efectuado inmediatamente después sobre la misma muestra, únicamente se puede ver un pico a $+0,10$ V, correspondiente a la redisolución anódica del cobre, sin acompañamiento de señales de *stripping* de otros metales.

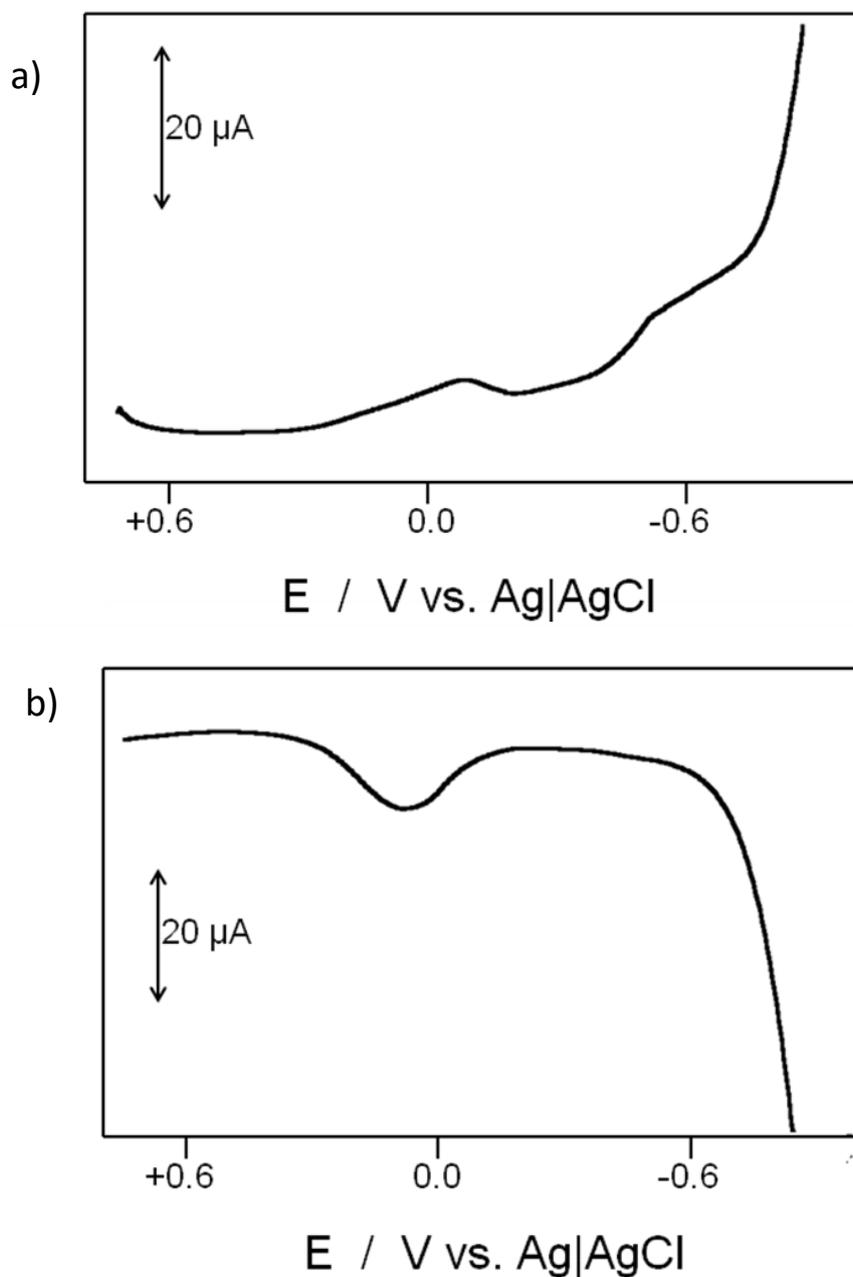


Figura V.2.2.2.2. Voltamperogramas de onda cuadrada de la muestra 4.4, en contacto con tampón HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. a) Barrido de potenciales en sentido negativo entre +0,75 V y -0,85 V; b) barrido de potenciales en sentido positivo entre -0,85 V y +0,75 V. Las medidas se hicieron de forma consecutiva sobre el mismo electrodo. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

En los voltamperogramas de onda cuadrada de la muestra 1.2, correspondiente a la escultura “Torso H.”, se aprecia la presencia de un contenido significativo en plomo

en las capas de corrosión, caracterizado por la señal catódica observada a $-0,60$ V (Figura V.2.2.2.3a) y las señales de redisolución oxidativa a $-0,57$ V.

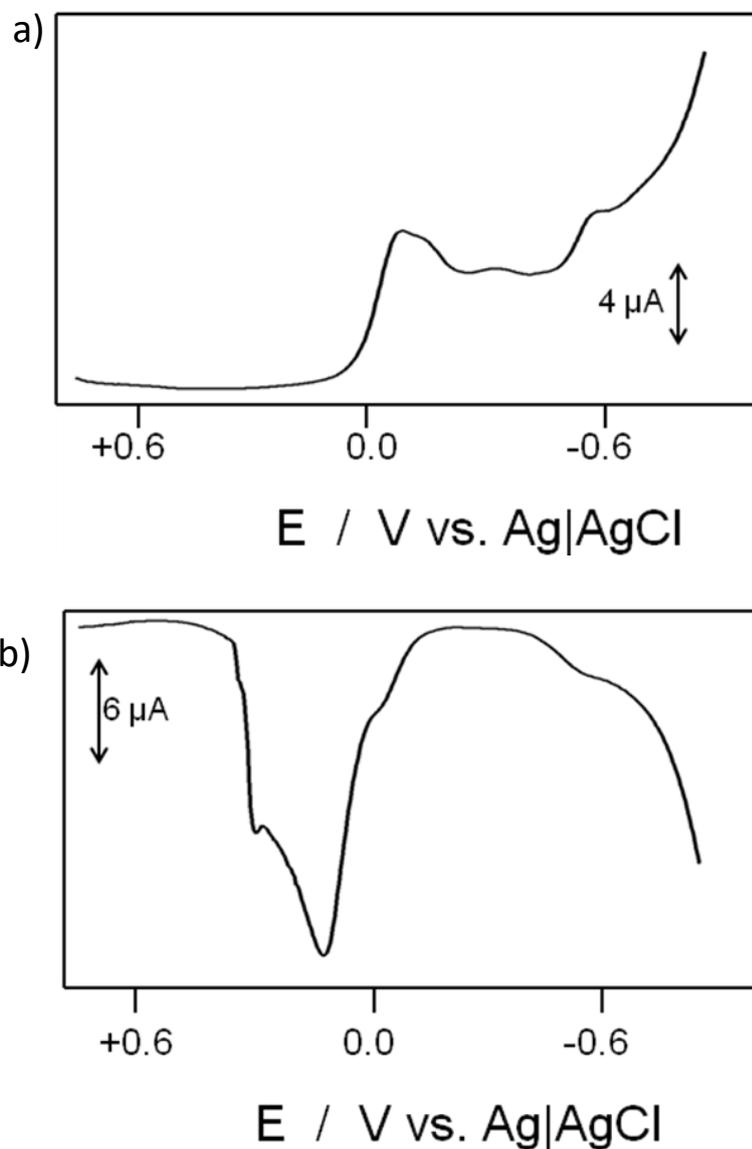


Figura V.2.2.2.3. Voltamperogramas de onda cuadrada de la muestra 1.2, en contacto con tampón HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. a) Barrido de potenciales en sentido negativo entre $+0,75$ V y $-0,85$ V; b) barrido de potenciales en sentido positivo entre $-0,85$ V y $+0,75$ V. Las medidas se hicieron de forma consecutiva sobre el mismo electrodo. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

Como ya se vio mediante FESEM-EDX, otras muestras presentan un mayor contenido de plomo. Es el caso de la muestra 7.1, perteneciente a la escultura “Unidad yunta”. En la Figura V.2.2.2.4 están representados sus voltamperogramas de onda

cuadrada en dos barridos consecutivos, uno hacia potenciales negativos y el segundo justamente el inverso. En este caso, la señal catódica a $-0,08$ V, típica de la reducción de los productos de corrosión de cobre, va acompañada de dos señales muy intensas solapadas a $-0,45$ V y $-0,55$ V, atribuibles a la reducción de productos de corrosión de plomo con contribución de la reducción de tenorita.

La presencia de una cantidad significativa de plomo en la muestra se evidencia al observar el barrido contrario por la aparición de un pico de redisolución anódica característico del plomo a $-0,45$ V. No obstante, el pico más destacado del voltamperograma es el correspondiente a la oxidación del cobre metálico a $+0,10$ V.

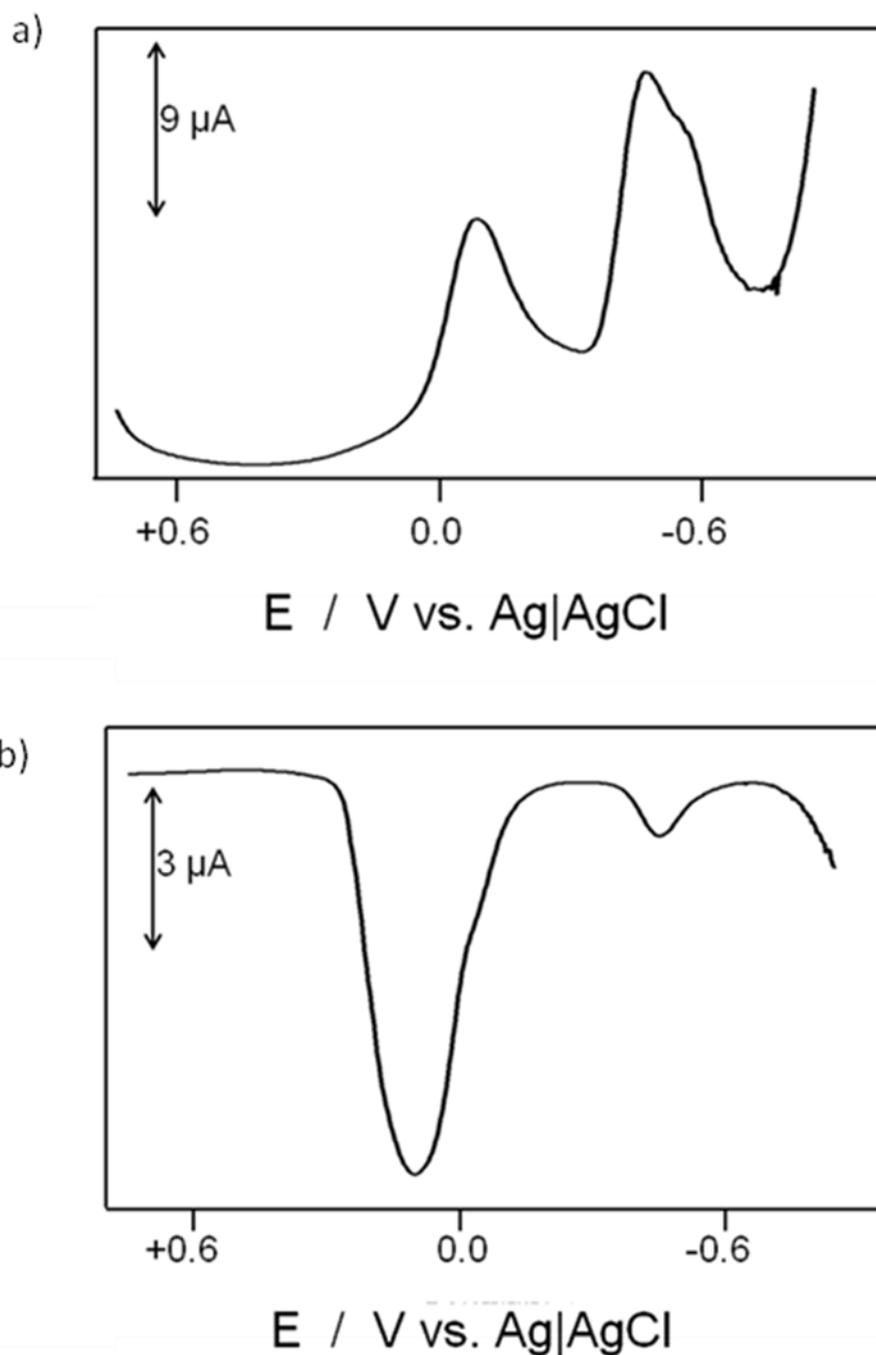


Figura V.2.2.2.4. Voltamperogramas de onda cuadrada de la muestra 7.1, en contacto con tampón HAC/NaAc 0,25 M, pH 4,75. a) Barrido de potenciales en sentido negativo entre +0,75 V y -0,85 V; b) barrido de potenciales en sentido positivo entre -0,85 V y +0,75 V. Las medidas se hicieron de forma consecutiva sobre el mismo electrodo. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

Una tipología ligeramente diferente es la que presenta la muestra 8.2, perteneciente a la escultura “Pascua”, cuyo perfil voltamperométrico es muy similar al

anterior. En la Figura V.2.2.2.5 están representados los voltamperogramas registrados, respectivamente, mediante barridos de potencial hacia potenciales negativos y positivos. En este caso, las señales solapadas a $-0,45$ V y $-0,55$ V presentan una intensidad comparable a la del pico a $-0,10$ V, lo que sugiere una menor contribución de los productos de corrosión de plomo, lo que se ve confirmado por el escaso desarrollo del correspondiente pico de *stripping* en el barrido anódico.

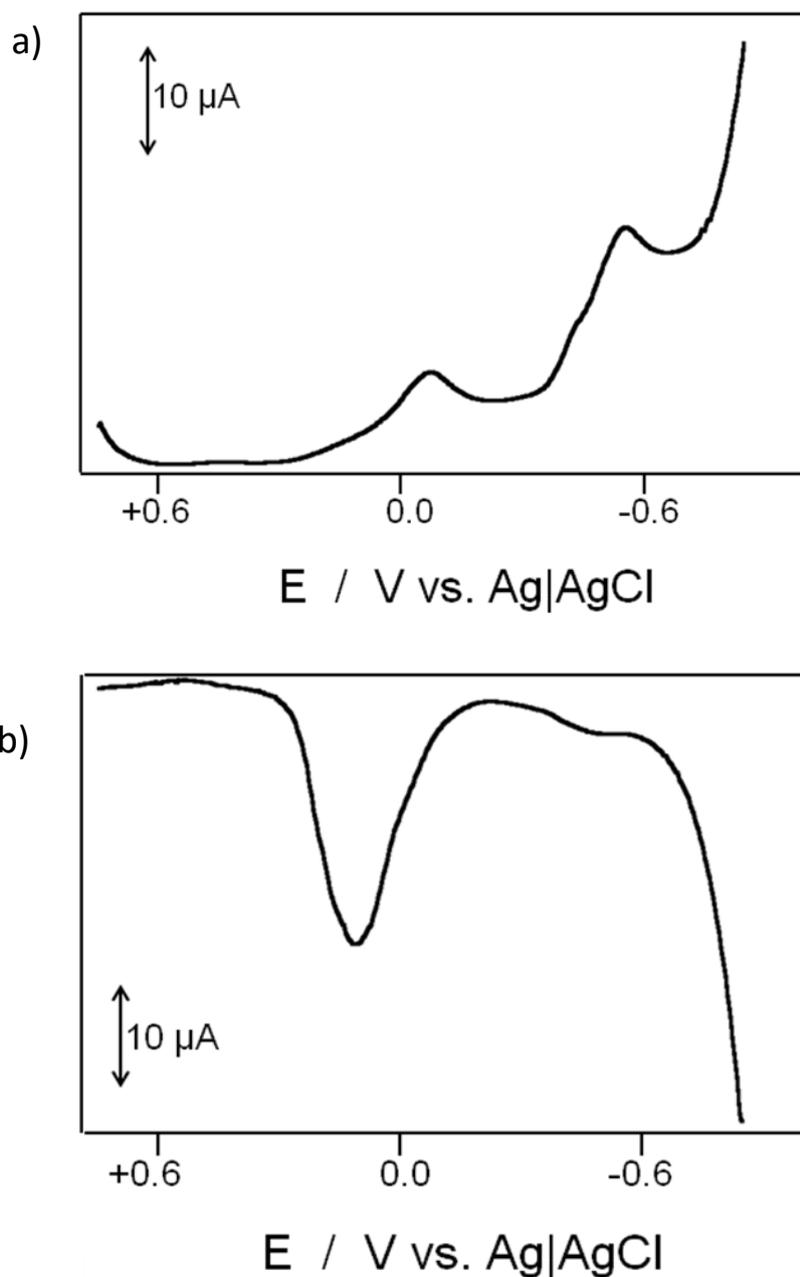


Figura V.2.2.2.5. Voltamperogramas de onda cuadrada de la muestra 8.2, en contacto con tampón HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. a) Barrido de potenciales en sentido negativo entre $+0,75$ V y $-0,85$ V; b) barrido de

potenciales en sentido positivo entre $-0,85$ V y $+0,75$ V. Las medidas se hicieron de forma consecutiva sobre el mismo electrodo. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

Un tercer grupo de muestras presenta también un elevado contenido de plomo, pero el perfil de las curvas voltamperométricas es diferente. Es el caso de la muestra 5.2, correspondiente a la escultura “Gades, la danza 2001”. En la Figura V.2.2.2.6 puede verse un pico catódico especialmente destacado a $-0,55$ V, resultante de la reducción de los productos de corrosión del plomo acompañada de picos de redisolución anódica bien desarrollados en el barrido de potenciales en sentido positivo.

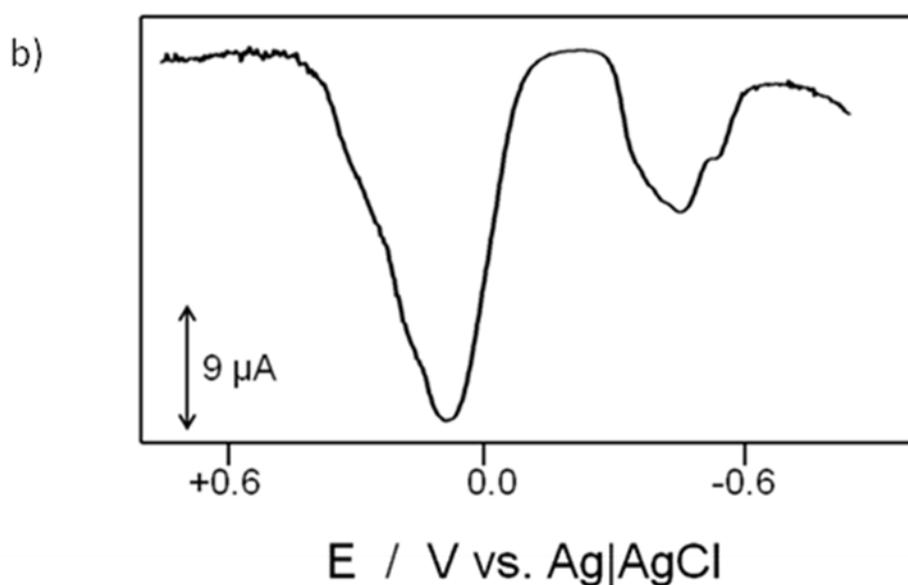
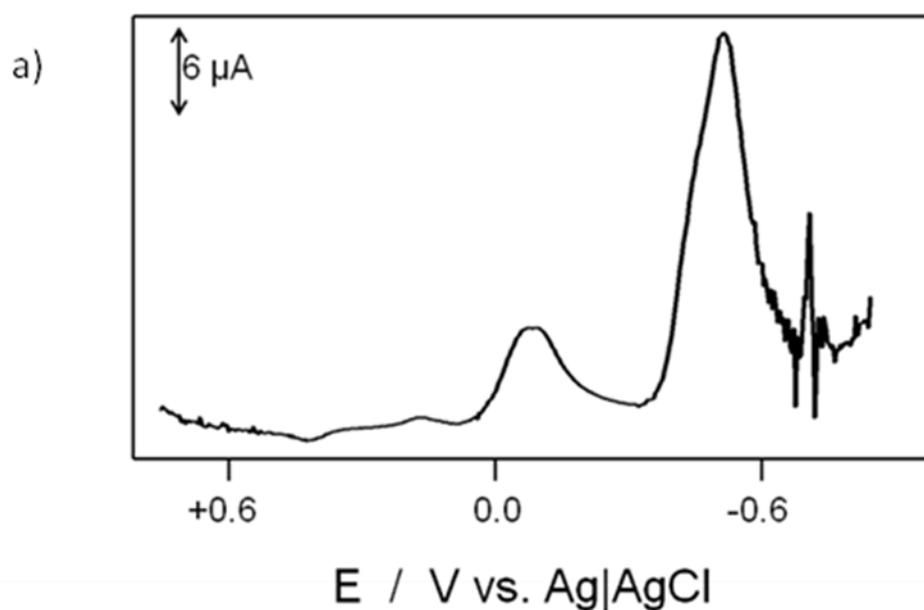


Figura V.2.2.2.6. Voltamperogramas de onda cuadrada de la muestra 5.2, en contacto con tampón HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. a) Barrido de potenciales en sentido negativo entre +0,75 V y -0,85 V; b) barrido de potenciales en sentido positivo entre -0,85 V y +0,75 V. Las medidas se hicieron de forma consecutiva sobre el mismo electrodo. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

En la muestra 4.1 puede observarse un comportamiento análogo (Figura V.2.2.2.7). En este caso, la característica más significativa es la presencia de dos picos bien definidos hacia -0,55 y -0,65 V que deben atribuirse a la reducción de dos productos de corrosión diferentes de plomo.

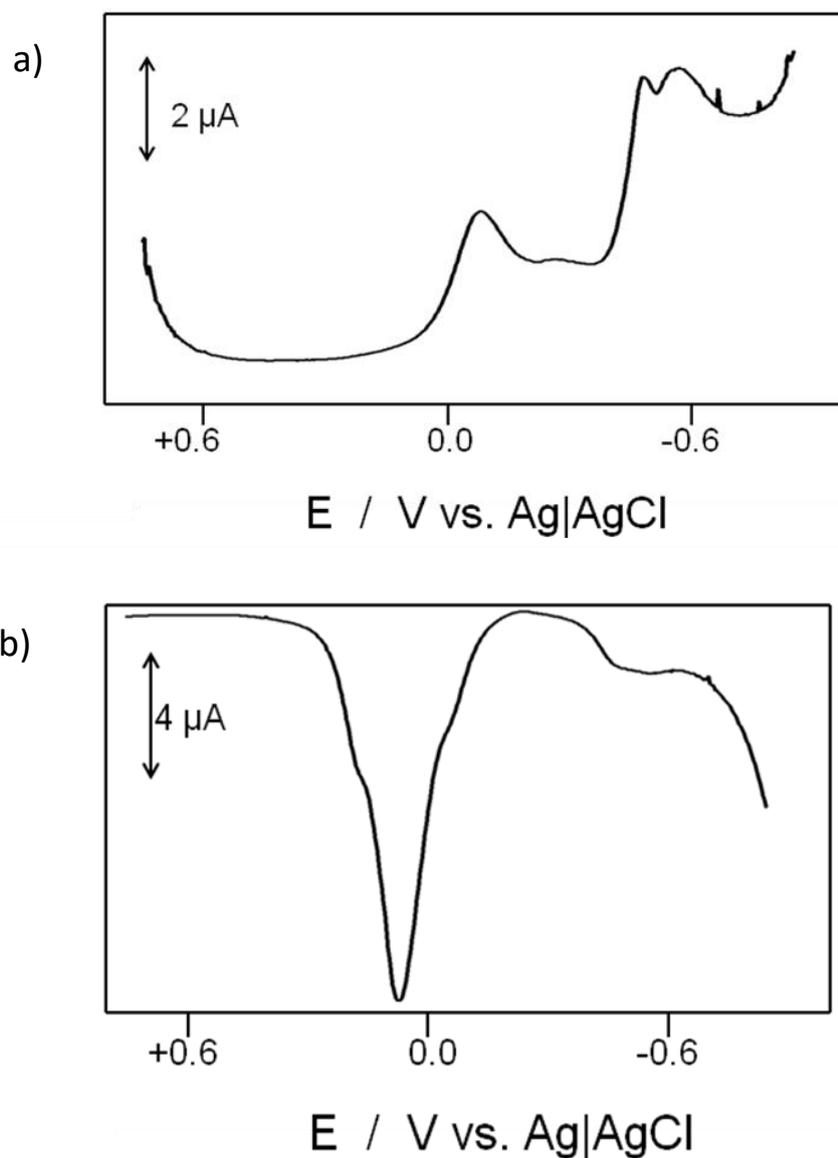


Figura V.2.2.2.7. Voltamperogramas de onda cuadrada de la muestra 4.1, en contacto con tampón HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. a) Barrido de potenciales en sentido negativo entre +0,75 V y -0,85 V; b) barrido de potenciales en sentido positivo entre -0,85 V y +0,75 V. Las medidas se hicieron de forma consecutiva sobre el mismo electrodo. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

Por último, la muestra 3.1 presenta una respuesta voltamperométrica diferente a la del resto, como puede apreciarse en la Figura V.2.2.2.8. En el barrido catódico, aparecen dos picos solapados a los potenciales de -0,58 V y -0,62 V, confirmando la presencia de plomo. A potenciales más positivos, hacia -0,10 V, se observa el solapamiento de los picos de reducción de los productos de corrosión del cobre. Es

llamativa la presencia de un pico catódico a $-0,30$ V, que puede atribuirse a la presencia de CuCl [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Edwards, 2008].

En el voltamperograma resultante del barrido de potenciales en sentido negativo, destaca la presencia de un pico a $-0,30$ V acompañando a los ya conocidos de redisolución anódica de plomo a $-0,55$ V y cobre a $+0,10$ V.

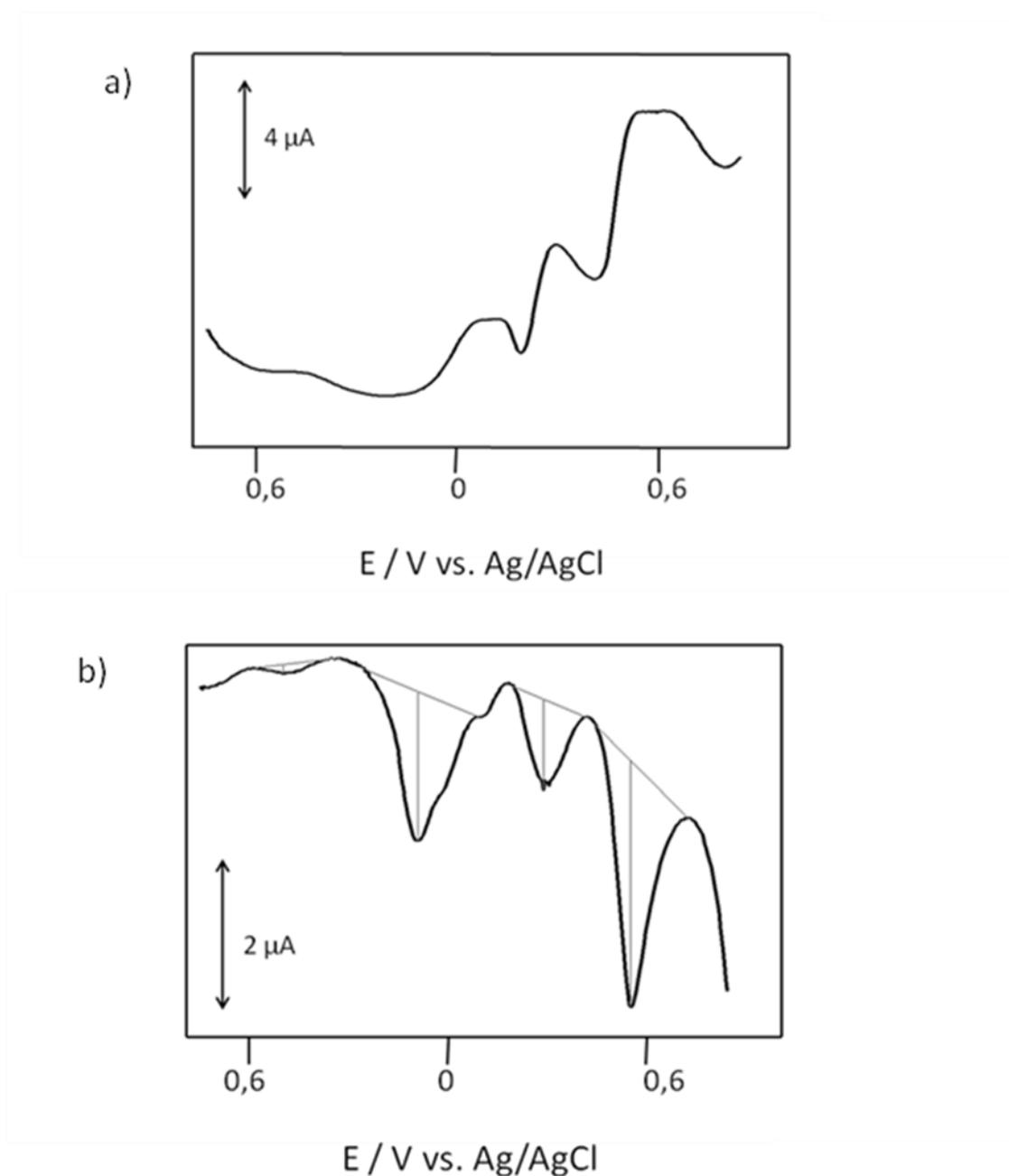


Figura V.2.2.2.8. Voltamperogramas de onda cuadrada de la muestra 3.1, en contacto con tampón HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. a) Barrido de potenciales en sentido negativo entre +0,75 V y $-0,85$ V; b) barrido de

potenciales en sentido positivo entre $-0,85$ V y $+0,75$ V. Las medidas se hicieron de forma consecutiva sobre el mismo electrodo. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

V.2.2.3. Análisis de Tafel generalizado

V.2.2.3.1. Análisis de Tafel de las muestras escultóricas

Bajo las condiciones experimentales utilizadas, los productos de corrosión de cobre típicos, es decir, la cuprita y los minerales de las familias de la malaquita, la brochantita y la atacamita, presentan picos de reducción prácticamente al mismo potencial, por lo que es complicado identificar los productos de corrosión presentes y cuál es el mayoritario en una muestra dada. Por esta razón, el análisis de Tafel resulta de especial utilidad, ya que los resultados son característicos de la composición del material sólido transferido sobre el electrodo [Doménech-Carbó *et al.*, 2000a; Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009; Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Edwards, 2008]. El método se ha llevado a cabo sobre el mencionado pico de reducción de dichos productos de corrosión que aparece hacia $-0,10$ V en el barrido catódico de onda cuadrada para las diferentes muestras.

El análisis de Tafel generalizado está basado en la consideración de que la porción inicial de la curva voltamperométrica puede expresarse como una relación exponencial entre la corriente y el potencial. Por analogía con la electroquímica en disolución, la región inicial del pico de reducción de un compuesto A, satisface una ecuación del tipo [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Costa, 2009]:

$$i = q_A h_A \exp \left[-\frac{\alpha_A n_{\alpha A} F}{RT} (E - E_{pA}) \right] = q_A h_A \exp \left[-\beta_A (E - E_{pA}) \right] \quad (1)$$

En ella, i es la intensidad medida en un potencial E dado, α_A es el coeficiente de transferencia electrónica para el proceso de reducción considerado, n_A el número de electrones involucrados en el proceso electroquímico, E_{pA} el potencial de equilibrio de dicho proceso, en principio equiparable al potencial de pico voltamperométrico, registrado en la reducción del compuesto A y q_A es la cantidad total del sólido electroactivo A depositado sobre el electrodo. Finalmente, h_A es una constante electroquímica introducida en las técnicas voltamperométricas de impulsos, y que depende de la constante de velocidad electroquímica (k) y del producto resultante del

coeficiente de transferencia electrónica (α_A) y el número de electrones involucrados (n_A), pero es independiente de la cantidad de compuesto electroactivo A depositado sobre la superficie del electrodo y del área del mismo.

La ecuación (1) permite predecir la existencia de una dependencia lineal entre el logaritmo de la intensidad y el potencial aplicado cuya pendiente, $-\frac{\alpha_A n_{\alpha A} F}{RT}$, puede simplificarse como β_A . La utilidad práctica de la ecuación anterior está limitada por la dependencia de la corriente con la cantidad de producto electroactivo transferido sobre el electrodo. Con objeto de eliminar este factor de sesgo, y dado que en los experimentos de voltamperometría de micropartículas inmovilizadas no es posible controlar adecuadamente la cantidad de producto efectivamente anclado sobre el electrodo, se introducen corrientes normalizadas, teniendo en cuenta que la corriente de pico puede aproximarse mediante una ecuación de tipo:

$$i_{pA} = b \frac{\alpha_A n_{\alpha A} F v q_A}{RT} = g_A q_A \quad (2)$$

Siendo b un coeficiente representativo de la respuesta electroquímica de A y v la velocidad de barrido de potencial en un experimento de voltamperometría lineal. Una expresión equivalente se obtendría para la voltamperometría de onda cuadrada sustituyendo dicha magnitud por la frecuencia. La ecuación se simplifica introduciendo g_A como un segundo coeficiente electroquímico independiente de la cantidad de producto A transferida sobre el electrodo. Combinando las ecuaciones (1) y (2) se obtiene:

$$\ln\left(\frac{i}{i_{pA}}\right) = \ln\left(\frac{h_A}{g_A}\right) - \beta_A(E - E_{pA}) \quad (3)$$

De este modo se obtienen una ordenada en el origen y una pendiente características del sólido pero independientes de la cantidad del analito depositado sobre el electrodo.

En la Tabla V.2.3.1.1 se recogen los parámetros estadísticos obtenidos de las representaciones de Tafel generalizado de las diferentes muestras. Como se puede apreciar en los valores del coeficiente de correlación r , las representaciones presentaron una gran linealidad.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
V.2. Estudio de la colección escultórica de la UPV

Tabla V.2.2.3.1.1. Parámetros estadísticos de las representaciones de Tafel generalizado obtenidas a partir de la región inicial del pico de reducción de los productos de corrosión de cobre de los voltamperogramas de onda cuadrada para las diferentes muestras escultóricas del Campus de la *Universitat Politècnica de València*.

Muestra	Pendiente (mV⁻¹)	Ordenada en el origen	<i>r</i>
1.2	-0,0266±0,0007	1,05±0,07	0,999
2.1	-0,0226±0,0004	0,88±0,05	0,9991
2.2	-0,0301±0,0014	1,33±0,13	0,997
3.1	-0,0269±0,0005	1,55±0,05	0,999
4.1	-0,0297±0,0008	1,31±0,08	0,999
4.2	-0,0300±0,0011	1,29±0,11	0,997
4.3	-0,0234±0,0008	1,30±0,08	0,998
4.4	-0,0234±0,0010	0,85±0,09	0,997
5.1	-0,0285±0,0004	1,04±0,04	0,9998
5.2	-0,0323±0,0016	1,63±0,16	0,998
5.3	-0,0329±0,0013	1,51±0,14	0,998
5.4	-0,0261±0,0011	1,10±0,10	0,997
6.2	-0,0315±0,0009	1,27±0,09	0,999
7.1	-0,0274±0,0012	1,24±0,11	0,996
7.2	-0,027±0,0009	1,31±0,09	0,998
8.1	-0,0308±0,0007	0,91±0,05	0,9995
8.2	-0,0272±0,0009	1,11±0,08	0,998
8.3	-0,038±0,002	1,11±0,13	0,996

8.4	$-0,0264 \pm 0,0007$	$0,92 \pm 0,06$	0,999
8.5	$-0,034 \pm 0,001$	$1,03 \pm 0,06$	0,999

En la Figura V.2.2.3.1.1 está representada la distribución de las muestras y los compuestos de referencia de cobre en un diagrama bidimensional en que se recogen las ordenadas en el origen y pendiente para sus respectivas rectas de Tafel generalizado. La mayoría de las muestras (Tipo I) aparecen alineadas en torno a la diagonal que une los patrones de cobre. Este grupo, a su vez, puede dividirse en otros tres, en función del producto de corrosión en torno al cual se agrupan. Algunas muestras aparecen en la región de la cuprita (Grupo Ia), otros en la región de los minerales del grupo de la malaquita (Grupo Ib) y unas terceras en la región donde se sitúan los minerales del grupo de la atacamita (Grupo Ic). El examen de las correspondientes curvas voltamperométricas revisadas en la sección V.2.2.2, reveló que las muestras de los grupos Ia y Ib presentan un bajo contenido en plomo. En lo que respecta al grupo Ic, hay que destacar que tres de sus muestras se sitúan bastante alejadas del patrón de atacamita. Se trata de las muestras 5.2, 5.3 y 3.1, caracterizadas por una importante presencia de plomo y de cloruros, a la vista de sus resultados voltamperométricos y microscópicos.

El análisis de Tafel generalizado permite distinguir fácilmente las muestras del tipo II del resto, ya que no aparecen alineadas con los patrones de corrosión de cobre. Se trata de las muestras 8.1, 8.3 y 8.5, pertenecientes a la escultura “Pascua”, de Michael Warren, también caracterizada por la abundante presencia de productos de corrosión de plomo.

Se debe destacar que cabría esperar que las diferentes muestras de productos de corrosión se situasen en el diagrama de la Figura V.2.2.3.1.1 a lo largo de la diagonal que une los puntos representativos de los diferentes productos de corrosión de cobre (malaquita, brochantita, cuprita, atacamita) puros. Sin embargo, numerosas muestras se sitúan claramente separadas de dicha diagonal, pudiendo observarse que cuanto mayor es la presencia de compuestos de plomo, las desviaciones de las muestras respecto de dicha diagonal son mayores. Este es un resultado que puede considerarse relevante ya que implica que la presencia de productos de corrosión de plomo distorsiona la

respuesta electroquímica de los productos de corrosión de cobre. Para comprender mejor este comportamiento, es necesario considerar con algún detalle la descripción de los procesos electroquímicos involucrados.

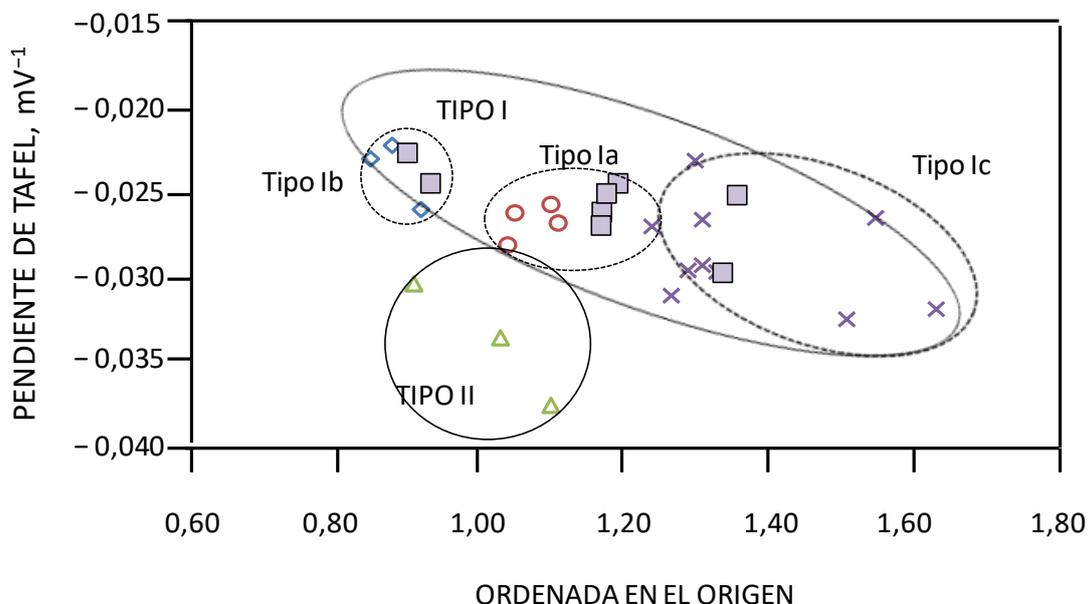


Figura V.2.2.3.1.2. Diagrama bidimensional de Tafel generalizado en el que se representa la pendiente frente a la ordenada en el origen calculadas en el pico de reducción a *ca.* -0.10 V de las muestras (sin relleno sólido) y los productos de referencia (con relleno sólido).

En las muestras en las que se detectó una considerable cantidad de plomo se llevó a cabo el mismo análisis de Tafel generalizado sobre el pico de reducción del plomo. En la Tabla V.2.2.3.1.2 se recogen los parámetros estadísticos obtenidos de las representaciones de Tafel de las diferentes muestras. La Figura V.2.2.3.1.2 corresponde al diagrama bidimensional resultante de representar estos parámetros junto a los correspondientes de los patrones de referencia de plomo expuestos en la sección V.1.2.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
V.2. Estudio de la colección escultórica de la UPV

Tabla V.2.2.3.1.2. Parámetros estadísticos de las representaciones de Tafel generalizado obtenidas a partir de la región inicial del pico de reducción de los productos de corrosión de plomo de los voltamperogramas de onda cuadrada para las diferentes muestras escultóricas del Campus de la *Universitat Politècnica de València*.

Muestra	Pendiente (mV^{-1})	Ordenada en el origen	r
3.1	$-0,53 \pm 0,02$	$4,1 \pm 0,3$	0,9990
5.2	$-0,31 \pm 0,002$	$4,4 \pm 0,3$	0,996
5.3	$-0,39 \pm 0,02$	$4,7 \pm 0,3$	0,997
8.1	$-0,53 \pm 0,02$	$3,0 \pm 0,2$	0,997
8.3	$-0,4 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,8$	0,991
8.5	$-0,42 \pm 0,08$	$3,7 \pm 0,8$	0,993

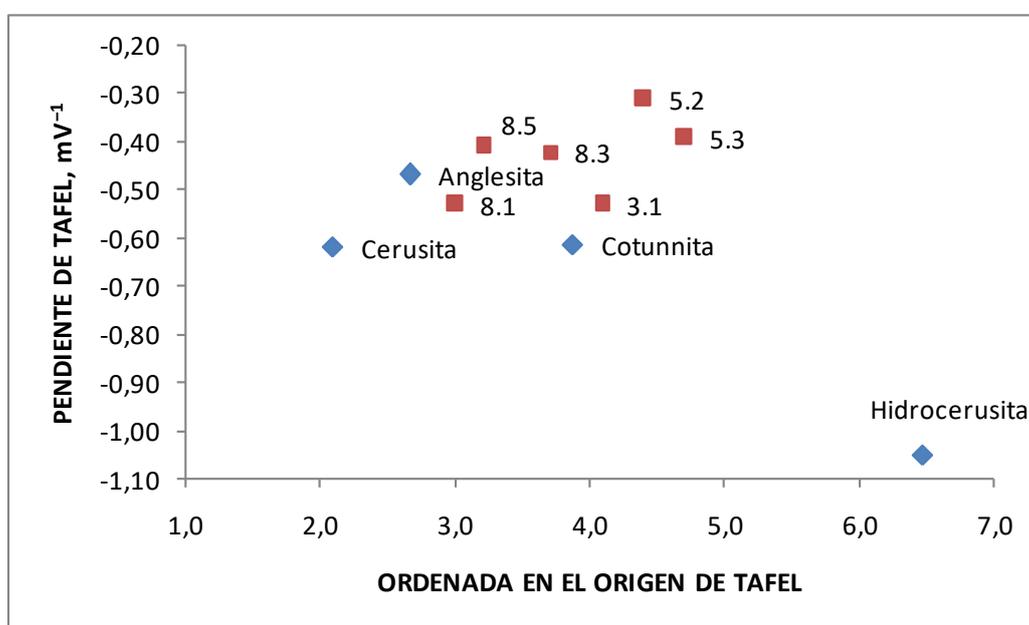


Figura V.2.2.3.1.2. Diagrama bidimensional de Tafel generalizado en el que se representa la pendiente frente a la ordenada en el origen calculadas en el pico de reducción de plomo de las muestras ricas en plomo y los productos de referencia.

Tomando como base el modelo de Lovric, Scholz, Oldhman y coautores [Schröder *et al.*, 2000] sobre la electroquímica de sólidos permeables a la inserción/deinserción iónica y a los estudios previos sobre la reducción de compuestos de plomo mediante AFM-VIMP [Hasse y Scholz, 1995; Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Mas-Barberà, 2007], es posible admitir que la reducción de los productos de corrosión de plomo a plomo metálico involucraría el ingreso concertado de electrones procedentes de la base del electrodo y protones procedentes del electrolito dando lugar a la formación de una capa de reacción cuyo desarrollo a través de los cristales del mineral padre está acompañado por la formación topotáctica de una cristal metálico. Si hay compuestos aislantes y por tanto no reducibles bloqueando parcialmente el contacto entre el producto de corrosión reducible con la superficie del electrodo y/o el electrolito, el proceso de reducción estaría parcialmente impedido, por lo que el efecto resultante sería equivalente a una caída óhmica no compensada (Figura V.2.2.3.1.3a). En cambio, en presencia de inclusiones metálicas existe la posibilidad de que se promueva el transporte de electrones a través del componente metálico (Figura V.2.2.3.1.3b).

Dado que la reducción de los productos de corrosión del plomo ocurre a potenciales en torno a 400 mV, más negativos que aquellos a los que se reducen la cuprita, los carbonatos básicos de cobre y los minerales de los grupos de la atacamita y de la brochantita, cuando el proceso tiene lugar ya se han formado previamente depósitos de cobre metálico. Teniendo en cuenta que la deposición de cobre ocurre en la proximidad de la interfase mineral / superficie del electrodo, la presencia de este depósito metálico resultaría en la alteración del transporte electrónico desde el electrodo. En resumen, como se esquematiza en la Figura V.2.2.3.1.3, el transporte electrónico para la reducción de los productos de corrosión de plomo desde el sustrato del grafito, estaría también facilitado por la mediación del cobre metálico o dificultado por la interposición de nuevos materiales. En estas circunstancias, uno puede esperar que los parámetros cinéticos para la reducción de los productos de corrosión de plomo se alteren significativamente, con la consecuente modificación de los parámetros de Tafel.

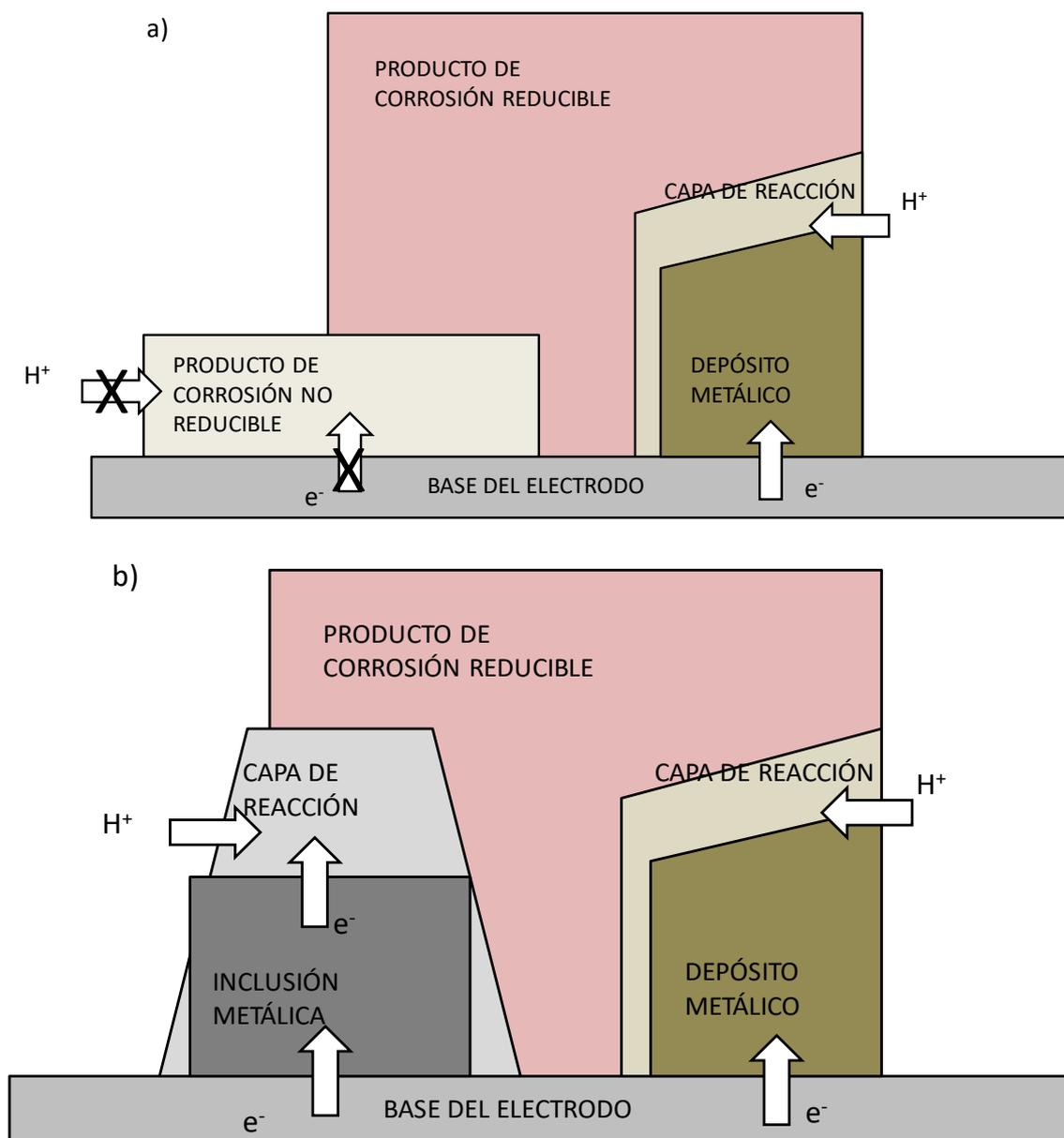


Figura V.2.2.3.1.3. Descripción esquemática de la reducción electroquímica de un producto de corrosión a su correspondiente metal en presencia de: a) minerales no reducibles; b) inclusiones metálicas. La parte derecha de los esquemas ilustran el proceso de reducción cuando tiene lugar sin impedimento mientras que la parte izquierda describe el proceso en presencia de minerales aislantes y no reducibles (a) o inclusiones metálicas o metales depositados previamente procedentes de otros minerales (b).

V.2.2.3.2 Efecto de la resistencia óhmica no compensada

De acuerdo con las ideas anteriores, cabe esperar que la presencia de una proporción significativa de productos de corrosión de plomo resulte en una alteración de la respuesta voltamperométrica de los productos de corrosión de cobre y viceversa. Las muestras reales de capas de corrosión extraídas de obra escultórica conforman, sin

embargo, un sistema más complejo. Por un lado, en las muestras hay presencia de diferentes productos de corrosión de cobre que se reducen al mismo potencial, originando una única curva voltamperométrica, por lo que los parámetros de la recta estarán en función de varias componentes relacionadas por la proporción en la que se encuentren dichos productos de corrosión en la muestra. Por otra parte, los compuestos electroactivos de cobre se encuentran inmersos en una matriz constituida por un conjunto de micropartículas entre las cuales se encuentran sustancias electroquímicamente inertes al potencial de reducción de los productos de corrosión de cobre. Todos estos factores pueden en principio representarse como equivalentes a la aparición de una caída óhmica no compensada, R_{Ω} , en la célula electroquímica que puede expresarse introduciendo un término adicional iR_{Ω} en la ecuación (1):

$$i_A = q_A h_A \exp[-\beta_A(E - E_p - iR_{\Omega A})] \quad (4)$$

Dado que los efectos capacitativos se minimizan por la utilización de la voltamperometría de onda cuadrada y considerando que el término exponencial es muy pequeño al inicio de la curva voltamperométrica, la ecuación (4) puede simplificarse en:

$$i_A \approx \frac{q_A h_A [1 - \beta_A(E - E_p)]}{1 - q_A h_A \beta_A R_{\Omega A}} \approx \frac{q_A h_A \exp[-\beta_A(E - E_p)]}{1 - q_A h_A \beta_A R_{\Omega A}} \quad (5)$$

Por otra parte, la ecuación (2) puede modificarse mediante la introducción de un término relacionado con la depleción del pico provocada por una resistencia no compensada ($R_{\Omega A}$).

$$i_{pA} = q_A g_A (1 - \chi_A E_p / R_{\Omega A}) \quad (6)$$

donde se ha introducido un coeficiente (χ_A) representativo del decrecimiento del pico voltamperométrico. Combinando las ecuaciones (5) y (6) resulta la siguiente ecuación [Doménech-Carbó *et al.*, 2016]:

$$\ln\left(\frac{i_A}{i_{pA}}\right) \approx \ln\left(\frac{h_A}{g_A}\right) - \ln(1 - q_A h_A \beta_A R_{\Omega A}) - \ln(1 - \chi_A E_p / R_{\Omega A}) - \beta_A(E - E_p) \quad (7)$$

Esta ecuación predice una dependencia lineal entre el logaritmo del cociente i_A/i_{pA} y el potencial aplicado en la región inicial del pico voltamperométrico y reduce a la ecuación (3) cuando la resistencia óhmica no compensada sea despreciable. Si consideramos que el compuesto A está diluido en una matriz inerte M, sobre la

superficie del electrodo se formaría un depósito homogéneo A+M, de modo que la ecuación (7) se transforma en:

$$\ln\left(\frac{i_A}{i_{pA}}\right) \approx \ln\left(\frac{h_A}{g_A}\right) - \ln(1 - q_A h_A \beta_A R_{\Omega(A+M)}) - \ln(1 - \chi_A E_p / R_{\Omega(A+M)}) - \beta_A (E - E_p) \quad (8)$$

Las ecuaciones (7) y (8) conducen a representaciones de Tafel con la misma pendiente que en ausencia de efectos resistivos no compensados pero con diferente ordenada en el origen.

Por otra parte, la resistencia óhmica no compensada, $R_{\Omega A}$, puede relacionarse con las propiedades de los materiales que forman el depósito sobre el electrodo considerando que se distribuyen en una capa de espesor d cubriendo completamente la superficie del electrodo, de área S . La resistencia óhmica de dicha capa puede expresarse como:

$$R_{\Omega A} = \frac{1}{\sigma_A} \frac{d}{S} = \frac{1}{\sigma_A \rho_A} \frac{q_A}{S} \quad (9)$$

Donde ρ_A y σ_A son, respectivamente, la densidad y la conductividad de A bajo las condiciones operacionales. Por lo tanto, el producto $q_A R_{\Omega A}$ será:

$$q_A R_{\Omega A} = \frac{d^2 \rho_A}{\sigma_A} \quad (10)$$

Ahora vamos a considerar que el compuesto A está diluido en una matriz inerte M de modo que un depósito homogéneo A+M de espesor d y área superficial S es formado de nuevo sobre la superficie del electrodo. Por tanto, la ecuación (3) sería reemplazada por:

$$\ln \frac{i_A}{i_{pA}} \approx \ln \frac{h_A}{g_A} - \ln(1 - q_A h_A \beta_A R_{\Omega(A+M)}) - \ln(1 - \chi_A E_p / R_{\Omega(A+M)}) - \beta_A (E - E_p) \quad (11)$$

En este caso, el volumen del depósito formado sobre la superficie del electrodo, considerando $f = q_M / q_A$, será:

$$dS = \frac{q_A}{\rho_A} + \frac{q_M}{\rho_M} = \frac{q_A}{\rho_A} \left(1 + f \frac{\rho_A}{\rho_M}\right) \quad (12)$$

Donde ρ_A y ρ_M son las densidades del compuesto A y de la matriz M respectivamente. Se puede asumir que el depósito A+M se comporta como una capa de

conductividad efectiva σ_{eff} , en función de las conductividades de los materiales A y M, σ_A y σ_M :

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{\sigma_A q_A + \sigma_M q_M}{q_A + q_M} = \sigma_A \left(\frac{1 + f \frac{\sigma_M}{\sigma_A}}{1 + f} \right) \quad (13)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (9) y (10) y asumiendo que el recubrimiento del área superficial del electrodo es completo, la resistencia óhmica del sistema A+M, $R_{\Omega(A+M)}$, sería:

$$R_{\Omega(A+M)} = \frac{1}{\sigma_{\text{eff}}} \frac{d}{S} = \frac{1}{\sigma_A} \frac{d}{S} \left[\frac{1 + f}{1 + f \frac{\sigma_M}{\sigma_A}} \right] \quad (14)$$

Por lo tanto, el producto $q_A R_{\Omega(A+M)}$, se expresa:

$$q_A R_{\Omega(A+M)} = \frac{d^2 \rho_A}{\sigma_A} \left[\frac{1 + f}{\left(1 + f \frac{\sigma_M}{\sigma_A}\right) \left(1 + f \frac{\rho_A}{\rho_M}\right)} \right] \quad (15)$$

Comparando las ecuaciones (8) y (11) se puede ver que los valores de la ordenada en el origen de Tafel para los depósitos A y A+M dependen de los valores relativos de $R_{\Omega A}$ y $R_{\Omega(A+M)}$ y de los términos $q_A R_{\Omega A}$ and $q_A R_{\Omega(A+M)}$. Esto significa que la resistencia de la capa A+M será mayor, menor o igual que la de la capa A para un volumen idéntico en función de los valores relativos de las densidades y conductividades de A en la matriz. Por lo tanto, comparando las ecuaciones (12) y (13) con las ecuaciones (14) y (15) y asumiendo densidades similares para el compuesto electroactivo y la matriz ($\rho_A \approx \rho_B$), si $\sigma_A > \sigma_M$, entonces $q_A R_{\Omega A} < q_A R_{\Omega(A+M)}$ y el valor absoluto de $\ln(1 - h_A \beta_A q_A R_{\Omega(A+M)})$ será mayor que el valor absoluto de $\ln(1 - h_A \beta_A q_A R_{\Omega A})$. Sin embargo, si $\sigma_A > \sigma_M$, $1/R_{\Omega A} > 1/R_{\Omega(A+M)}$ y el valor absoluto de $\ln(1 - \chi_A E_p / R_{\Omega(A+M)})$ será inferior al valor absoluto de $\ln(1 - \chi_A E_p / R_{\Omega A})$.

Asumiendo que la depleción de la corriente de pico tiene un valor bajo, tal y como se puso de manifiesto previamente [Doménech-Carbó *et al.*, 2013a], parece razonable concluir que, en general, cuando $\sigma_A > \sigma_M$, el valor de la ordenada en el origen de Tafel

para un depósito A+M será desplazado negativamente respecto al valor correspondiente para un depósito equivalente A.

Cabría esperar que, a los potenciales a los cuales los productos de corrosión del cobre se reducen, la presencia de productos de corrosión de plomo y de otras sustancias circundantes inertes debería dar lugar a un incremento o decrecimiento de la caída óhmica no compensada respecto a un depósito puro de minerales de cobre y, consecuentemente, un desplazamiento positivo o negativo de la ordenada en el origen de Tafel según las conductividades relativas. En el caso de los grupos de muestras de tipo Ib e Ic este efecto es pequeño y los datos puntuales se localizan en las regiones del diagrama correspondientes a los carbonatos básicos de cobre o a los trihidroxicloruro de cobre, respectivamente. En el caso de las muestras Ia se aprecia un desplazamiento ligeramente negativo de la ordenada de Tafel, que se atribuye al decrecimiento de la conductividad de las muestras respecto al material de referencia de cuprita.

De forma similar, la posición del grupo de muestras de tipo II en el diagrama puede ser interpretada como el resultado de un desplazamiento negativo de la ordenada en el origen de Tafel de los productos de corrosión predominantes, minerales del grupo de trihidroxicloruro de cobre, tal y como se esperaba cuando la conductividad de las muestras era más baja que la conductividad de los minerales de referencia de este grupo. Este efecto podría ser debido a la presencia de una proporción relativamente grande de productos de corrosión de plomo, coincidente con las respuestas voltamperométricas observadas. Consecuentemente, se observa un desplazamiento positivo de la ordenada en el origen de Tafel cuando se estudia la reducción de los productos de corrosión de plomo (Figura V.2.2.3.1.2)

Estos hechos pueden ser interpretados en términos de diferentes valores de densidad y conductividad de los depósitos de los productos de corrosión del plomo respecto a esos parámetros para minerales del grupo de carbonatos básicos de cobre. Los valores del cociente $q_A R_{\Omega(A+M)} / q_A R_{\Omega A}$ son sensible a cambios relativamente pequeños de los cocientes σ_A / σ_M and ρ_A / ρ_M para los que se podrían esperar variaciones en los intervalos de 10 a 0,1 y de 2 a 0,5.

V.2.2.4. Microscopía electroquímica de barrido (SECM)

El estudio local de los procesos de corrosión sobre las muestras se llevó a cabo mediante microscopía electroquímica de barrido aplicando diferentes potenciales al sustrato. Las muestras se fijaron sobre un lecho de pasta de carbono y se pusieron en contacto con una disolución tampón fosfato 0,10 M a pH 7. No se llevó a cabo la desoxigenación con el fin de emplear la reducción electroquímica del oxígeno como par redox testigo [Doménech-Carbó *et al.*, 2015a].

En la Figura V.2.2.4.1 están representados el mapa de color y la imagen topográfica obtenidos en la primera etapa experimento llevado a cabo sobre la muestra 3.1. En este punto todavía no se aplicó ningún potencial sobre el electrodo sustrato y únicamente se promovió la reducción electroquímica del oxígeno disuelto aplicando un potencial de $-0,65$ V. En la imagen topográfica se pueden observar dos regiones claramente diferenciadas. Por un lado se encuentra una zona uniforme correspondiente a la pasta de carbono que rodea la muestra. Por otro, se observa una señal de retorno (*feedback*) negativa bastante irregular que se corresponde con las capas de corrosión estratigrafiadas. En el mapa de color también se pueden distinguir ambas zonas, la de mayor conductividad correspondiente a la pasta de carbono, y la más irregular correspondiente a la muestra.

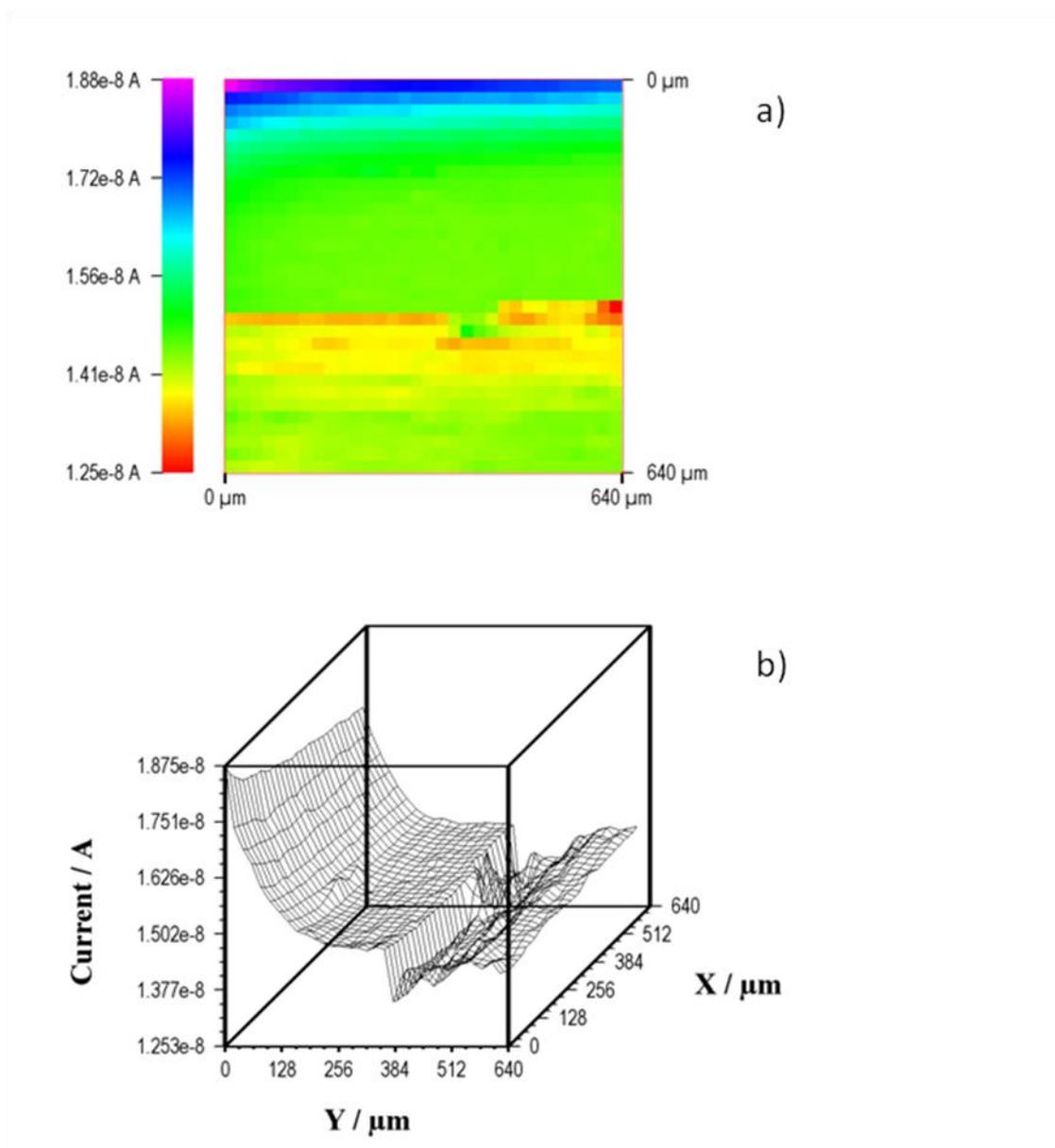


Figura V.2.2.4.1. Mapa de color (a) y perfil topográfico (b) obtenidos para la muestra 3.1 en contacto con disolución tampón fosfato 0,10 M y pH 7,0, sin desoxigenar, aplicando un potencial de $-0,65$ V al electrodo testigo y sin aplicar ningún potencial al sustrato [Doménech-Carbó *et al.*, 2016d].

En la Figura V.2.2.4.2 están representados el mapa de color y la imagen topográfica del segundo paso del experimento. Se aplicó al electrodo sustrato un potencial de $-0,25$ V, con el fin de desencadenar las reacciones de reducción de los compuestos de cobre. Como se puede observar, ambas imágenes han cambiado sustancialmente, lo cual se debe al depósito de cobre metálico sobre el electrodo.

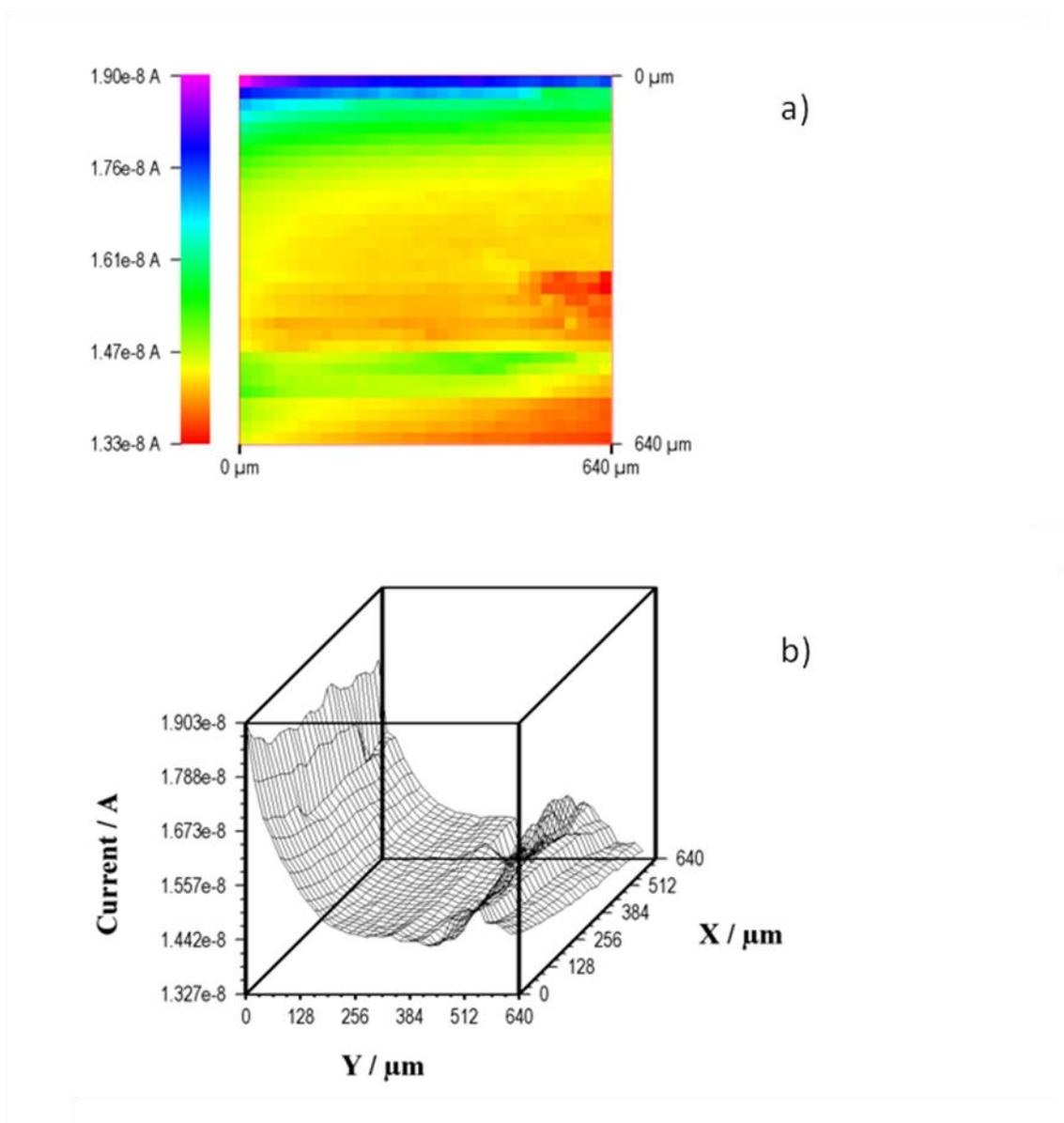


Figura V.2.2.4.2. Mapa de color (a) y perfil topográfico (b) obtenidos para la muestra 3.1 en contacto con disolución tampón fosfato 0,10 M y pH 7,0, sin desoxigenar, aplicando un potencial de $-0,65$ V al electrodo testigo y un potencial de $-0,25$ V al sustrato [Doménech-Carbó *et al.*, 2016d].

A continuación se aplicó un potencial de $-0,75$ V al electrodo sustrato. Se trata de un potencial lo suficientemente negativo como para desencadenar las reacciones de reducción de los productos de corrosión del plomo. En la Figura V.2.2.4.3 están representados el mapa de color y el perfil topográfico obtenidos en este proceso. En el mapa de color (a) se observan varias señales de retorno negativo en lugares diferentes a los registrados en los pasos previos y una señal de retorno positivo en la región central,

donde anteriormente aparecía retorno negativo. En el perfil topográfico esta última señal se corresponde con una elevación significativa.

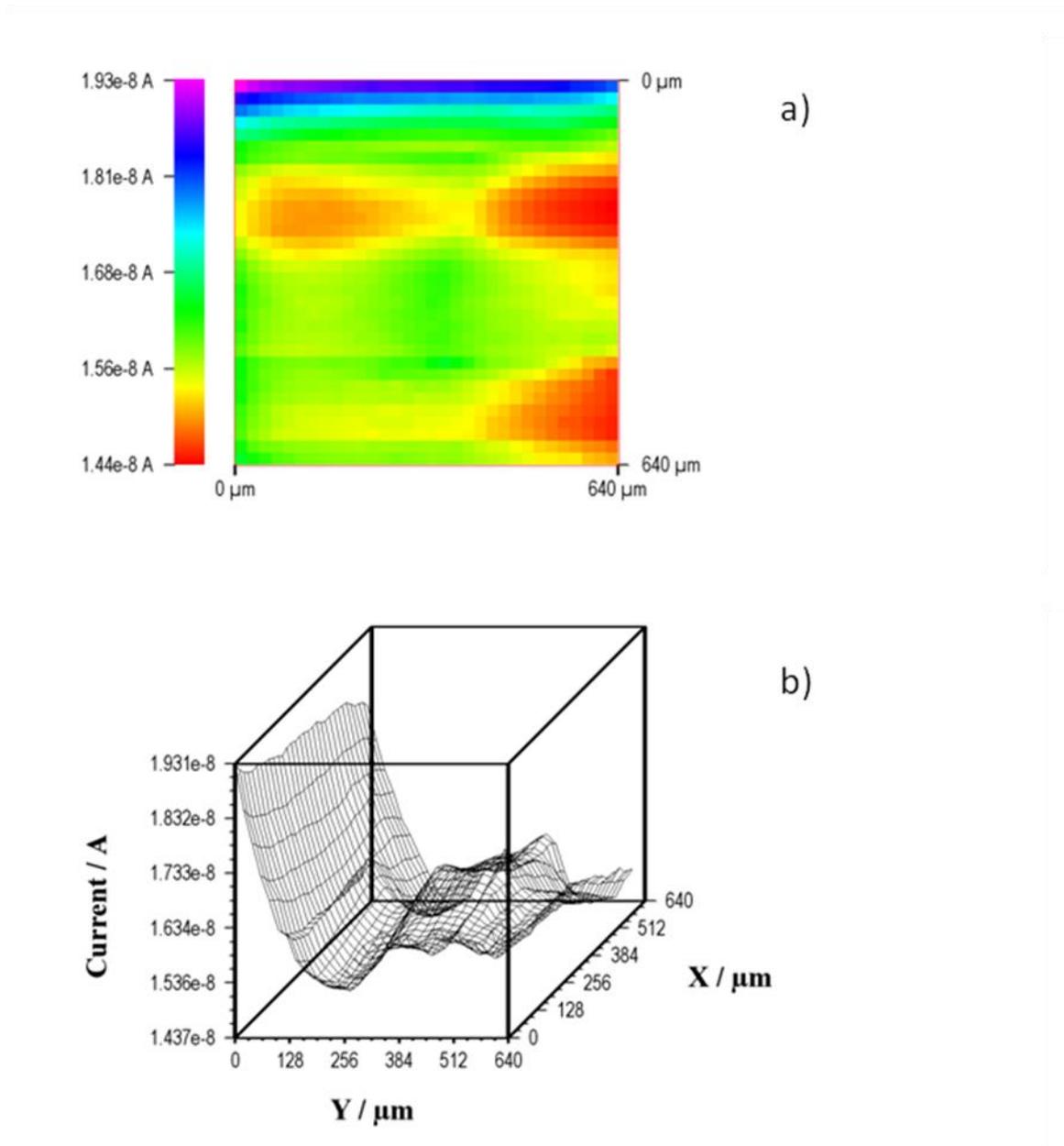


Figura V.2.2.4.3. Mapa de color (a) y perfil topográfico (b) obtenidos para la muestra 3.1 en contacto con disolución tampón fosfato 0,10 M y pH 7,0, sin desoxigenar, aplicando un potencial de $-0,65$ V al electrodo testigo y un potencial de $-0,75$ V al sustrato [Doménech-Carbó *et al.*, 2016d].

Estas señales, producidas como consecuencia de la reducción de los productos de corrosión de plomo y la consiguiente deposición de plomo metálico, ponen de

manifiesto que los compuestos de plomo se localizan en regiones diferentes a los productos de corrosión de cobre.

Finalmente, se realizó un nuevo barrido sobre la misma región de la muestra pero sin aplicar ningún potencial al sustrato. Como puede observarse en la Figura V.2.2.4.4, tanto el mapa de color como el perfil topográfico obtenidos son totalmente diferentes a los registrados al inicio del proceso, pese a que en ambos casos los experimentos se llevaron a cabo sin aplicar ningún potencial al electrodo sustrato. Este hecho puede ser atribuido a la deposición de cobre y plomo metálicos. Respecto al paso anterior, tanto el mapa de color como el perfil topográfico son similares, pero puede observarse que la conductividad en la región central se ha incrementado considerablemente, mientras que las regiones de retorno negativo se han reducido bastante. Este resultado se puede explicar por la formación de un depósito voluminoso de plomo metálico a través de intermediarios presentes en la disolución.

El experimento pone de manifiesto que los depósitos metálicos crecen en la misma zona donde se encontraban los granos de los minerales antes de la reducción electroquímica, dando lugar a la formación topotáctica de un cristal metálico. Esto significa que cuando tiene lugar la reducción de los productos de corrosión del plomo, ésta se produce en la vecindad de los cristales metálicos de cobre depositados sobre el electrodo, por lo cual el proceso es favorecido por el transporte electrónico a través de este metal formado previamente.

En cambio, el crecimiento de cristales de cobre metálico tiene lugar cuando hay presencia de minerales de plomo que no son reducibles a ese potencial. Por lo tanto, la presencia de compuestos inertes en la vecindad de los granos de minerales de cobre impide el transporte electrónico, de ahí que el efecto resultante sea similar a la presencia de una caída óhmica no compensada.

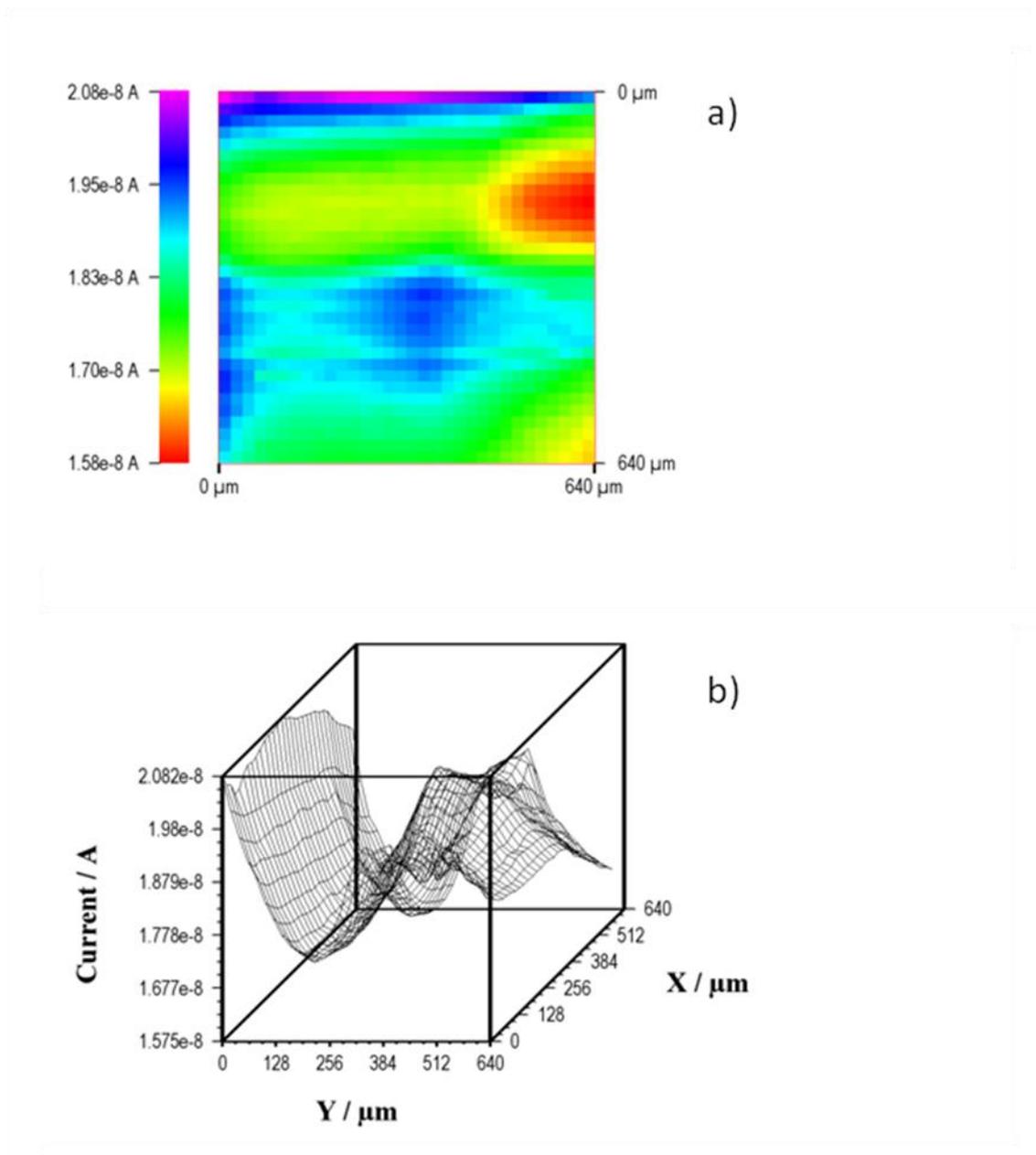


Figura V.2.2.4.4. Mapa de color (a) y perfil topográfico (b) obtenidos para la muestra 3.1 en contacto con disolución tampón fosfato 0,10 M y pH 7,0, sin desoxigenar, aplicando un potencial de $-0,65$ V al electrodo testigo y sin aplicar ningún potencial al sustrato [Doménech-Carbó *et al.*, 2016d].

V.2.3. Diagnóstico conservativo

La voltamperometría de micropartículas inmovilizadas permitió la identificación de productos de corrosión de cobre y de plomo en las muestras escultóricas de bronce contemporáneo estudiadas. A pesar de que el estudio no fue posible ser llevado a cabo sobre el núcleo metálico de las esculturas, por la necesidad de preservar la integridad de la obra artística, y por tanto hubo de hacerse sobre las capas de corrosión de las mismas, sí se puede afirmar, a la vista de los resultados electroquímicos obtenidos, que el plomo no está presente en la misma proporción en todas las obras, pudiéndose distinguir entre bronces con un considerable contenido en plomo y bronces donde este metal es minoritario. Los resultados son concordantes con los obtenidos mediante la técnica FESEM/EDX. Esta segunda técnica permitió caracterizar la microestructura de las capas de corrosión, identificándose dos tipos de distribución del plomo en la matriz metálica dependiendo de su proporción. De este modo, los bronces con muy poca presencia de plomo manifiestan una distribución granular regular, mientras que aquellos bronces altamente plomados presentan una distribución no uniforme en la que los gránulos de plomo se concentran rodeados por el sustrato microgranulado rico en cobre.

El análisis de Tafel generalizado llevado a cabo sobre el pico de reducción de los compuestos de cobre permitió discriminar las muestras en función de su producto de corrosión mayoritario. Los datos obtenidos sugieren que la composición de la pátina depende tanto de la composición del sustrato metálico como del entorno de las esculturas. Las muestras del tipo Ia se sitúan en el diagrama de Tafel bidimensional en las proximidades del patrón de cuprita, así que, por lo tanto, se trata de muestras en las que predomina la capa primaria de este mineral, lo cual sugiere que han sufrido muy poca alteración. Concretamente se trata de muestras de colores marrones o negruzcos, como es el caso de la muestra 5.4, extraída de una zona ocre de la escultura “Gades, la danza 2001”; de la 8.2, perteneciente a una zona de color marrón de la escultura “Pascua”; o la muestra 7.1, extraída de una zona visiblemente poco alterada y de color negruzco de la escultura “Unidad yunta”.

Las muestras de tonalidad verdosa se localizan en los extremos de la diagonal formada por las representaciones de Tafel de los patrones de corrosión de cobre. En esas regiones del diagrama se encuentran bien la atacamita, bien la malaquita. La presencia de trihidroxiclорuros de cobre (grupo de la atacamita, tipo Ic) se da en localizaciones

más aireadas y, por tanto, expuestas al ambiente de aerosol marino característico de las zonas próximas a la línea de costa, como es el caso del *Campus dels Tarongers de la Universitat Politècnica de València*. Ocurre, por ejemplo, en la muestra 6.2, localizada en una zona completamente expuesta no solo a la atmósfera, sino también a la acumulación de agua de lluvia, en la escultura “Otoño”. Normalmente se trata de muestras azuladas o verdosas, como es el caso de la muestra 4.1, de la escultura “El estudio”, o el de la muestra 2.2, de la escultura “Crónica del viento”. Dentro de este grupo hay tres muestras que, encontrándose en esa región del diagrama, aparecen considerablemente alejadas del patrón de atacamita. Se trata de muestras extraídas de zonas azuladas o verdosas de la escultura “Gades, la dança 2001” y especialmente de la muestra 3.1, correspondiente a una zona bastante corroída de la escultura “Alegoría de la mujer”, con apariencia de corresponder a una pátina artificial aplicada con fines estéticos.

Los carbonatos básicos de cobre fueron los productos de corrosión mayoritarios en las muestras extraídas de las zonas más próximas al suelo (tipo Ib), como ocurre con las muestras 8.4, extraída de la región inferior de la escultura “Pascua”, o de la muestra 4.4, perteneciente a una zona muy próxima al suelo de la escultura “El estudio”. También es el caso de la muestra 2.1, perteneciente a la escultura “Crónica del viento”, sobre la que hay un depósito de considerable tamaño de carbonato cálcico.

Por último, el análisis de Tafel también permitió discriminar un segundo grupo de muestras, de alto contenido en plomo, que no se alinean en la diagonal de los productos de corrosión de cobre. Se trata de muestras de tonalidades azules y verdes de la escultura “Pascua” y, tras modelizar su respuesta voltamperométrica asumiendo una caída óhmica no compensada provocada por la gran presencia de plomo, y tras contrastar con los resultados obtenidos mediante FESEM/EDX, se puede concluir que su producto mayoritario es de tipo trihidroxicloruro.

Estos resultados obtenidos son muy interesantes desde el punto de vista de la conservación del patrimonio metálico expuesto al aire libre, ya que ponen de manifiesto que la localización de una escultura expuesta al aire libre es uno de los puntos más importantes para explicar los fenómenos de degradación que puede sufrir, e incluso una misma obra escultórica puede presentar zonas susceptibles a sufrir procesos de alteración corrosiva diferentes según su localización: proximidad al suelo, mayor o

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.2. Estudio de la colección escultórica de la UPV

menor aireación, etc. Por lo tanto, un estudio detallado de la localización de los diferentes productos de corrosión en una obra puede ayudar a diseñar una estrategia eficaz en la protección de la obra de arte.

V.3. ESTUDIO DE BRONCES PLOMADOS (1)

V.3.1. Estudio morfológico y composicional

V.3.1.1. Estudio de las pesas del yacimiento arqueológico de Gádara

La caracterización de la micromorfología de las capas de corrosión de la colección de pesas extraídas del yacimiento romano de Gádara (Jordania) fue llevada a cabo mediante el examen por microscopia óptica (MO) y microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), al igual que en las muestras contemporáneas del campus escultórico de la UPV (sección V.2.1). Siguiendo el mismo procedimiento analítico, se realizó el análisis elemental de las muestras mediante FESEM/EDX y el análisis mineralógico mediante espectroscopia infrarroja. Debe resaltarse que no se tuvo acceso a los objetos arqueológicos sino solamente a los materiales pulverulentos extraídos de las capas de corrosión de los mismos.

La Figura V.3.1.1.1 corresponde a una imagen obtenida mediante microscopio óptico de un fragmento granular de la muestra 15W. El fragmento, de aproximadamente 400 μm de diámetro equivalente, presenta color pardo, estando recubierto de agregados microcristalinos. El núcleo interno del fragmento, correspondiente a los productos de corrosión metálicos, fue examinado más detalladamente mediante microscopia electrónica de barrido (Figura V.3.1.1.2), pudiéndose observar una superficie granular.



Figura V.3.1.1.1. Microfotografía obtenida mediante luz especular reflejada de la muestra 15W (80x)

El análisis elemental permitió la identificación de plomo (Pb) como elemento metálico mayoritario en la muestra a partir de sus líneas de emisión características en los espectros de rayos-X adquiridos en análisis puntuales. En la mayoría de los análisis llevados a cabo sobre la muestra apenas se identificó la presencia de cobre (Cu), lo que puede deberse al efecto protector del plomo, es decir, la mayor facilidad de este metal a corroerse que conlleva a que en aleaciones ricas en plomo, las capas de corrosión estén conformadas mayoritariamente por productos de corrosión de este metal. El Espectro 4 (Figura V.3.1.1.3) corresponde al análisis de uno de los escasos puntos en los que el cobre (Cu), acompañado de estaño (Sn), es el metal mayoritario. En este caso, junto a las líneas de emisión del cobre, aparecen las del oxígeno (O) y las del cloro (Cl), lo que indicaría que se han formado productos de corrosión de cobre de tipo trihidroxicloruro. En el caso del plomo (Pb), sus líneas de emisión se encuentran acompañadas por las de oxígeno (O), lo que puede considerarse indicativo de la presencia de óxidos (litargirio, PbO) y/o carbonatos de tipo cerusita (PbCO₃), como productos de corrosión principales.

Además de los productos de corrosión de plomo y cobre, se identifican carbonato cálcico (CaCO₃) (a partir de las líneas de emisión características del calcio (Ca)), y minerales componentes de las arcillas (a partir de las líneas características del

silicio (Si), aluminio (Al) y hierro (Fe)). La presencia de calcita se corrobora mediante el análisis por espectroscopia infrarroja (Figura V.3.1.1.4), a partir de la banda de vibración de tensión asimétrica ν_3 del grupo carbonato a 1420 cm^{-1} , la banda de flexión asimétrica ν_2 del grupo carbonato a 880 cm^{-1} y la banda de flexión simétrica ν_4 del grupo carbonato a 712 cm^{-1} . La presencia de minerales arcillosos se identifica a través de las bandas de vibración de tensión del grupo silicato a 1030 y 920 cm^{-1} [Van der Marel y Beutelspracher, 1976]. A pesar de que las anteriores bandas de absorción enmascaran las posibles bandas diagnóstico de los productos de corrosión de cobre y plomo, las señales que aparecen a 1480 cm^{-1} y 1050 cm^{-1} podrían atribuirse a la presencia de cerusita (PbCO_3) [Bouchard y Smith, 2002].

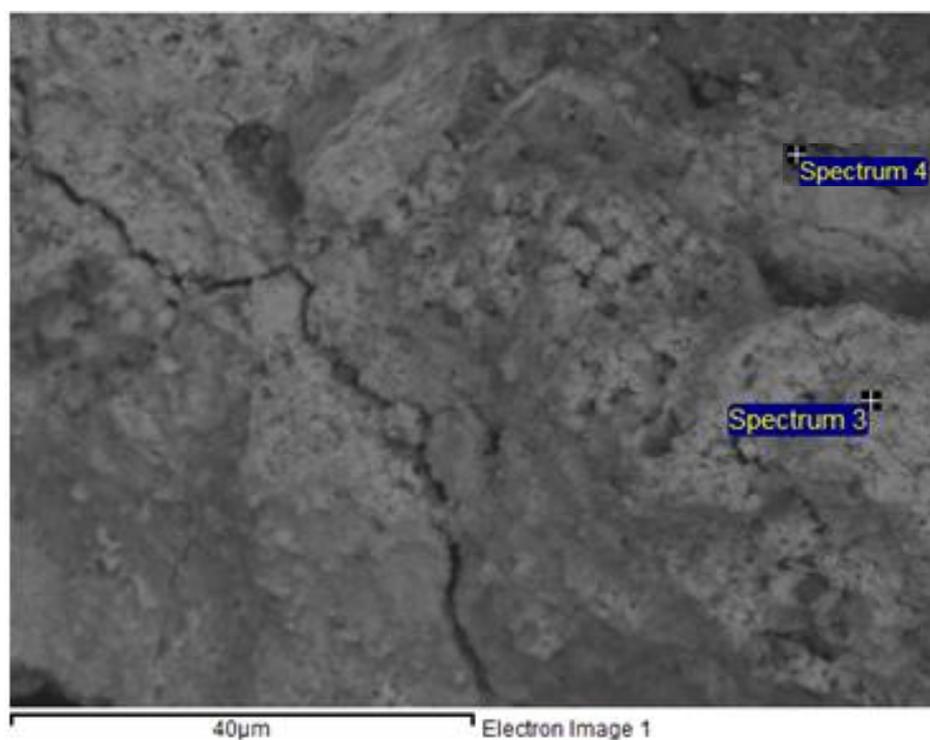


Figura V.3.1.1.2. Imagen obtenida mediante FESEM (1400x) de la muestra 15W donde se indican los puntos donde se lleva a cabo el microanálisis puntual por EDX.

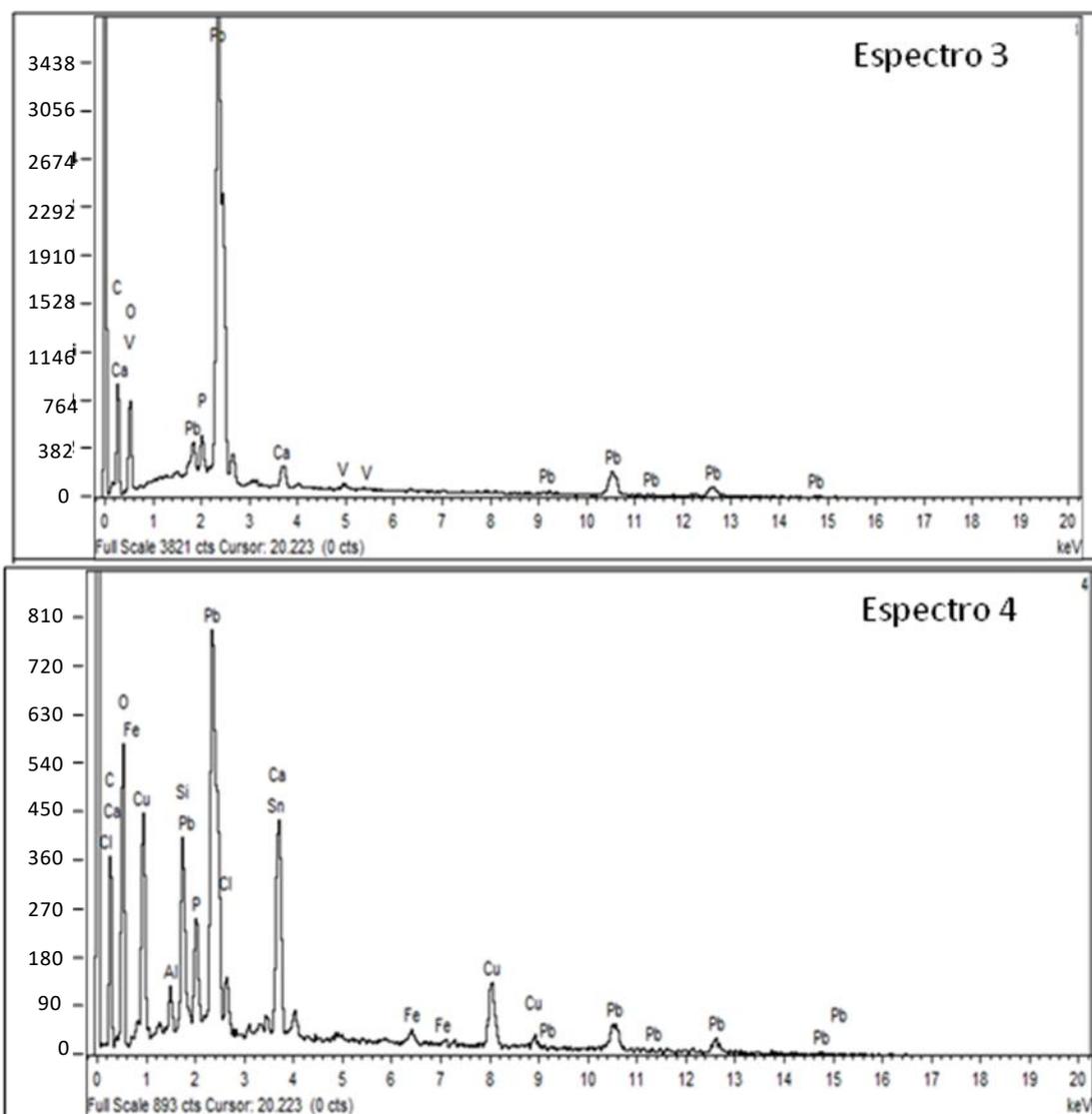


Figura V.3.1.1.3. Espectros de EDX medidos en los puntos marcados en la Figura V.3.1.1.2 de la muestra 15W.

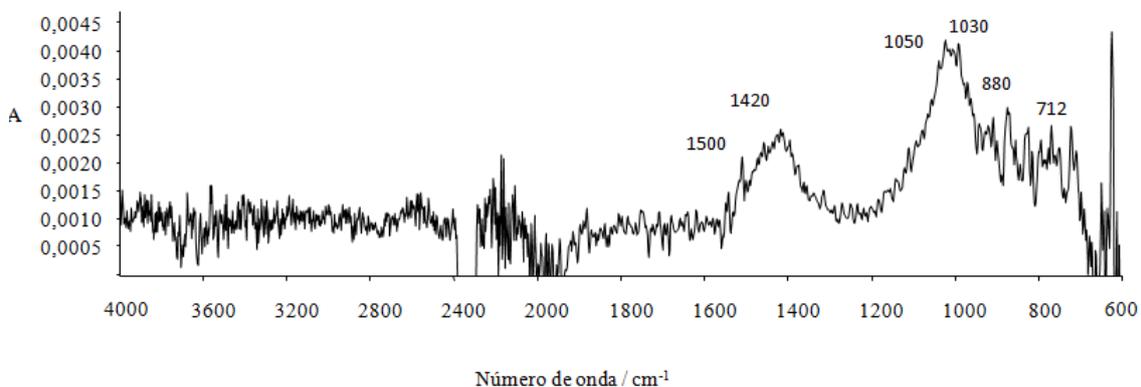


Figura V.3.1.1.4. Espectro de absorción IR de la muestra 15W.

En la Figura V.3.1.1.5 puede verse una fotografía obtenida mediante microscopía óptica de un fragmento de la muestra 1W. Se trata de un fragmento de longitud aproximada de 500 μm , caracterizado por tonos grises y brillo metálico y la presencia de algunos microdepósitos de tonos más claros. En la Figura V.3.1.1.6 se observa una imagen de electrones retrodispersados obtenida mediante FESEM y en la que se aprecia una superficie microgranulada de distribución irregular.

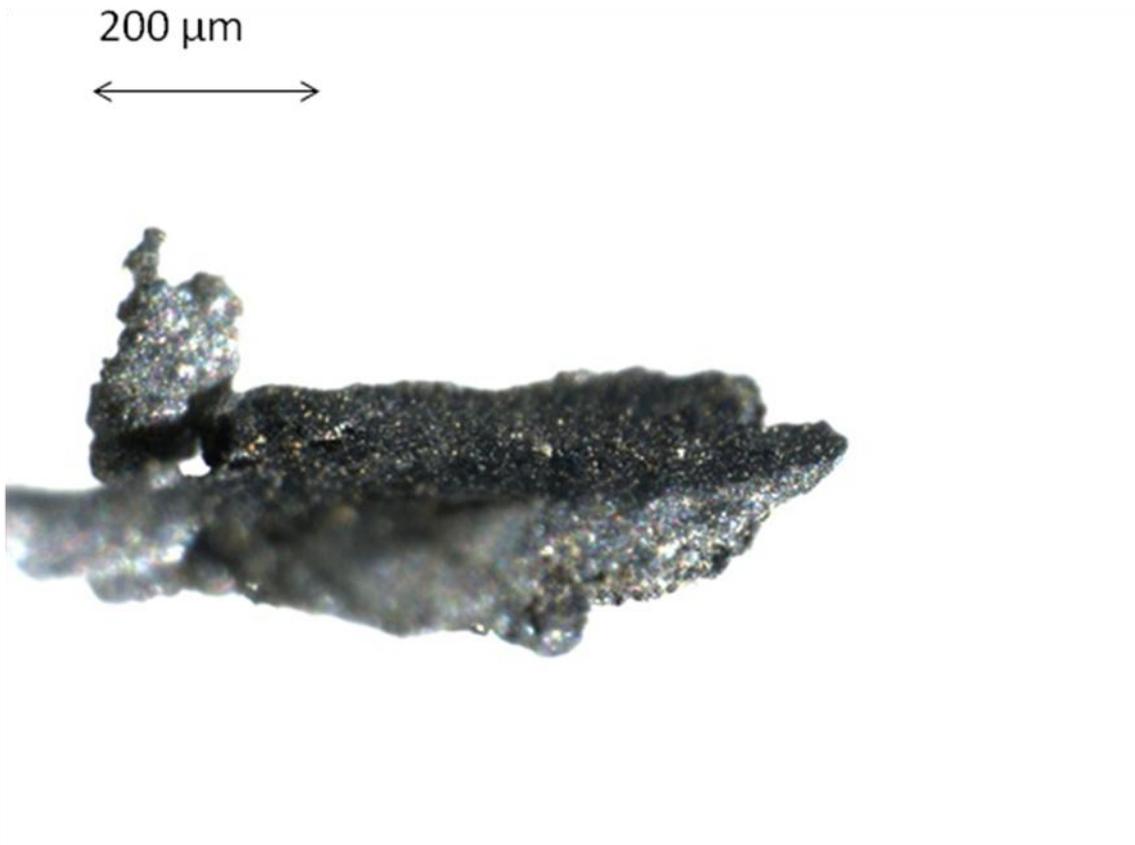


Figura V.3.1.1.5. Microfotografía (luz especular reflejada) de la muestra 1W (63x).

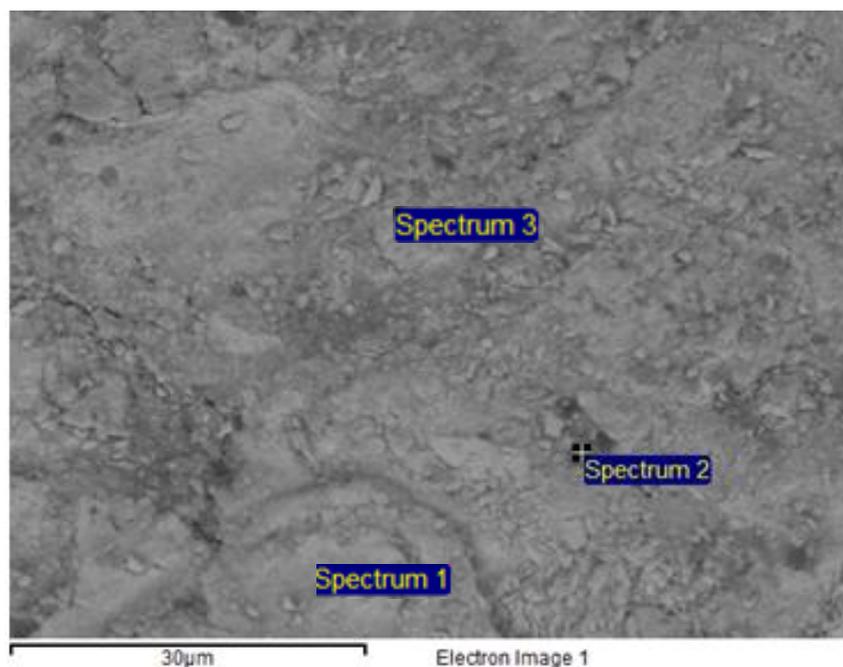


Figura V.3.1.1.6. Imagen obtenida mediante FESEM de la muestra 1W (1600x) en la que se indican los puntos donde se llevó a cabo el microanálisis por EDX.

El microanálisis mediante EDX efectuado sobre puntos de la muestra revela que, al igual que en el caso anterior, el plomo (Pb) es el elemento mayoritario y que probablemente se encuentran formando óxidos y carbonatos, ya que sus líneas de emisión características está acompañada por las líneas del oxígeno (O). La presencia de líneas características del cobre (Cu), de menor intensidad, indica que la muestra está compuesta por una aleación de cobre y plomo (Figura V.3.1.1.7). Por otro lado, el Espectro 2, adquirido sobre un depósito, está caracterizado por la presencia de líneas de emisión características del silicio (Si), del aluminio (Al) y del calcio (Ca), que podrían asociarse a la presencia de depósitos calcáreos y de tipo aluminosilicato sobre la pátina.

El espectro de absorción IR de la Figura V.3.1.1.8 está dominado por una banda a 1420 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión del grupo carbonato de la calcita (CaCO_3), que también presenta bandas de flexión características a 880 cm^{-1} y 700 cm^{-1} . La cerusita (PbCO_3) se identifica a partir de la vibración de tensión del grupo carbonato a 1500 cm^{-1} y la vibración de tensión a 1050 cm^{-1} .

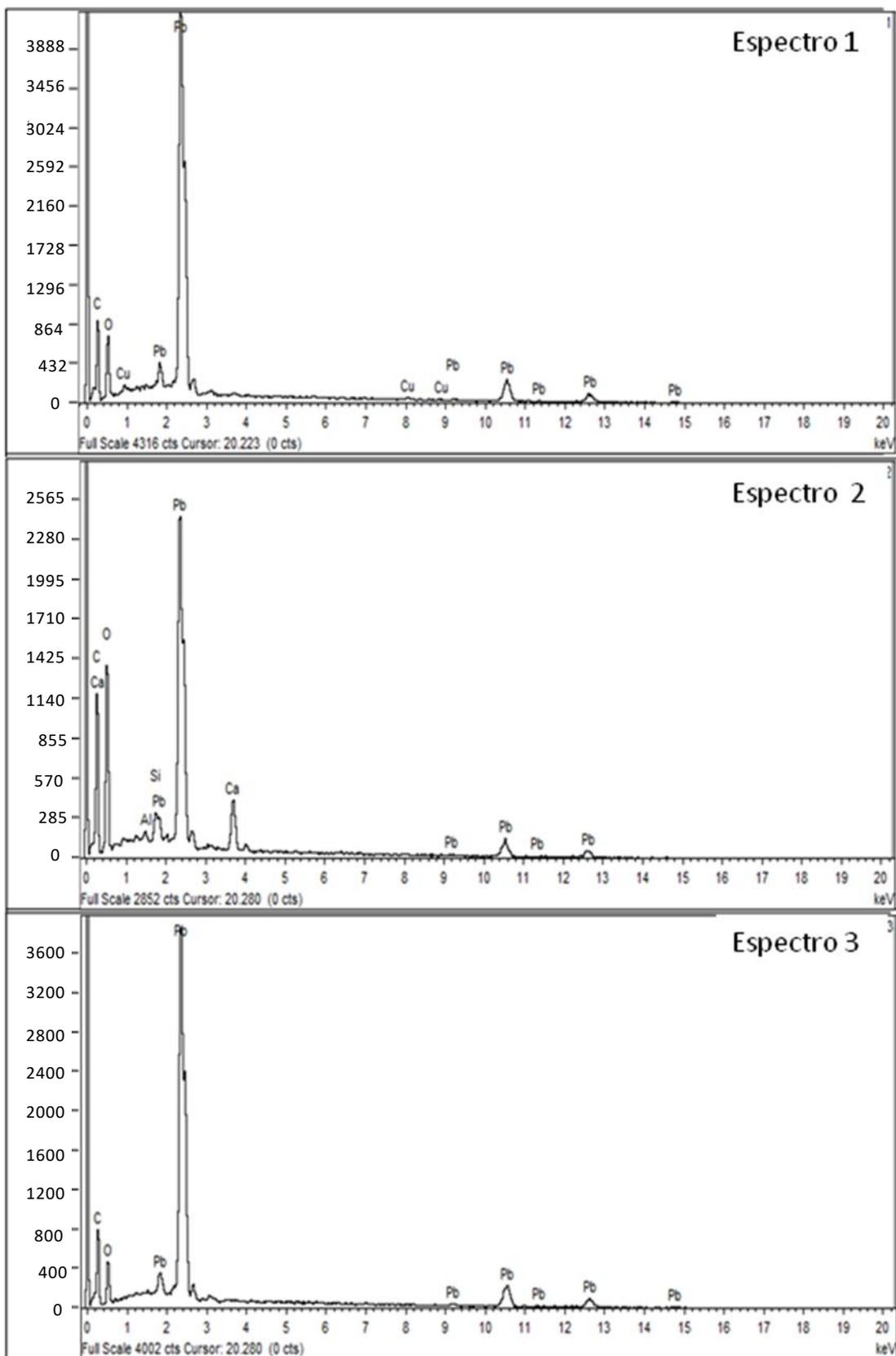


Figura V.3.1.1.7. Espectros de EDX medidos en los puntos marcados en la Figura V.3.1.1.6 de la muestra 1W.

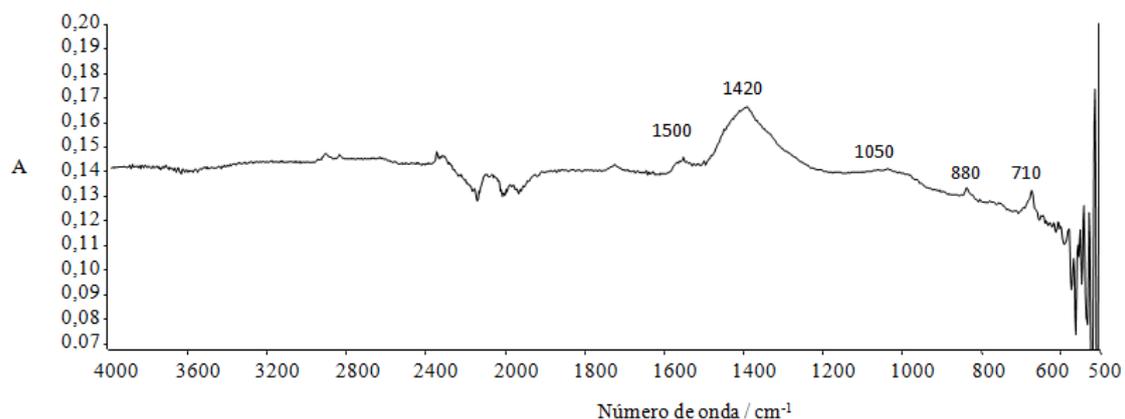


Figura V.3.1.1.8. Espectro de absorción IR de la muestra 1W registrado entre 4000 y 500 cm^{-1} .

La microfotografía obtenida a través del microscopio óptico, que se expone en la Figura V.3.1.1.9, corresponde a un fragmento de la muestra 22W. Como en los casos anteriores, predominan los tonos negruzcos y grisáceos. En la Figura V.3.1.1.10 se puede observar una imagen de electrones retrodispersados obtenida mediante FESEM en la que se indica el área y zona puntual donde se realizaron los análisis.



Figura V.3.1.1.9. Microfotografía obtenida mediante luz especular reflejada de la muestra 22W (50X).

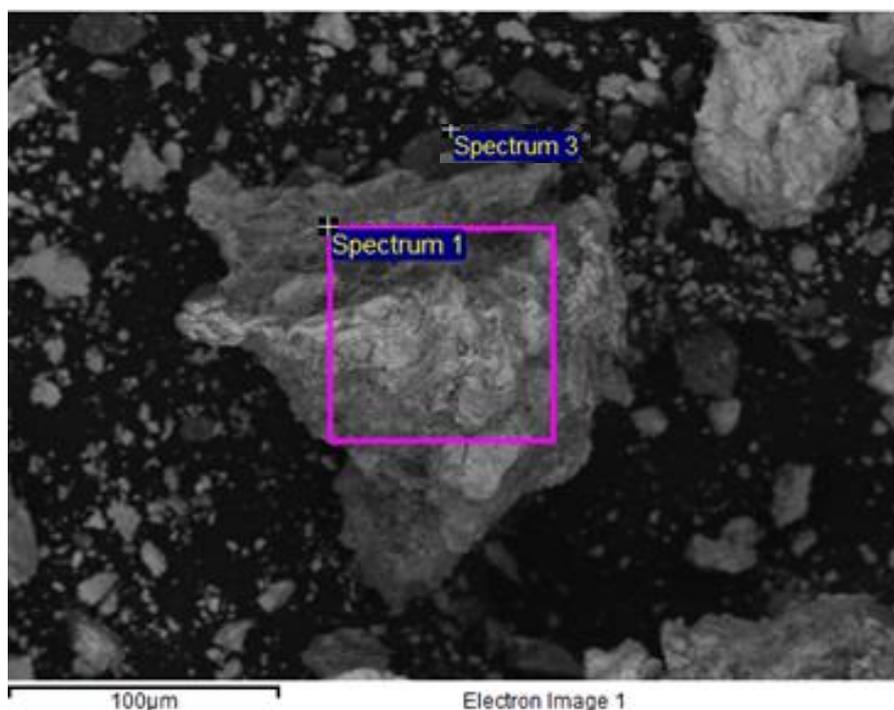


Figura V.3.1.1.10. Imagen de la muestra 22W obtenida mediante FESEM (360x) en la que se indican las zonas donde fue llevado a cabo el microanálisis de EDX.

El Espectro 1 de rayos-X de la Figura V.3.1.1.11 se caracteriza por unas líneas de emisión muy intensas correspondientes al plomo (Pb), acompañadas de las líneas de emisión características del oxígeno (O) y del calcio (Ca), indicativo de la presencia de óxidos de plomo tipo litargirio (PbO) y de carbonato de calcio (CaCO₃), composición que podría corresponder con los depósitos superficiales, por lo que probablemente corresponda con la cara externa de la muestra, más expuesta a la corrosión. Por otro lado, en el Espectro 3 aparecen las líneas de emisión típicas del cobre (Cu) y del zinc (Zn), acompañadas de las líneas de azufre (S) y cloro (Cl), asociadas a la cara interna de la muestra, correspondientes a una aleación ternaria de cobre, plomo y zinc.

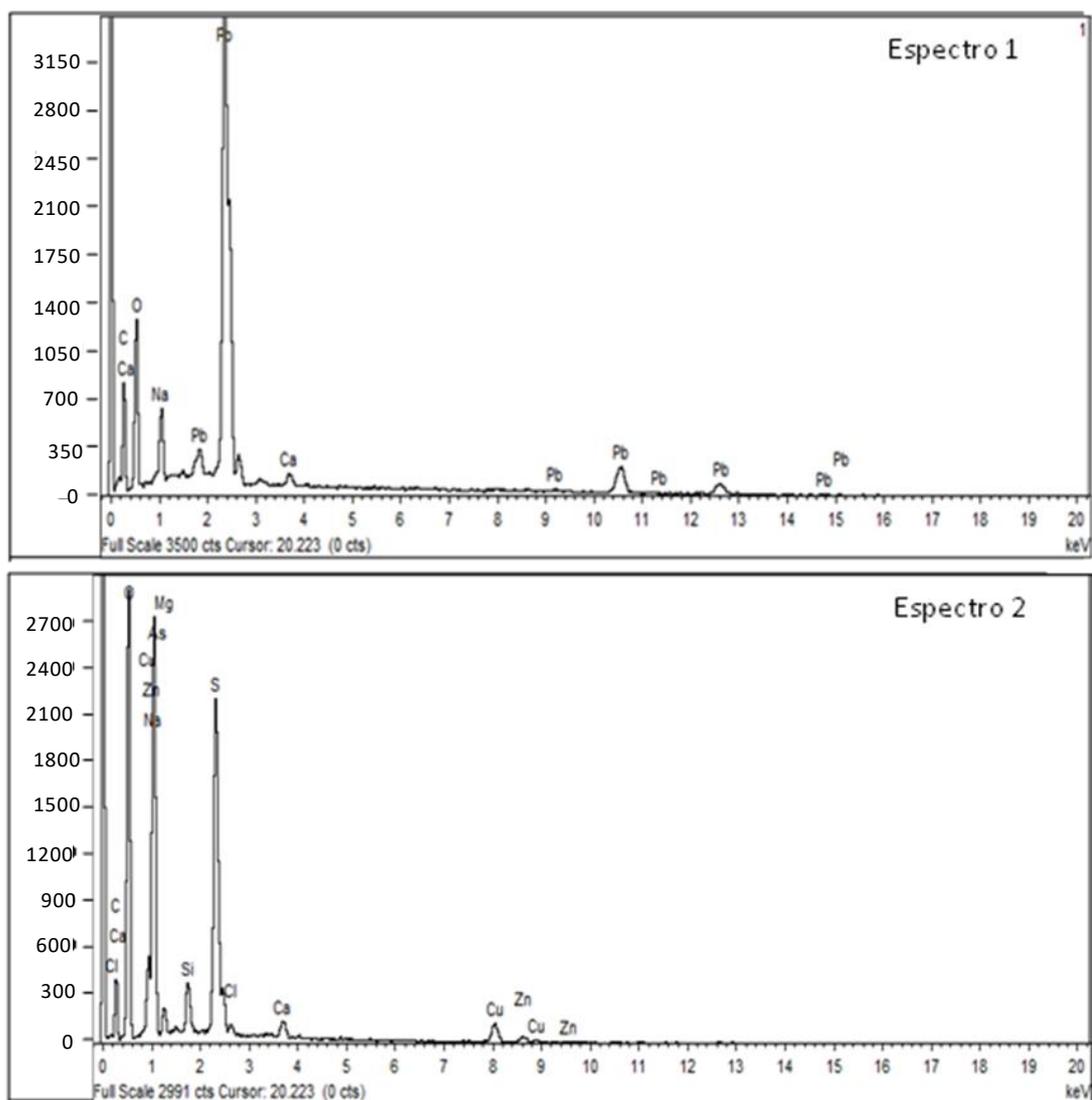


Figura V.3.1.1.11. Espectros de EDX adquiridos en las áreas marcadas en la Figura V.3.1.1.10 de la muestra 22W.

Las dos zonas diferentes de la muestra 22W observadas en la Figura V.3.1.1.10 fueron examinadas a más aumentos. La Figura V.3.1.1.12 se corresponde con una imagen de electrones retrodispersados obtenida sobre la cara de la muestra caracterizada por el predominio de productos de corrosión de cobre (Cu) y zinc (Zn). Como se puede observar, sobre una superficie lisa y uniforme se encuentran depositados agregados microcristalinos.

El microanálisis puntual y elemental llevado a cabo mediante EDX sobre estos microagregados permitió identificarlos como cristales de óxidos de plomo a partir de las líneas características del plomo (Pb) y del oxígeno (O) (Figura V.3.1.1.13, Espectro 2).

En lo que respecta al resto de la superficie, mediante microanálisis puntuales a lo largo de la misma se identifican cobre (Cu), zinc (Zn) y plomo (Pb) como los metales presentes, siendo mayoritario el primero de ellos, de lo que se deduce que se trata de una aleación de tipo bronce ternario. Además, también se manifiestan las líneas de emisión características del cloro (Cl) y del azufre (S), siendo las de este último especialmente intensas, lo que indica la gran presencia de sulfatos de tipo brochantita ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$), acompañada de minerales de tipo trihidroxicloruro ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$).

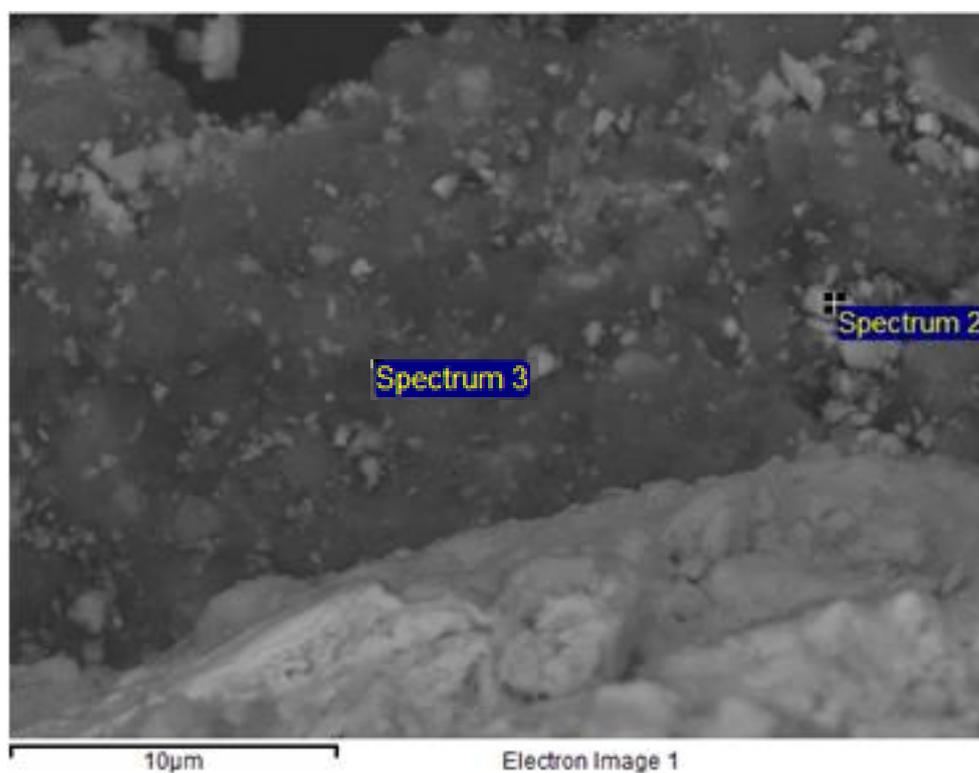


Figura V.3.1.1.12. Imagen de electrones retrodispersados obtenida mediante FESEM en la zona con predominio de cobre y zinc de la muestra 22W (3800x).

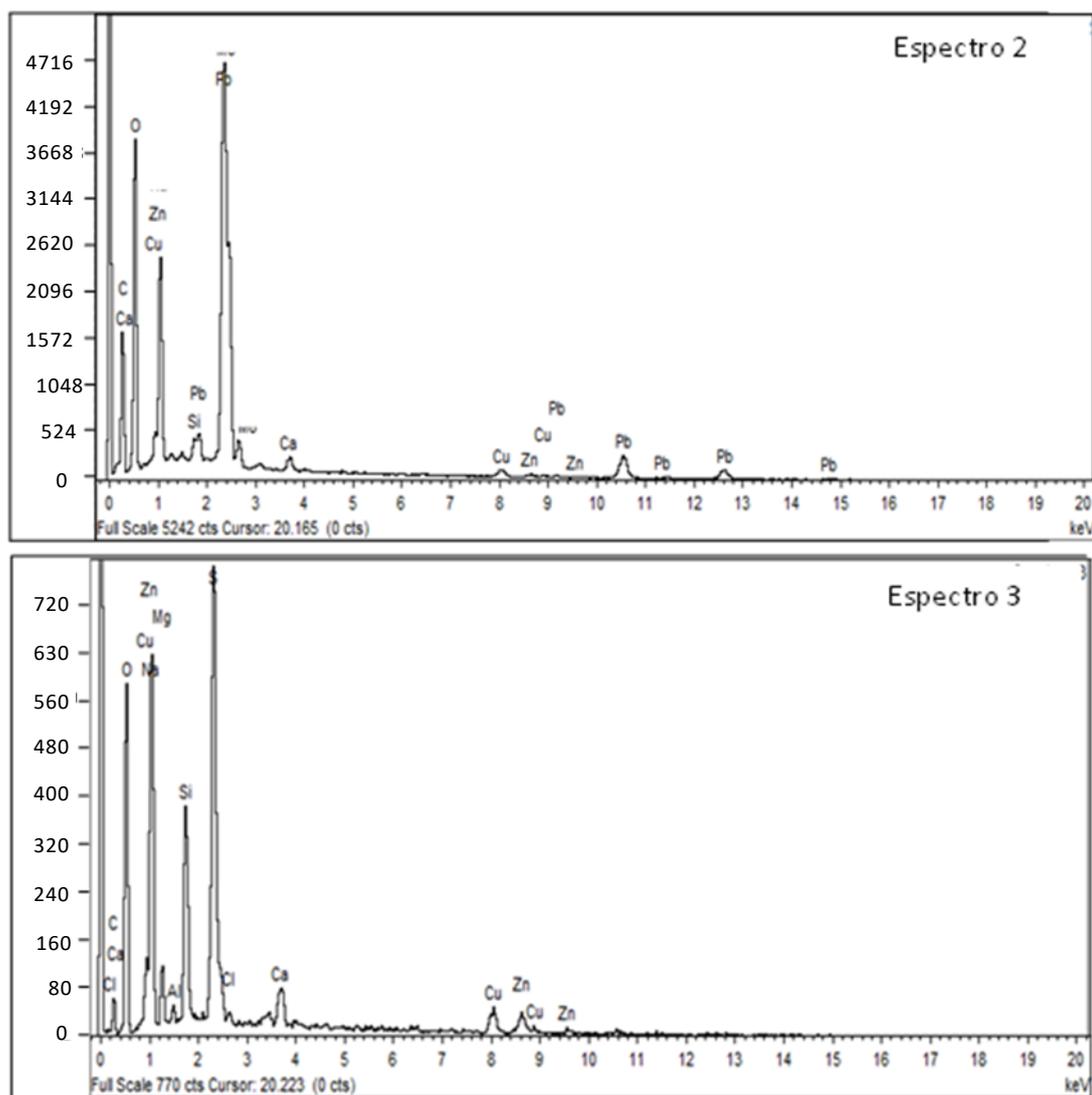


Figura V.3.1.1.13. Espectros de EDX adquiridos en los puntos marcados en la Figura V.3.1.1.12 de la muestra 22W.

Por otra parte, la Figura V.3.1.1.14 se corresponde con una imagen de electrones retrodispersados adquirida mediante FESEM sobre la cara de la muestra rica en plomo. Como se puede apreciar, se trata de una superficie bastante homogénea. En la Figura V.3.1.1.15 están representados los espectros de rayos-X adquiridos en diferentes puntos de la misma. En el primero de ellos, se pueden observar líneas de emisión características del cloro (Cl) junto a las típicas líneas de emisión del plomo (Pb), lo que sugiere la formación de minerales de la familia de la cotunnita ($PbCl_2$), mientras que el resto de las áreas estarían caracterizadas por productos de corrosión de tipo óxido y, probablemente, carbonato al identificarse oxígeno (O).

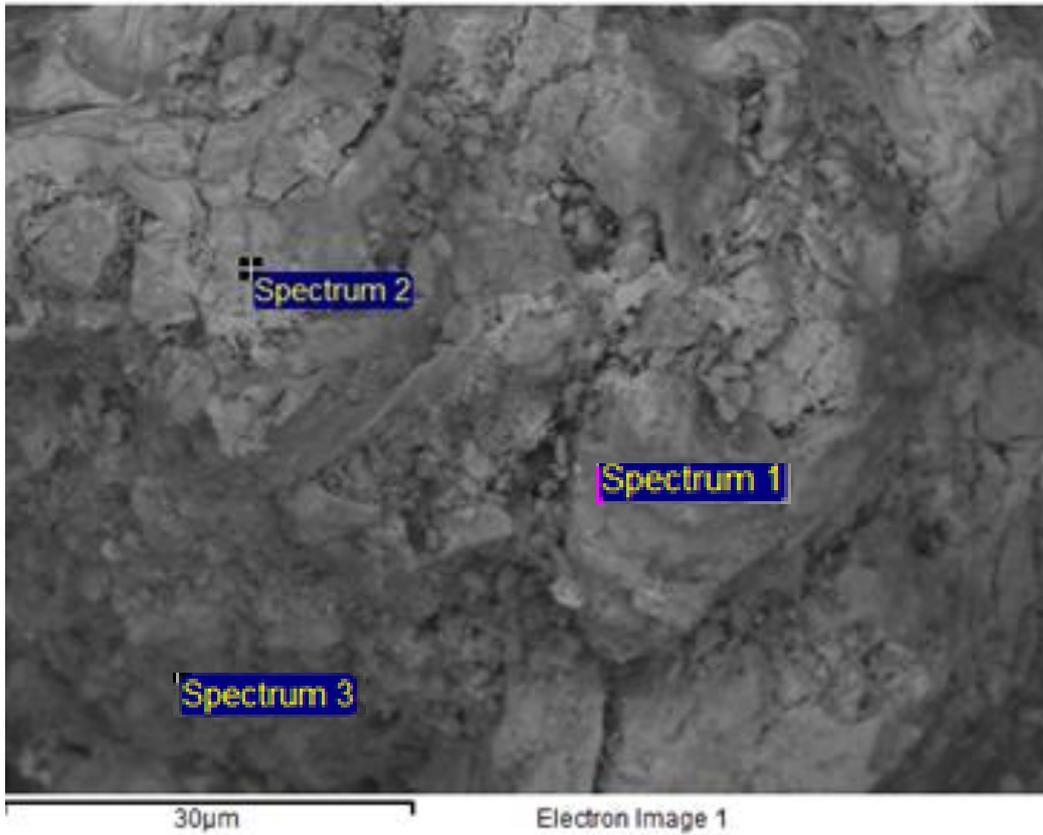


Figura V.3.1.1.14. Imagen obtenida mediante FESEM en la zona con predominio de plomo de la muestra 22W (1400x). Se indican los puntos donde se llevó a cabo el microanálisis por EDX.

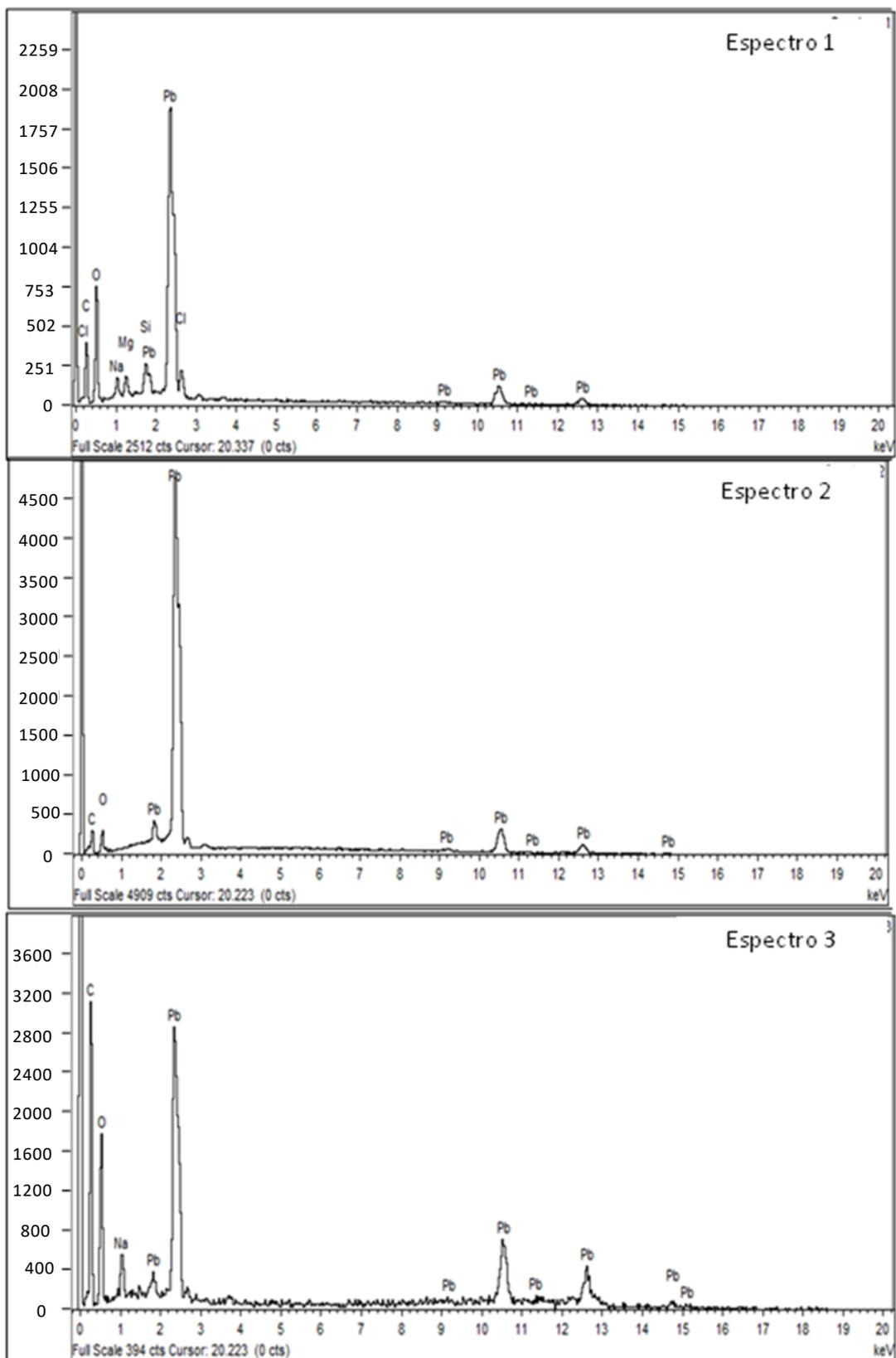


Figura V.3.1.1.145. Espectros de EDX medidos en los puntos marcados en la Figura V.3.1.1.14, correspondiente a una zona rica en plomo de la muestra 22W.

Como en los casos anteriores, el espectro de absorción IR de la muestra 22W está dominado por las señales de la calcita (CaCO_3) (Figura V.3.1.1.16), con bandas características de tensión y flexión del grupo carbonato a 1405, 850 y 680 cm^{-1} . La banda de absorción a 1005 cm^{-1} es típica del grupo silicato, lo que indicativo de la coexistencia de materiales arcillosos, mientras que la banda a 1120 cm^{-1} es característica de la vibración de tensión del grupo sulfato, lo que sugiere la presencia de brochantita ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$) o anglesita (PbSO_4). Otras bandas características de este compuesto son las relativas a la vibración de tensión del grupo OH a 3500 y 3380 cm^{-1} y del enlace C-OH a 860 cm^{-1} . La banda a 1060 cm^{-1} puede atribuirse a la cerusita (PbCO_3) [Bouchard y Smith, 2002].

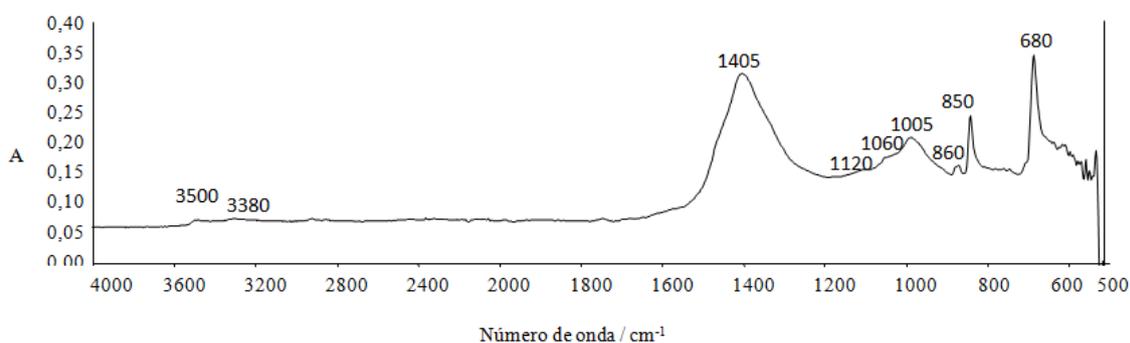


Figura V.3.1.1.16. Espectro de absorción IR de la muestra 22W registrado entre 4000 y 500 cm^{-1} .

Un resultado bastante diferente se halló en la muestra 9W. En la Figura V.3.1.1.17 se puede ver la imagen de un fragmento de la misma, de 280 μm de diámetro equivalente aproximado, examinado al microscópico óptico (MO). Llama la atención, respecto a las anteriores muestras, la presencia de tonalidades verdes.

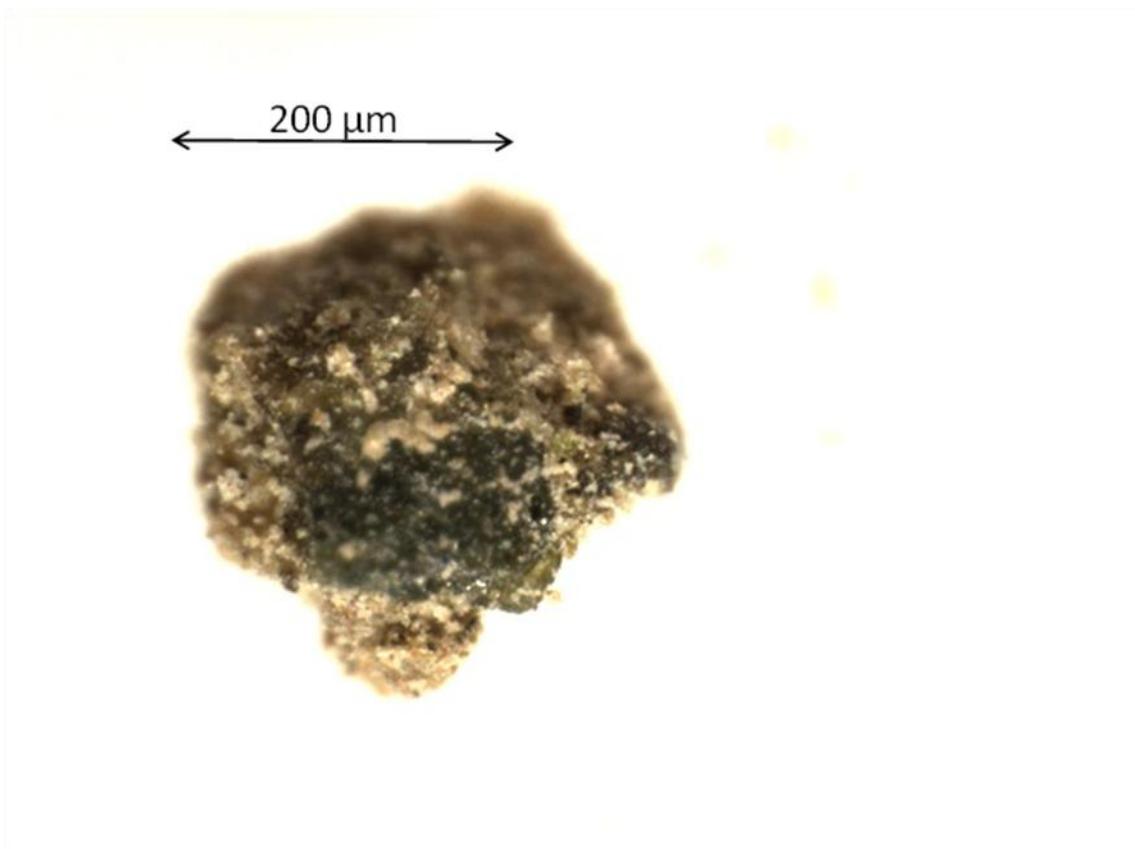


Figura V.3.1.1.17. Microfotografía (luz especular reflejada) de la muestra 9W tomadas al microscopio óptico (80x).

En la Figura V.3.1.1.18 puede verse una imagen de la muestra obtenida mediante microscopía FESEM, pudiéndose observar la deposición de agregados sobre una superficie lisa y homogénea. Los microanálisis puntuales evidenciaron una presencia mayoritaria de cobre (Cu), en detrimento del plomo (Pb) (Figura V.3.1.1.19). El propio plomo (Pb) y el zinc (Zn) también se identificaron como elementos presentes en la aleación de forma minoritaria, lo que permite concluir que se trata de una aleación de tipo bronce ternario. Los productos de corrosión de cobre mayoritarios en la muestra podrían ser la cuprita (Cu_2O), la tenorita (CuO) y, probablemente, la malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), que sería la responsable del color verde observado mediante microscopía óptica, al detectarse la presencia de oxígeno (O). Además, el microanálisis por EDX también permitió la identificación de compuestos de tipo carbonato cálcico y aluminosilicatos al estar presentes las líneas espectrales características del calcio (Ca), el aluminio (Al) y el silicio (Si). Esto podría ser indicativo de la presencia de calcita (CaCO_3) y de minerales arcillosos.

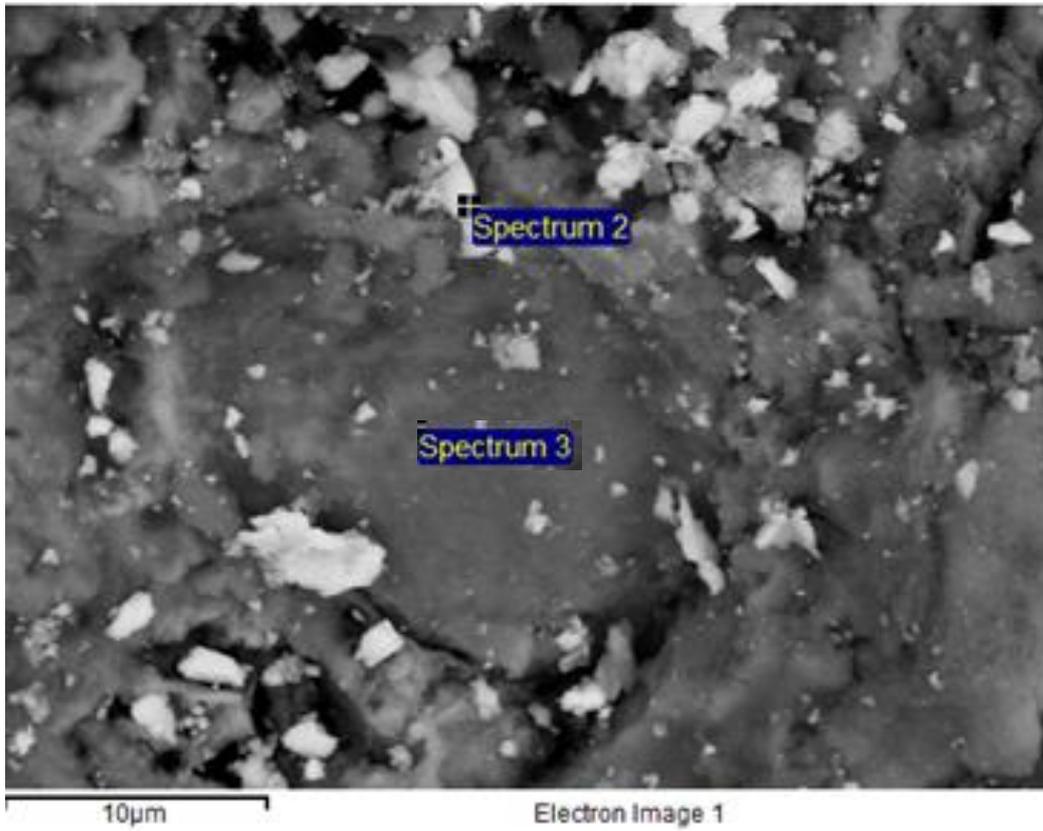


Figura V.3.1.1.158. Imagen de la muestra 9W (2900x) obtenida mediante FESEM en la que se indican los puntos donde se ha llevado a cabo el microanálisis por EDX.

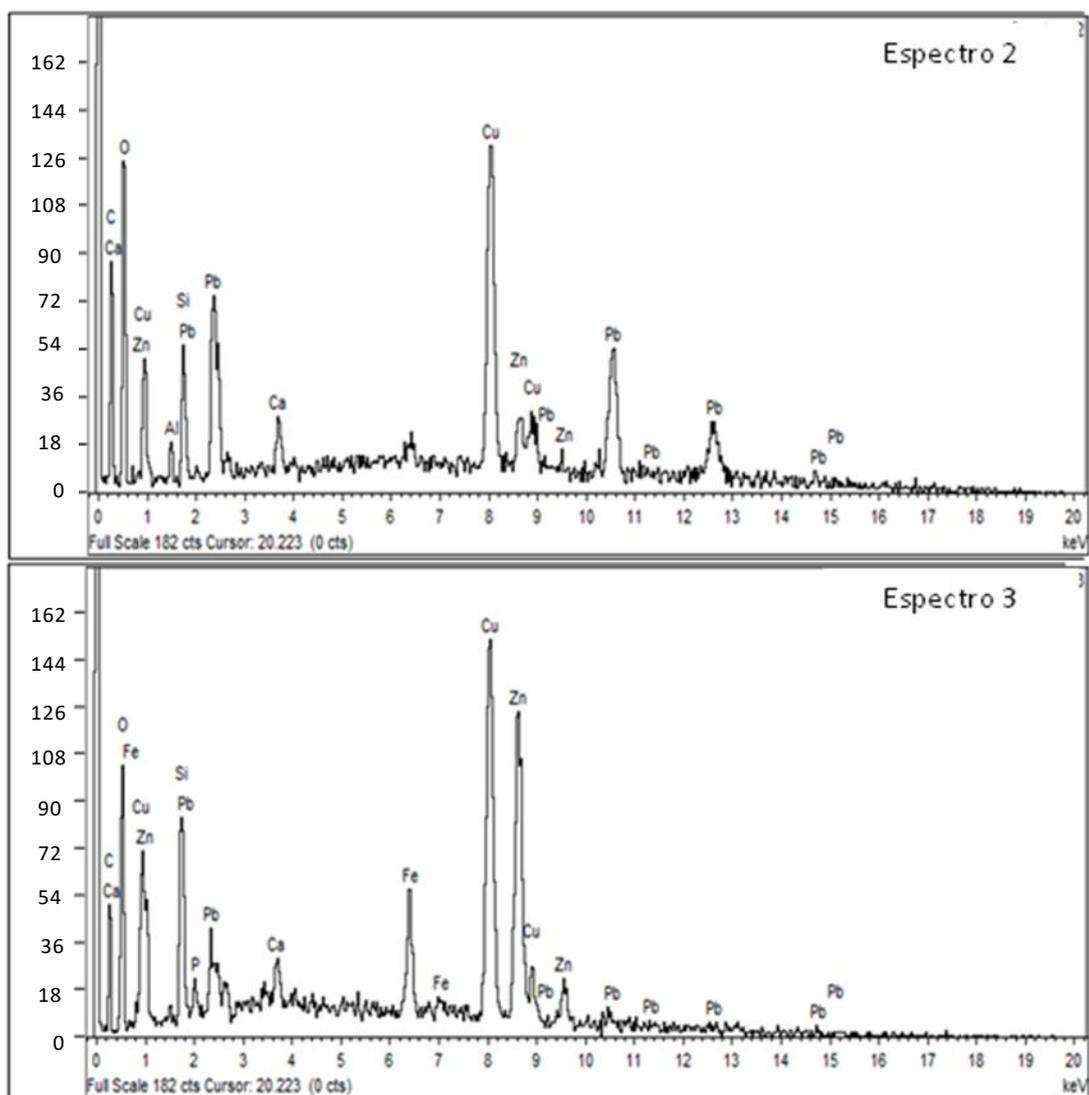


Figura V.3.1.1.19. Espectros de EDX adquiridos en los puntos indicados en la Figura V.3.1.1.18, correspondientes a la muestra 9W.

La Figura V.3.1.1.20 se corresponde con el espectro de absorción IR de la muestra 9W. Como se puede observar, destacan dos bandas intensas a 1390 cm^{-1} y a 1000 cm^{-1} . La primera de ellas, como se ha detallado anteriormente, es típica de la calcita (CaCO_3) y viene acompañada por otras vibraciones características del grupo carbonato (CO_3) a 880 cm^{-1} y 700 cm^{-1} . La segunda aparece a números de onda típicos del grupo silicato (SiO_4), presente en los minerales de la arcilla y al que acompañan bandas características de las vibraciones de tensión del grupo O–H a 3250 cm^{-1} .

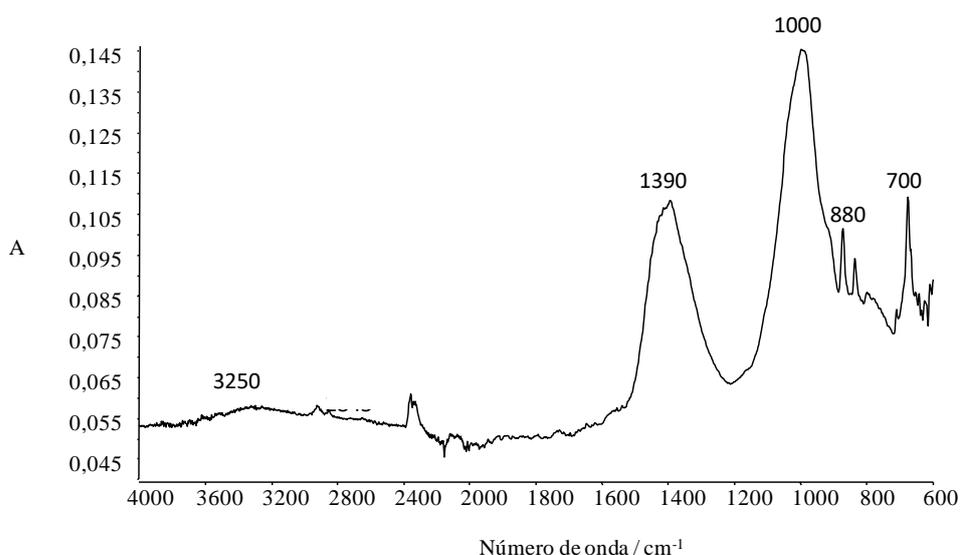


Figura V.3.1.1.20. Espectro de absorción IR de la muestra 9W.

V.3.1.2. Estudio de otros objetos arqueológicos del yacimiento romano de Gádara

El resto de muestras procedentes del yacimiento arqueológico de Gádara, correspondientes a las capas de corrosión de pequeñas figuras de bronce, no presentaron, en general, tanta cantidad de plomo como las pesas. Debe hacerse hincapié en que, como en los casos anteriores, solo se tuvo acceso a material pulverulento extraído de las capas de corrosión y no a las piezas arqueológicas.

La Figura V.3.1.2.1 corresponde a una microfotografía tomada de un grano de material pulverulento de la muestra M1. Como se puede apreciar, la pátina externa es de color verde. En la Figura V.3.1.2.2 se puede ver una imagen de electrones retrodispersados tomada a más aumentos mediante microscopía FESEM, manifestándose una superficie microgranulada de distribución irregular.

Los espectros resultantes de los microanálisis puntuales están representados en la Figura V.3.1.2.3. Como se puede apreciar, el cobre (Cu) es el elemento metálico mayoritario en todos los puntos, acompañado en mayor o menor proporción por estaño (Sn). Por lo tanto, se trata de una aleación de tipo bronce. La presencia de cloro (Cl) es relevante, ya que podría ser indicativa de la formación de compuestos de corrosión de la familia de la atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), que se habría formado sobre la primera pátina de cuprita (Cu_2O).

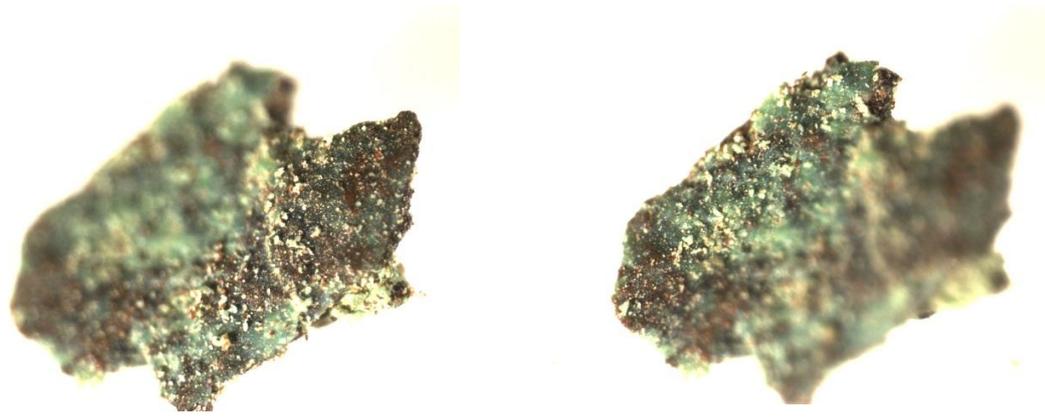


Figura V.3.1.2.1. Microfotografías (luz especular reflejada) de la muestra M1 tomadas al microscopio óptico (63x)

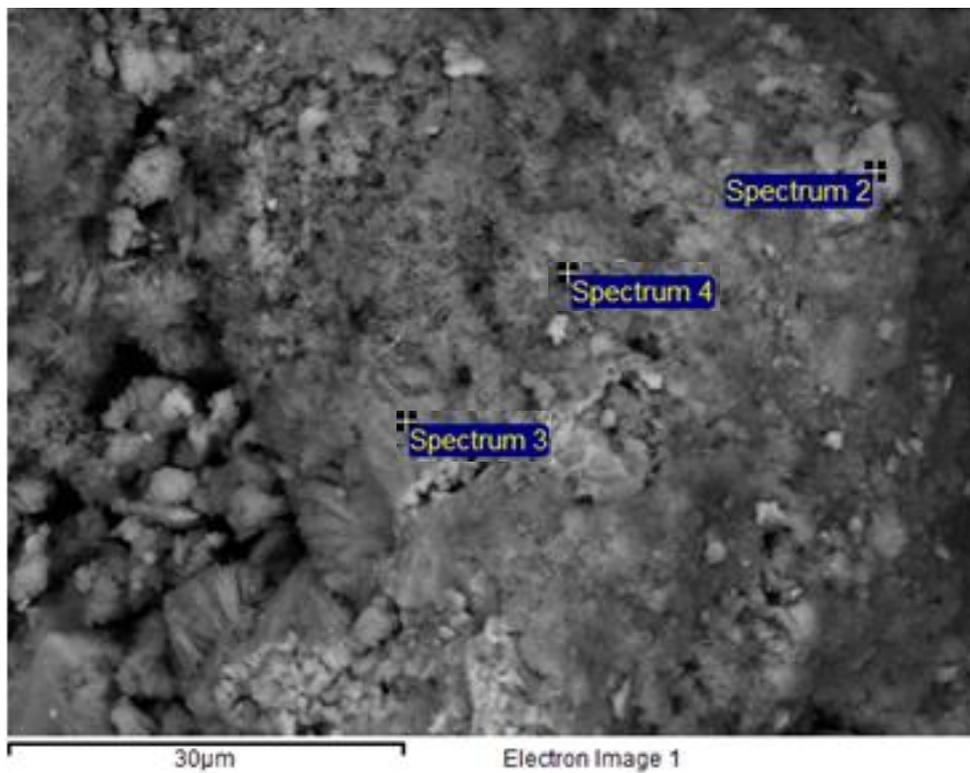


Figura V.3.1.2.2. Imagen de la muestra M1 obtenida mediante FESEM (1540x) en la que se indican los diferentes lugares donde se llevó a cabo el microanálisis puntual por EDX.

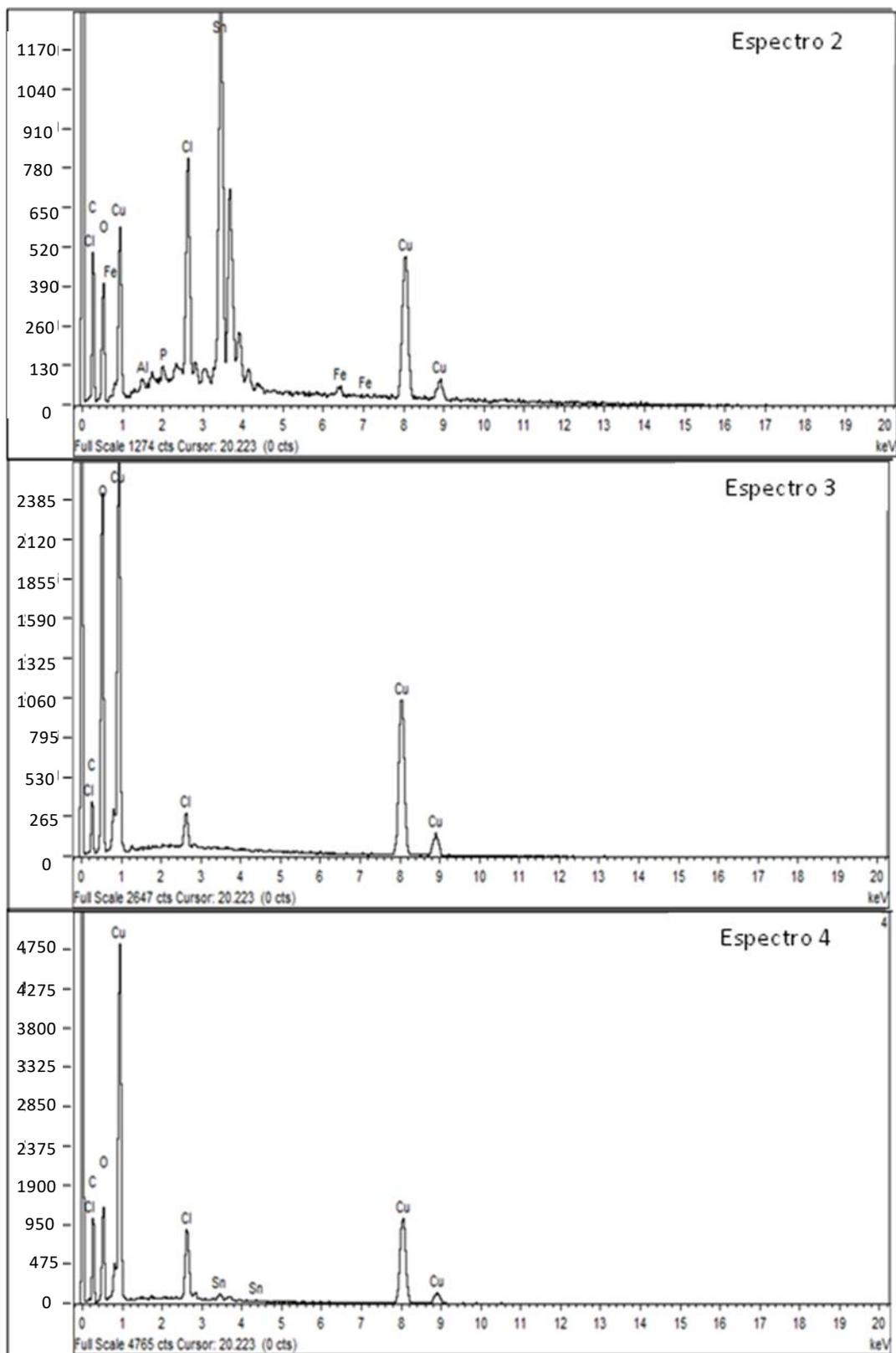


Figura V.3.1.2.3. Espectros de EDX medidos en los puntos indicados en la Figura V.3.1.2.2, correspondientes a la muestra M1.

Las bandas de absorción del espectro de absorción IR, representado en la Figura V.3.1.2.4 pueden asignarse a los productos de corrosión malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) y atacamita (o clinoatacamita) ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$). Las bandas a 3400 y 3300 cm^{-1} se corresponden con la vibración de tensión del grupo O–H de estos compuestos. Las bandas características de la malaquita son las que se encuentran a 1540 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} y 1050 cm^{-1} [Bouchard y Smith, 2003]. Por su parte, son características de los compuestos de tipo atacamita las bandas que aparecen a 970 cm^{-1} (deformación del grupo hidroxilo), 930 cm^{-1} , 880 cm^{-1} , 830 cm^{-1} y 800 cm^{-1} [Frost, 2002]. Además, se evidencia la presencia de materia orgánica a partir de las bandas a 2880 cm^{-1} , 2830 cm^{-1} y 1770 cm^{-1} .

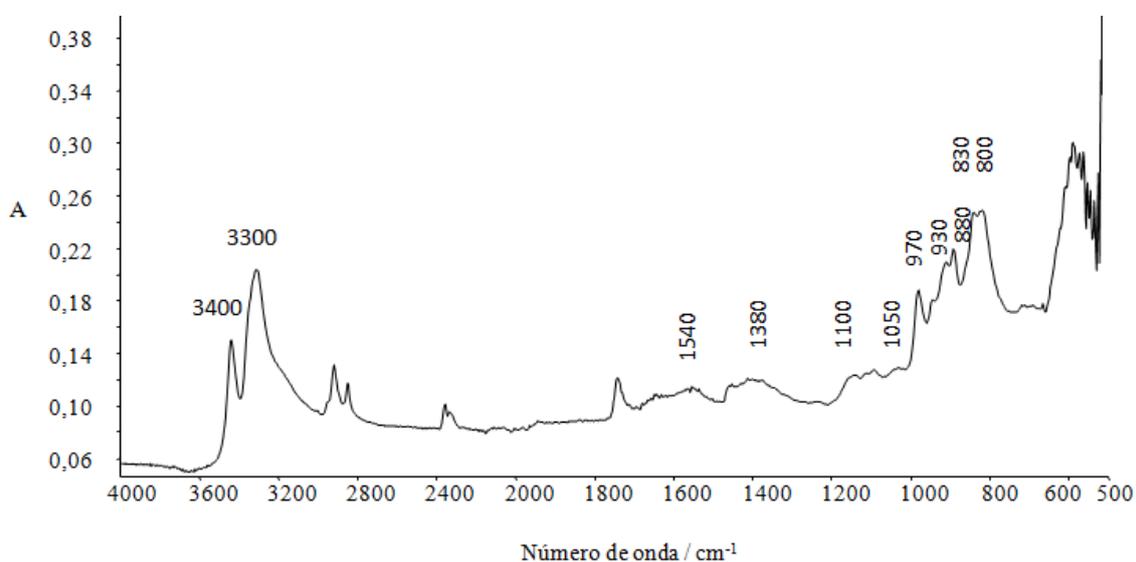


Figura V.3.1.2.4. Espectro de absorción IR de la muestra M1, registrado entre 4000 y 500 cm^{-1} .

La muestra M13, como puede apreciarse en la microfotografía de la Figura V.3.1.2.5, también es verde, color característico de algunos productos de corrosión de cobre (Cu). En la imagen se observan varios fragmentos de diferentes tamaños y textura irregular, con presencia de agregados blanquecinos.

En la Figura V.3.1.2.6 está representada una imagen de la muestra obtenida mediante FESEM. El análisis topográfico muestra la formación de estructuras globulares que están compuestas por cobre (Cu) y zinc (Zn), tal y como revela el microanálisis por dispersión de energías (Figura V.3.1.2.7). Conviene resaltar la gran

intensidad que presentan las líneas de emisión del cloro (Cl), lo que denota la presencia de atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) entre los productos de corrosión del cobre en la muestra. Además, también se identifica calcio (Ca), que estaría formando compuestos de tipo carbonato.



Figura V.3.1.2.5. Microfotografía (luz especular reflejada) de la muestra M13 (32x).

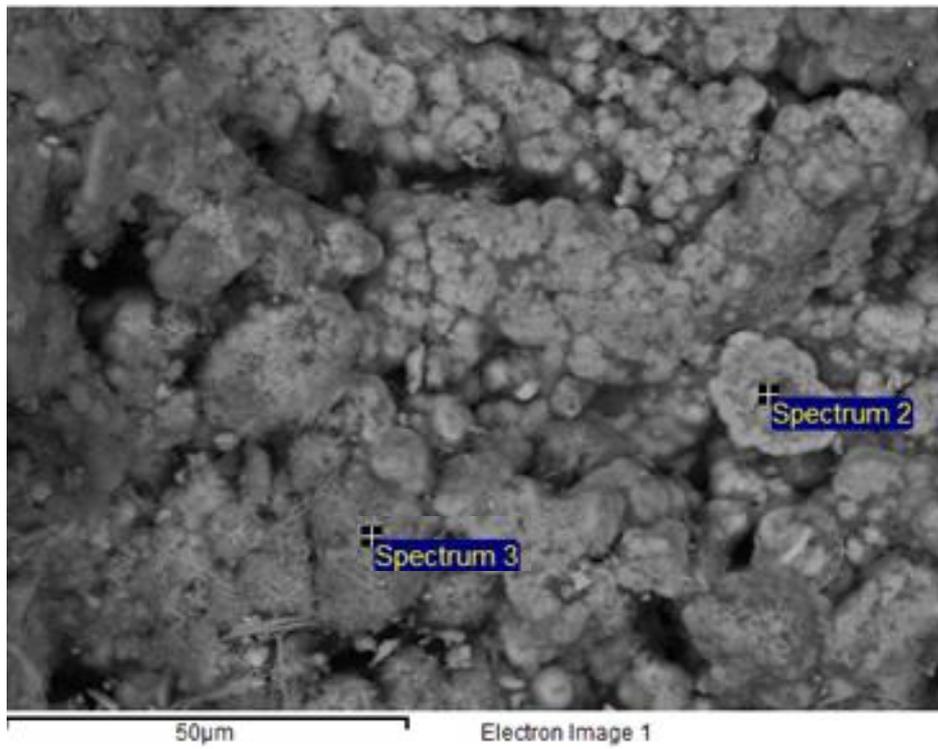


Figura V.3.1.2.6. Imagen de la muestra M13 obtenida mediante FESEM (1000x) en la que se indican los puntos donde fue llevado a cabo el microanálisis por EDX.

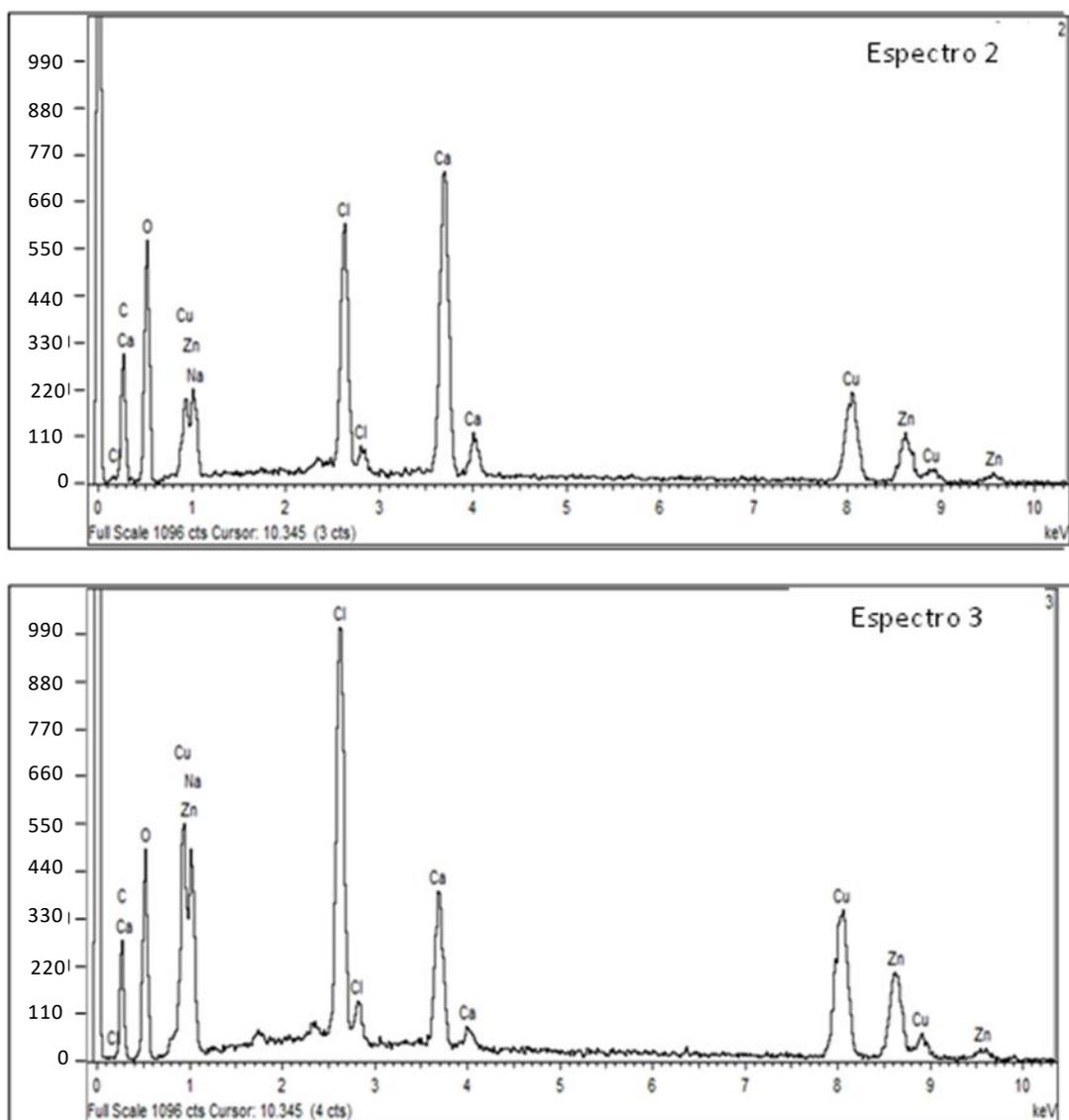


Figura V.3.1.2.7. Espectros de EDX medidos en los puntos indicados en la Figura V.3.1.2.6, correspondientes a la muestra M13.

En la Figura V.3.1.2.8 está representando el espectro de absorción IR de la muestra M13. En él destacan las bandas típicas del grupo carbonato características de la calcita (CaCO_3) (vibración de tensión asimétrica a 1420 cm^{-1} , vibración de flexión simétrica a 880 cm^{-1} y vibración de flexión simétrica a 710 cm^{-1}) y de la malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) (vibración de tensión a 1480 cm^{-1} y vibraciones de flexión a 1050 y 756 cm^{-1}). También son bandas típicas de la malaquita la vibraciones de tensión del grupo OH a 3380 cm^{-1} y 2900 cm^{-1} [Bouchard y Smith, 2002]. También se pueden identificar algunas de las bandas relativas a los minerales del grupo de la atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) a valores de número de onda de 990 , 950 , 850 y 820 cm^{-1} [Frost, 2003].

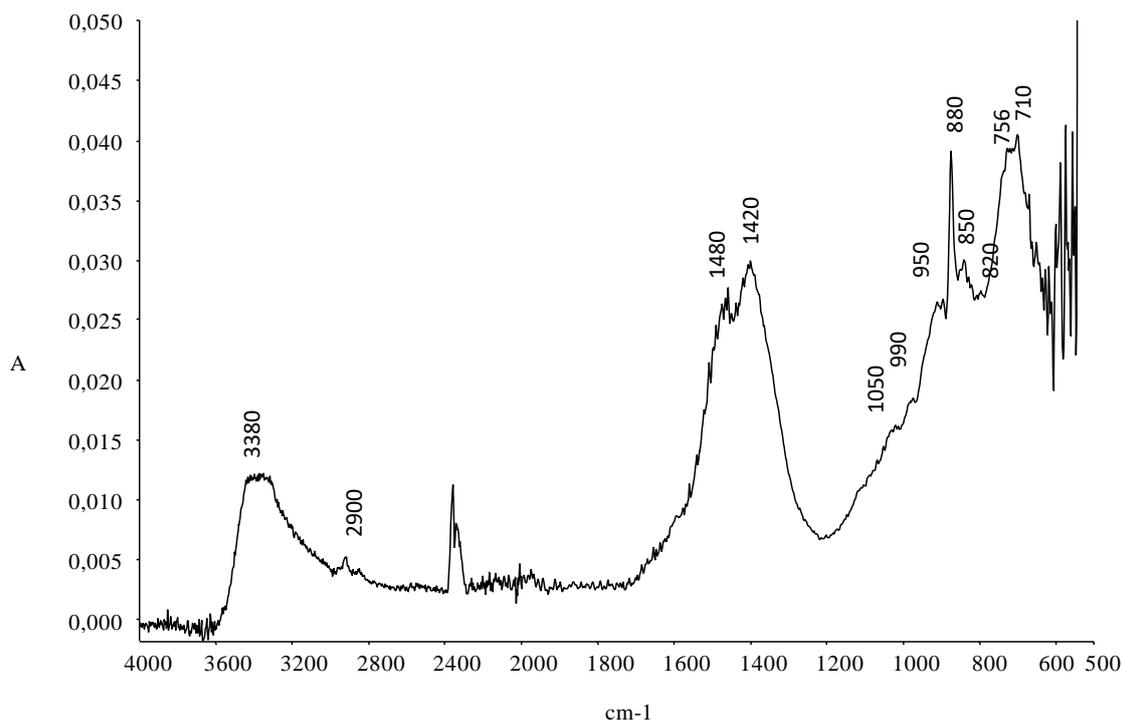


Figura V.3.1.2.8. Espectro de absorción IR de la muestra M13, registrado con un barrido comprendido entre 4000 y 500 cm^{-1} .

Al igual que las anteriores, la muestra M6 también presenta color verde en su cara más expuesta, tal y como se observa tras el examen microscópico (Figura V.3.1.2.9), mientras que en la otra es de color marrón. Se trata de un material pulverulento bastante fino, compuesto de fragmentos de diámetro equivalente inferior a los 200 μm . La Figura V.3.1.2.10 es una imagen de electrones retrodispersados de la muestra tras su examen por FESEM y permite observar la agrupación de estructuras globulares. Mediante el microanálisis elemental por EDX se identifica que estas estructuras globulares son de cobre (Cu) y alrededor de ellas se disponen el plomo (Pb) y el zinc (Zn). La presencia de estos tres metales denota que se trata de una aleación de tipo bronce ternario. El análisis elemental (Figura V.3.1.2.11) también permitió la identificación de cloro (Cl) y azufre (S), con los cuales el cobre (Cu) formaría compuestos del grupo de la atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), y de la brochantita ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$), respectivamente. La presencia de calcio (Ca), aluminio (Al) y silicio (Si) sugiere la presencia de calcita (CaCO_3) y minerales arcillosos.

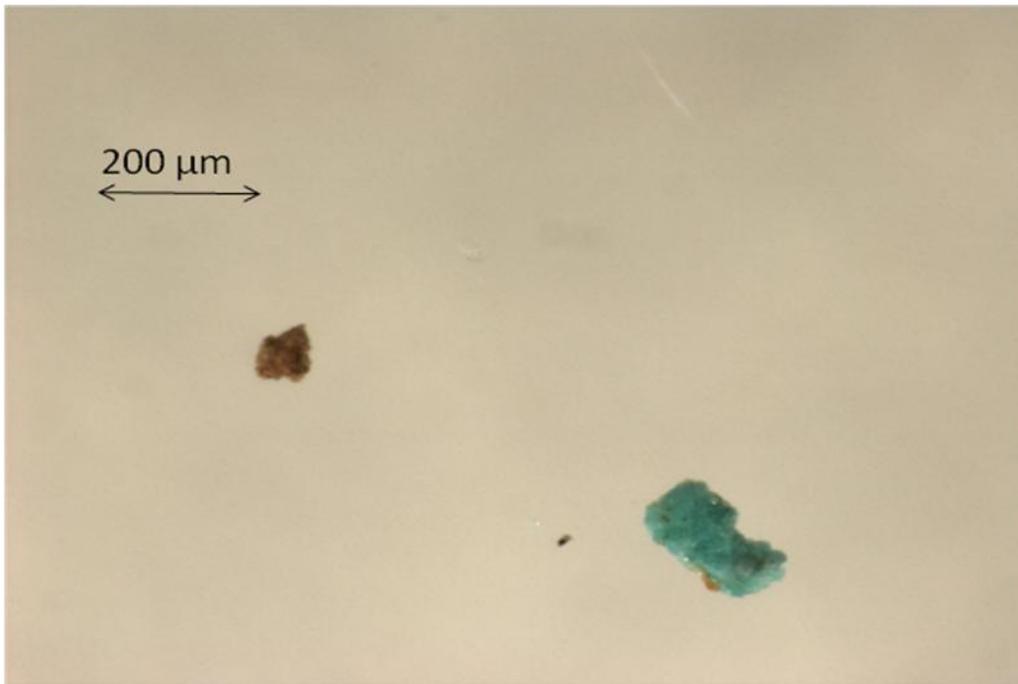


Figura V.3.1.2.9. Microfotografía (luz especular reflejada) de la muestra M6 (80x).

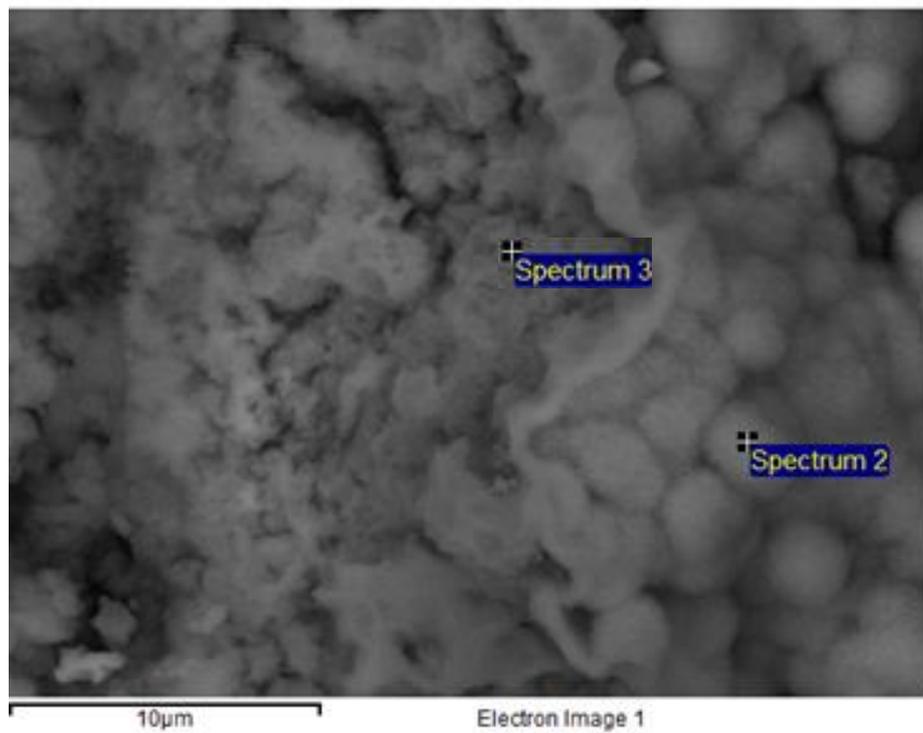


Figura V.3.1.2.10. Imagen de la muestra M6 obtenida mediante FESEM (3900x) en la que se indican los puntos donde se ha llevado a cabo el microanálisis por EDX.

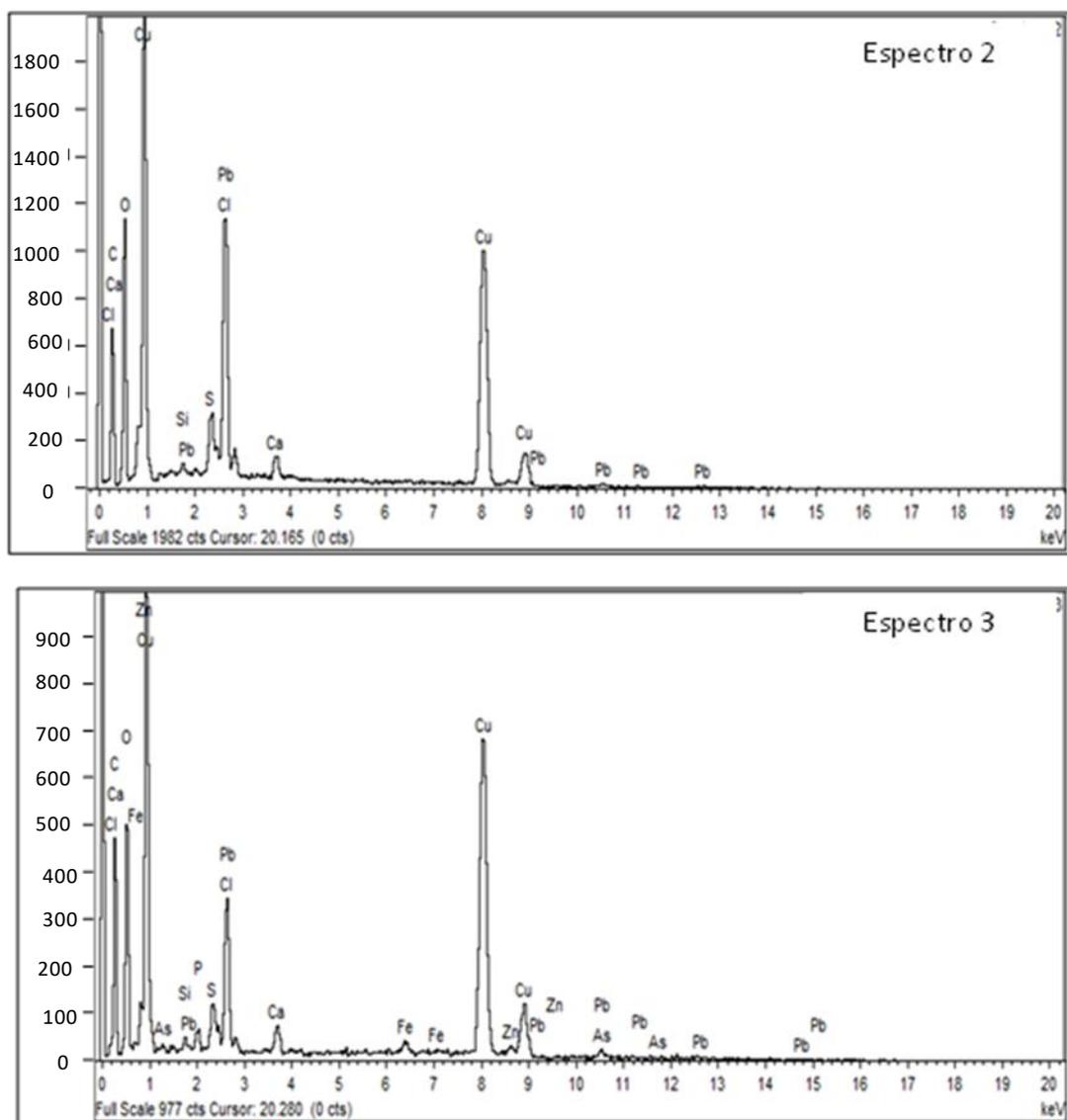


Figura V.3.1.2.11. Espectros de EDX adquiridos en los puntos indicados en la Figura V.3.1.2.10, correspondientes a la muestra M6.

En la Figura V.3.1.2.12 está representando el espectro de absorción IR de la muestra M6. En él aparecen bandas de vibración tensión del grupo silicato, a 1020 cm^{-1} (con un hombro a 1100 cm^{-1}) y 920 cm^{-1} , corroborando la presencia de minerales componentes de las arcillas. A valores de número de onda comprendidos entre 800 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} aparecen varias bandas características de los compuestos de cobre de tipo hidroxiclورو ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), a $990, 955, 900, 850$ y 800 cm^{-1} [Frost, 2003]. Por último, pueden asignarse a la malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) las bandas que aparecen a 1390 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} y las correspondientes a la tensión del grupo O-H a 3420 y 3300 cm^{-1} [Bouchard y Smith, 2002].

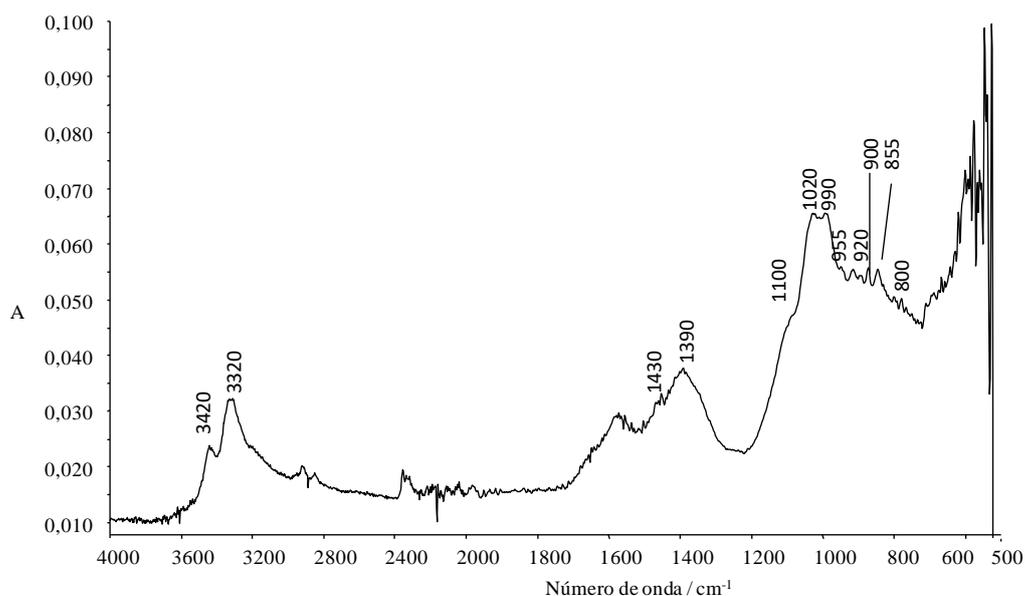


Figura V.3.1.2.12. Espectro de absorción IR de la muestra M6 registrado entre 4000 y 500 cm^{-1} .

Al contrario que las muestras anteriores, la muestra M15 presenta colores negros tras su observación al microscopio óptico (Figura V.3.1.2.13). En la imagen puede verse un fragmento de longitud aproximada de 700 μm que presenta, además, agregados blancos sobre su superficie. El examen mediante FESEM pone de manifiesto que la superficie de la muestra es microgranulada e irregular (Figura V.3.1.2.14).

Como ocurriera con la mayoría de las pesas, el contenido en plomo (Pb) (observado en el microanálisis EDX) es elevado, siendo mínima la presencia de cobre (Cu) en las capas de corrosión (Figura V.3.1.2.15). Las líneas de emisión del plomo (Pb) están acompañadas de las del oxígeno (O) y cloro (Cl), lo que podría ser indicativo de la formación de litargirio (PbO), minerales de la familia de la cotunnita (PbCl_2) y, probablemente, cerusita (PbCO_3).

Tras el examen por espectroscopia infrarroja (Figura V.3.1.2.16), se pueden identificar bandas propias de la cerusita (PbCO_3), destacando las bandas de vibración de tensión del grupo carbonato a 1395 y 1050 cm^{-1} y las bandas de flexión a 860 cm^{-1} y 680 cm^{-1} . La presencia de minerales arcillosos se evidencia por las bandas de vibración del grupo silicato a 1100 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} y 900 cm^{-1} y la banda de vibración de tensión atribuida al grupo O-H a 3500 cm^{-1} .



Figura V.3.1.2.13. Microfotografía (luz especular reflejada) de la muestra M15 (80x).

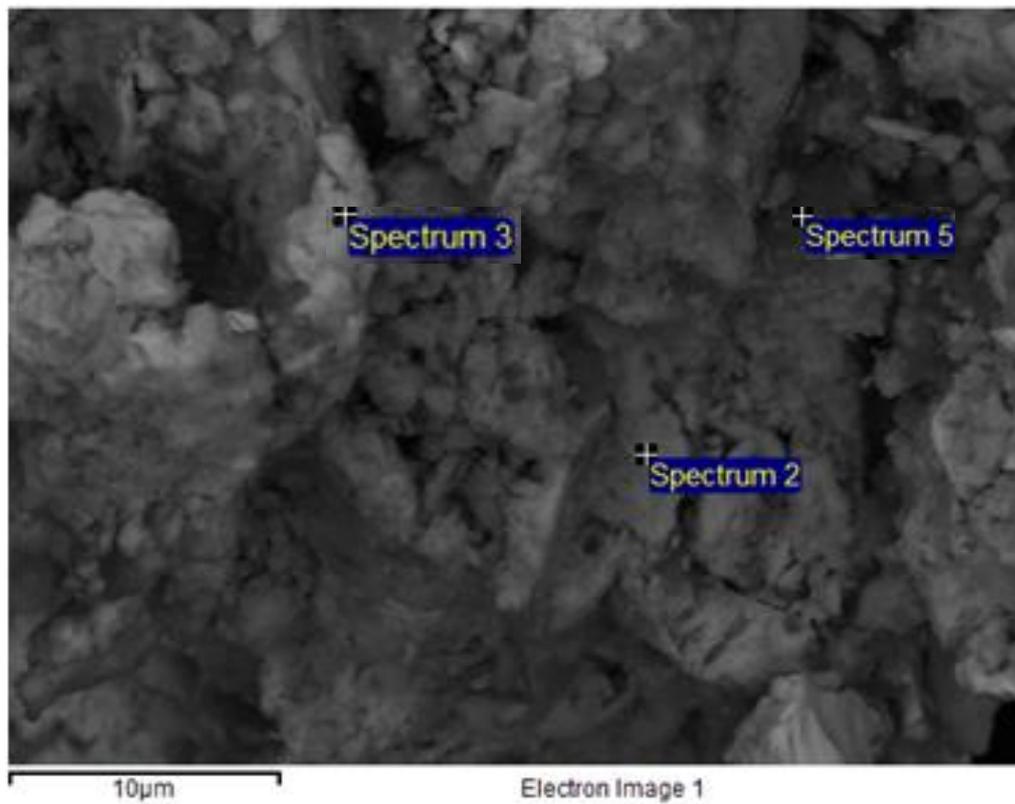


Figura V.3.1.2.14. Imagen de la muestra M15, obtenida mediante FESEM (3060x) en la que se indican los puntos donde se ha llevado a cabo el microanálisis mediante EDX.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
V.4. Estudio de bronce plomado (1)

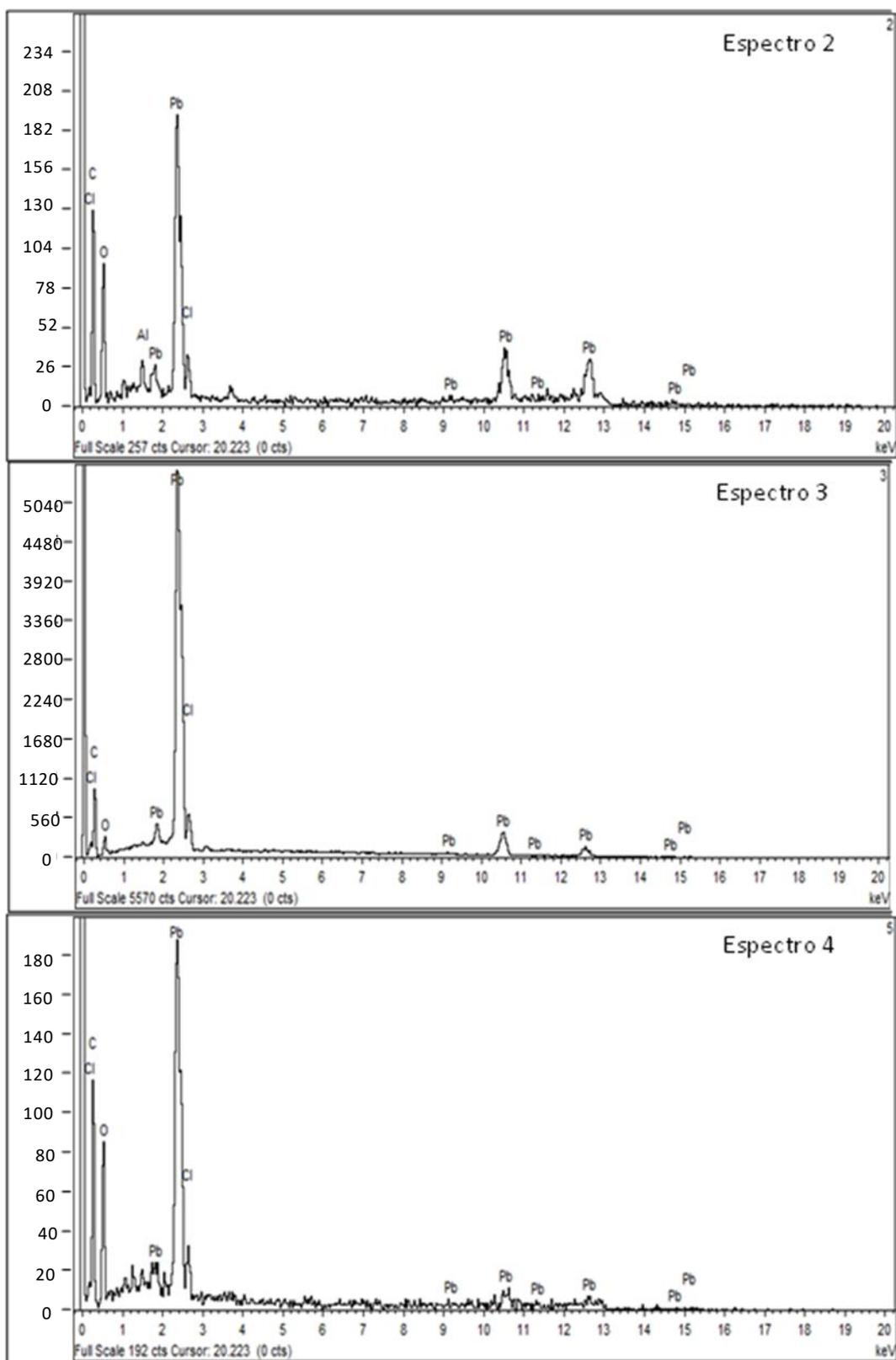


Figura V.3.1.2.15. Espectros de EDX medidos en los puntos indicados en la Figura V.3.1.2.14, correspondientes a la muestra M15.

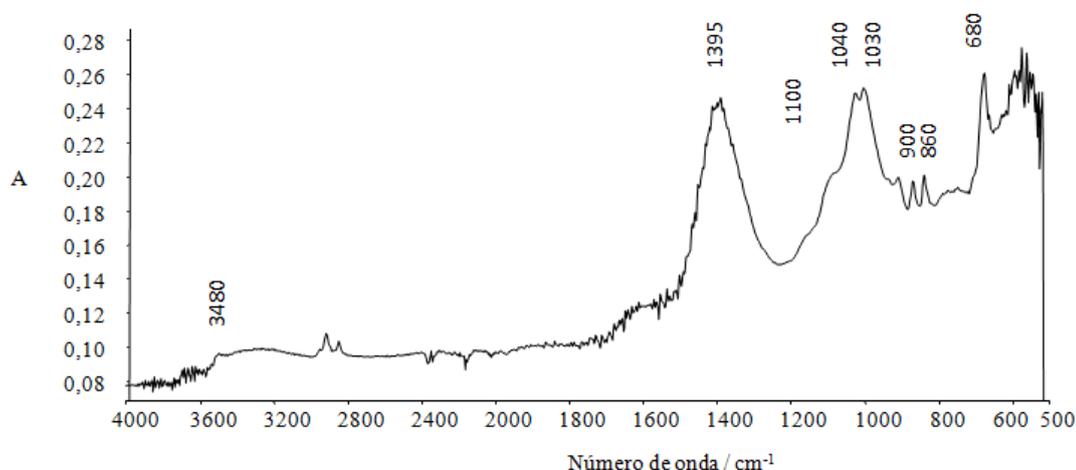


Figura V.3.1.2.16. Espectro de absorción IR de la muestra M15, registrado entre 4000 y 500 cm^{-1} .

En su conjunto, las muestras estudiadas pueden agruparse en dos grandes bloques, aquellas constituidas por bronce plomado (las muestras procedentes de las pesas y las muestras M6, M15 y M16, procedentes del otro conjunto de piezas de bronce) y las muestras constituidas por cobre o bronce con ausencia o muy escasa presencia de plomo (correspondientes al resto de muestra procedentes de objetos de bronce). En todos los casos las muestras van acompañadas de materiales calcáreos y arcillosos que denotan su procedencia de enterramiento. Los productos de corrosión identificables en los bronce plomados son mayoritariamente óxidos (litargirio) y carbonatos (cerusita) de plomo, ocasionalmente sulfatos (anglesita) y cloruros (cotunnita), mientras que en los cobres/bronce no emplomados es posible detectar la presencia de carbonatos (malaquita) pero también de sulfatos (brochantita) e hidroxicloruros (atacamita).

V.3.2. Voltamperometría de micropartículas inmovilizadas

V.3.2.1. Respuesta voltamperométrica de pesas del yacimiento de Gádara

El estudio electroquímico de las muestras extraídas de las capas de corrosión de la colección de pesas del yacimiento de Gádara corroboró que en todos los casos se trata de objetos compuestos por una aleación metálica que contiene cobre y plomo. Sin embargo, se pudieron apreciar diferencias significativas que permitieron agrupar las muestras en diferentes tipos, en función de su composición.

En la Figura V.3.2.1.1a está representado el voltamperograma de onda cuadrada de reducción y oxidación de la muestra 15W. Como se puede apreciar en el mismo, los productos de corrosión de cobre son mayoritarios en esta muestra. Al potencial de $-0,08$ V aparece un pico catódico correspondiente a la reducción de la cuprita y otros productos de corrosión del cobre como la malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), la brochantita ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$) y los minerales del grupo de la atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), tal y como se indicó en el capítulo anterior. A potenciales más negativos, entre $-0,5$ V y $-0,75$ V aparecen varias señales solapadas correspondientes a la reducción de la tenorita (CuO) y a la de los productos de corrosión del plomo. Al efectuar el barrido anódico (Figura V.3.2.1.1b), se evidencia la presencia mayoritaria de productos de cobre al aparecer un pico de *stripping* agudo e intenso al potencial de $+0,03$ V. Esta muestra es representativa de aquellas que presentan un muy bajo contenido en plomo como evidencia la escasa intensidad de la señal a $-0,65$ V, correspondiente al *stripping* de plomo.

La muestra 13W es otro ejemplo de muestra con poco contenido de plomo. En el barrido catódico (Figura V.3.2.1.1a) aparece una señal hacia $-0,10$ V, correspondiente a la reducción electroquímica de los productos de corrosión del cobre, con una pendiente aparentemente diferente a la del caso anterior. A $-0,65$ V se observa una segunda señal catódica de menor intensidad, atribuible a la reducción de productos de corrosión de plomo. En el barrido anódico (Figura V.3.2.1.1b) se confirma que la contribución del plomo es escasa en esta muestra, puesto que la señal a $-0,65$ V está muy poco definida y es de intensidad muy pequeña en relación al pico de *stripping* del cobre, a $+0,02$ V.

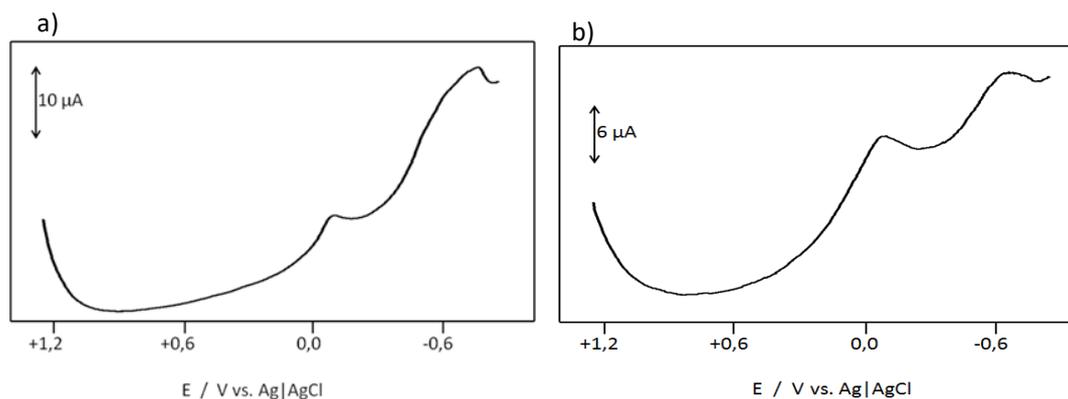


Figura V.3.2.1.1. Voltamperogramas de onda cuadrada de las muestras 15W (a) y 13W (b) en contacto con tampón HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Barrido de potenciales en sentido negativo entre +1,25 V y -0,85 V. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

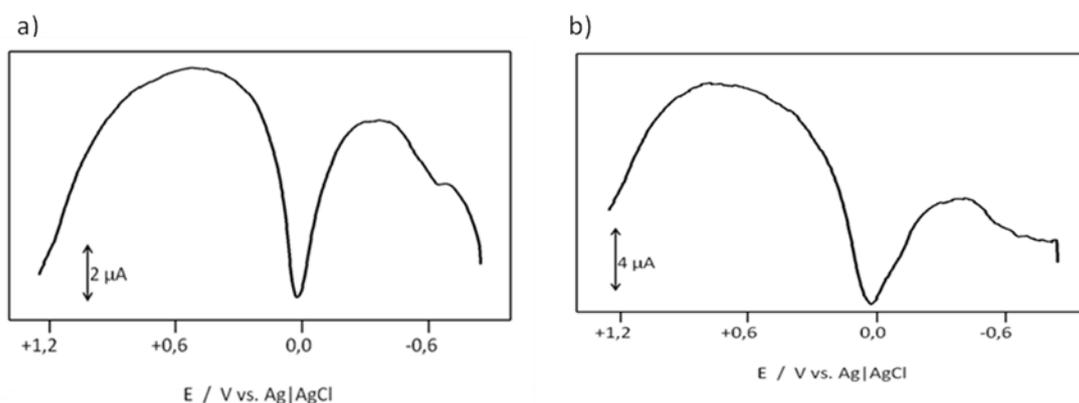


Figura V.3.2.1.2. Voltamperogramas de onda cuadrada de las muestras 15W (a) y 13W (b) en contacto con tampón HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Barrido de potenciales en sentido positivo entre -0,85 V y +1,25 V. Las medidas se hicieron de forma consecutiva al proceso descrito en la Figura V.3.2.1.1. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

En la Figura V.3.2.1.3 se puede observar una tipología diferente. Los voltamperogramas corresponden a los barridos catódicos de onda cuadrada de las muestras 22W (a) y 16W (b). Nuevamente, en cada uno de los voltamperogramas, aparece un pico a -0,08 V, potencial al cual se reducen la cuprita (Cu_2O), malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), brochantita ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$) y los minerales del grupo de la atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$). Sin embargo, también aparecen dos señales bastante claras a potenciales muy próximos entre sí. En primer lugar aparece un pico catódico en torno a -0,50 V y a continuación, solapado al anterior, otro pico catódico a -0,65 V. La presencia de ambos

picos puede ser atribuida a la reducción de los productos de corrosión de plomo, como se confirma al hacer el barrido hacia potenciales positivos (Figura V.3.2.1.4).

El barrido anódico efectuado inmediatamente después de llevar a cabo el proceso de reducción sobre la muestra 22W, descrito en la Figura V.3.2.1.3a, está representando en la Figura V.3.2.1.4a. En este voltamperograma destaca la presencia de un pico agudo e intenso a $-0,57$ V que es típico de la redisolución anódica del plomo con una señal solapada a $-0,50$ V. La presencia de varias señales solapadas probablemente se deba a la participación de diferentes productos de corrosión de plomo. En el caso de la muestra 16W (Figura V.3.2.1.4b) el pico de redisolución anódica del plomo es ligeramente distinto, al ser una única señal aguda e intensa que aparece a un potencial de $-0,55$ V. Los respectivos picos de *stripping* del cobre (a $+0,03$ V y a $0,0$ V), son más anchos y mucho menos intensos que los del plomo.

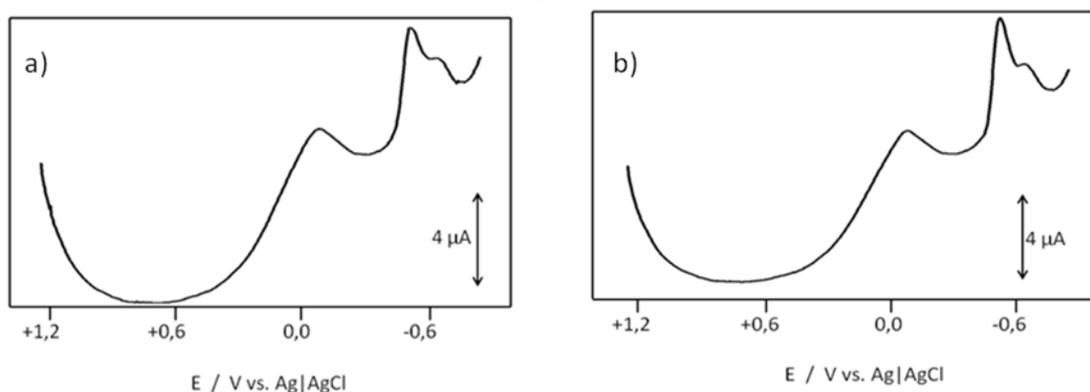


Figura V.3.2.1.3. Voltamperogramas de onda cuadrada de las muestras 22W (a) y 16W (b) en contacto con tampón HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Barrido de potenciales en sentido negativo entre $+1,25$ V y $-0,85$ V. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

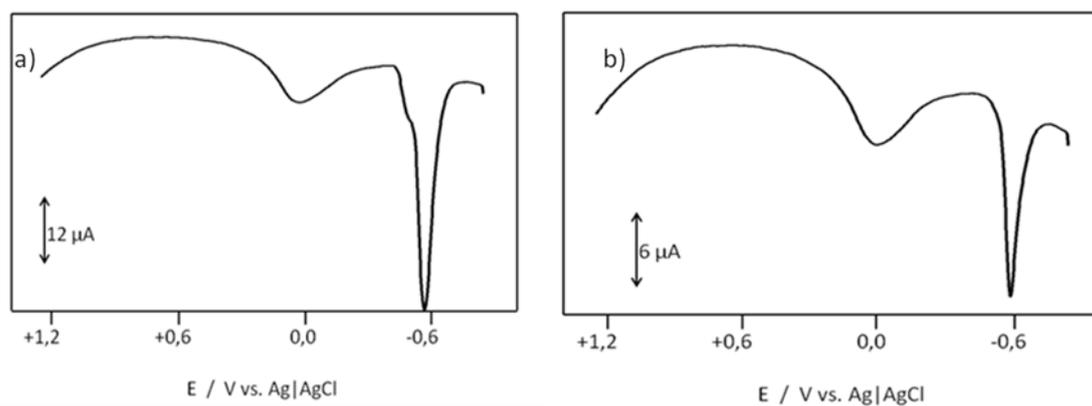


Figura V.3.2.1.4. Voltamperogramas de onda cuadrada de las muestras 22W (a) y 16W (b) en contacto con tampón HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Barrido de potenciales en sentido positivo entre $-0,85$ V y $+1,25$ V. Las medidas se hicieron de forma consecutiva al proceso descrito en la Figura V.3.2.1.3. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

En algunas muestras, como es el caso de la 5W, únicamente apareció una señal catódica atribuible a la reducción de productos de corrosión de plomo, al potencial de $-0,55$ V. En este caso (Figura V.3.2.1.5), los picos correspondientes al cobre y al plomo, tanto en el barrido anódico como en el catódico, presentan una intensidad similar.

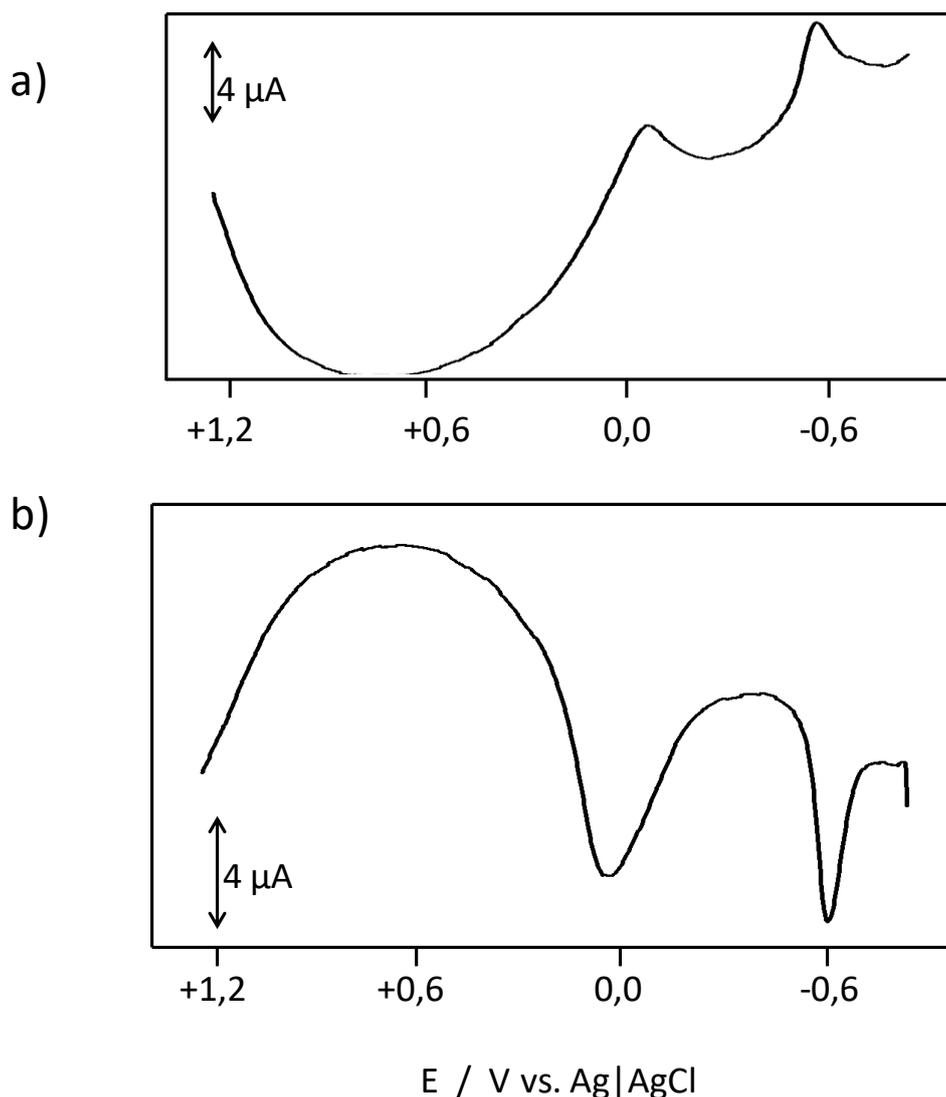


Figura V.3.2.1.1. Voltamperogramas de onda cuadrada de la muestra 5W, en contacto con tampón HAC/NaAc 0,25 M, pH 4,75. a) Barrido de potenciales en sentido negativo entre +1,25 V y -0,85 V; b) barrido de potenciales en sentido positivo entre -0,85 V y +1,25 V. Las medidas se hicieron de forma consecutiva sobre el mismo electrodo. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

Finalmente, en la Figura V.3.2.1.6 puede observarse los voltamperogramas de onda cuadrada en sentido catódico y anódico correspondientes a la muestra 1W, que presenta una tipología diferente. El pico catódico característico del cobre, a -0,08 V, aparece se presenta aquí muy poco definido y con muy poca intensidad respecto a las señales correspondientes a la reducción de los productos de plomo (-0,50 V y -0,68 V). A diferencia de los casos anteriores, es el pico a potenciales más negativos el que presenta una mayor definición e intensidad, mientras que la señal a -0,50 V se asemeja

a un hombro del mismo. De este resultado cabe suponer que el producto de corrosión de plomo mayoritario de las muestras de este tipo es diferente al de las tipologías anteriormente mencionadas. Del mismo modo, el pico de *stripping* del plomo resultante del correspondiente barrido anódico, aparece al potencial de $-0,60$ V y es considerablemente más intenso que el de oxidación del cobre metálico.

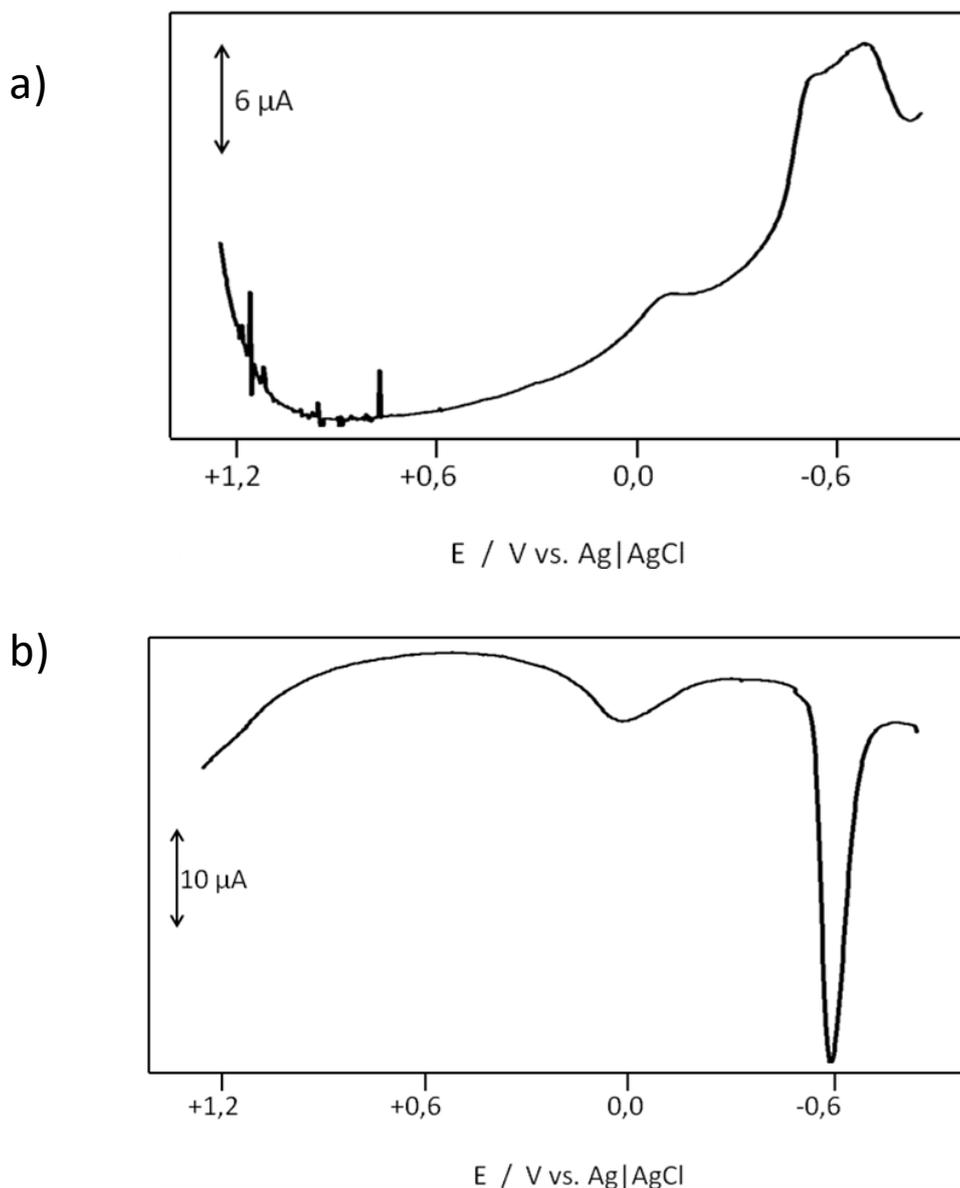


Figura IV3.2.1.6. Voltamperogramas de onda cuadrada de la muestra 1W, en contacto con tampón HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. a) Barrido de potenciales en sentido negativo entre +1,25 V y $-0,85$ V; b) barrido de potenciales en sentido positivo entre $-0,85$ V y +1,25 V. Las medidas se hicieron de forma consecutiva sobre el mismo electrodo. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

El agrupamiento en dos bloques principales puede observarse con mayor claridad en un diagrama bidimensional representando el cociente entre la intensidad del pico catódico de los productos de corrosión de cobre hacia $-0,08$ V y la intensidad del pico catódico de los productos de corrosión de plomo frente a la intensidad del pico catódico del cobre. Los valores de las intensidades de los picos catódicos de cobre y plomo, así como los cocientes entre ellas se recogen en la Tabla V.3.2.1.1 junto a los valores equivalentes del barrido anódico.

Tabla V.3.2.1.1. Valores de las intensidades de corriente de los picos catódicos y anódicos del cobre y del plomo así como sus razones para las diferentes muestras pertenecientes al conjunto de pesas del yacimiento arqueológico de Gádara obtenidos mediante voltamperometría de onda cuadrada.

Muestra	$i_{pc}(Cu)$ (μA)	$(i_{Cu}/i_{Pb})_c$	$(i_{Cu}/i_{Pb})_a$			
1W	3,2	14,4	6,0	39,0	0,2	0,15
2W	4,8	10,8	2,5	24,2	0,4	0,1
3W	5,1	8,0	6,8	13,2	0,6	0,5
4W	7,7	9,0	8,5	7,5	0,8	1,1
5W	7,5	9,3	8,8	7,2	0,8	1,2
6W	8,4	11,1	8,7	12,0	0,8	0,7
7W	4,0	16,0	9,3	25,3	0,2	0,4
8W	8,8	15,6	10,0	27,3	0,6	0,4
9W	7,5	9,3	8,3	12,0	0,8	0,7
10W	7,2	10,2	10,8	28,8	0,7	0,4
11W	11,2	15,3	9,6	11,6	0,7	0,8
12W	7,7	11,7	9,0	18,4	0,7	0,5
13W	11,0	4,0	12,0	0,9	2,8	13,3

14W	10,8	12,6	9,9	15,7	0,9	0,6
15W	8,0	5,3	15,0	3,7	1,5	4,1
16W	5,4	9,3	6,0	15,6	0,6	0,4
17W	12,8	3,2	9,3	1,6	4,0	5,8
18W	13,3	13,3	15,2	10,4	1,0	1,5
19W	10,4	5,2	10,4	5,6	2,0	1,9
20W	2,5	13,3	7,5	21,5	0,2	0,4
21W	7,8	12,0	7,7	23,1	0,6	0,33
22W	5,2	8,2	6,0	28,8	0,6	0,2
23W	3,0	9,0	8,0	72,0	0,3	0,1
50W	17,5	11,5	6,3	41,7	1,5	0,15

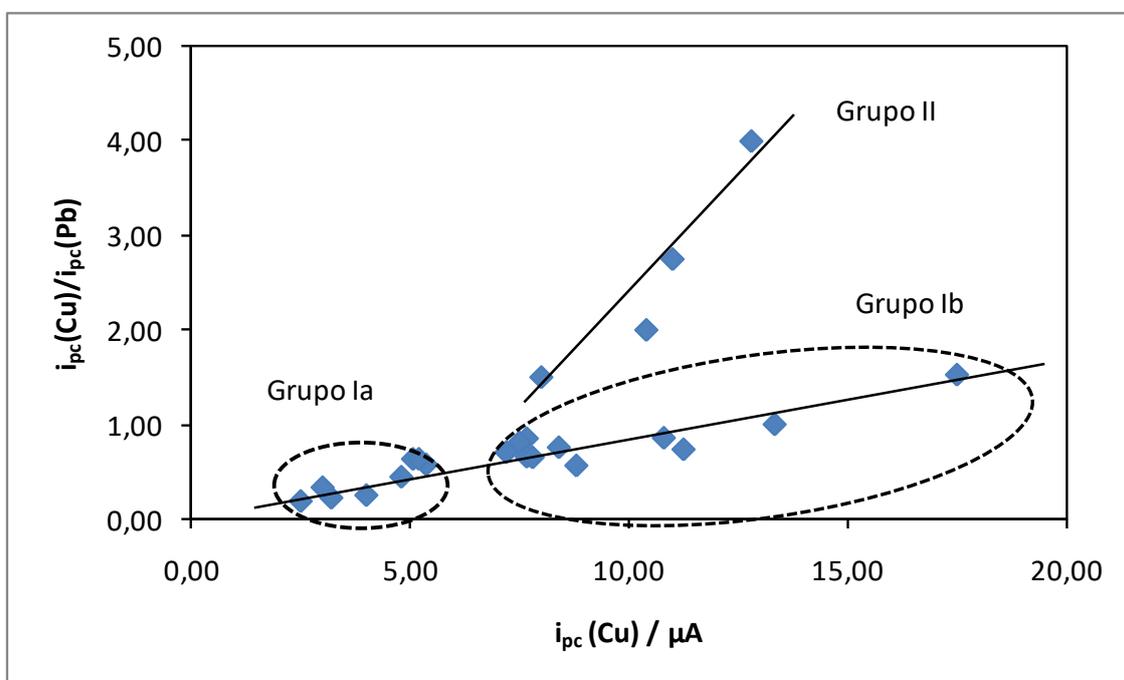


Figura V.3.2.1.7. Diagrama bidimensional en el que se representa el cociente entre los valores de las intensidades de pico de corriente de los picos catódicos de cobre y plomo frente a la intensidad de corriente del pico catódico del cobre para el conjunto de pesas arqueológicas del yacimiento romano de Gádara.

A la vista del diagrama resultante (Figura V.3.2.1.7) las muestras se alinean en dos grupos principales: muestras que tienen un gran contenido de plomo (Grupo I) y muestras con muy poco contenido de plomo (Grupo II). A este último grupo pertenecen las muestras 13W, 15W, 17W y 19W. A su vez, las muestras del grupo I pueden subdividirse en otros dos bloques, teniendo en cuenta la diferente proporción de plomo presente en ellas (Grupos Ia y Ib).

Al representar los valores de los cocientes de las intensidades de los picos catódicos de cobre y plomo frente a los cocientes de las intensidades de los picos anódicos (Figura V.3.2.1.8), nuevamente todas las muestras que presentan un alto contenido de plomo aparecen agrupadas mientras que las muestras compuestas por aleaciones de bajo contenido de plomo ofrecen respuestas diferentes.

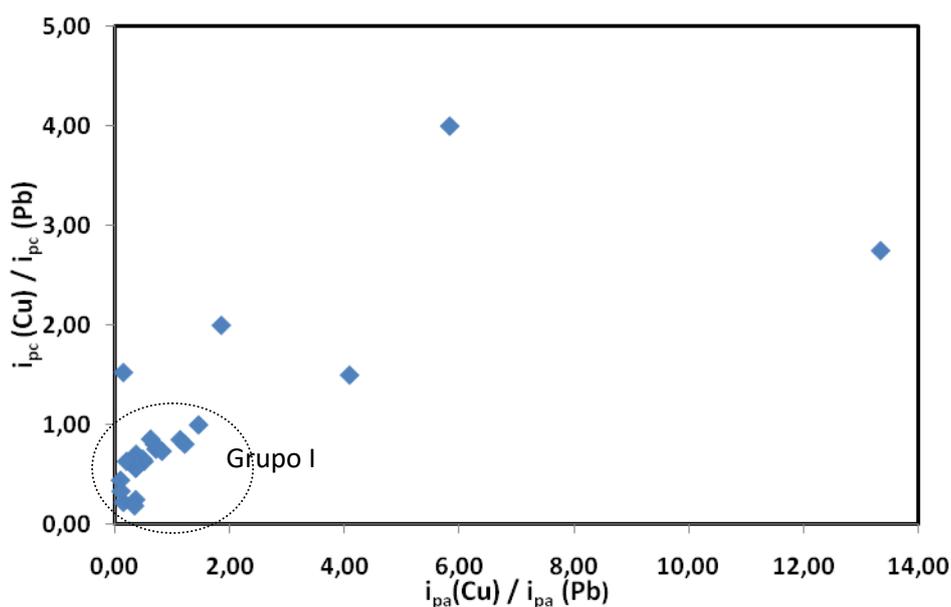


Figura V.3.2.1.8. Diagrama bidimensional en el que se representa el cociente entre los valores de las intensidades de pico de corriente de los picos catódicos de cobre y plomo frente al cociente entre los valores de intensidad de corriente de los picos anódicos de cobre y plomo para el conjunto de pesas arqueológicas del yacimiento romano de Gádara.

V.3.2.2. Respuesta voltamperométrica de otros objetos arqueológicos del yacimiento arqueológico de Gádara

Al igual que las pesas, el otro conjunto de muestras procedentes del sitio arqueológico de Gádara, correspondientes a capas de corrosión de diferentes objetos de bronce, presentaron unas respuestas electroquímicas caracterizadas por señales típicas de los productos de corrosión de cobre y plomo. No obstante, hay que destacar que dichas muestras pueden dividirse en dos grandes grupos, uno con gran presencia de plomo y otro en el que la presencia de este metal es muy poco significativa.

Dentro del primer grupo se encuentran las muestras M15 y M16 (Figuras V.3.2.2.1 y V.3.2.2.2). En ambos casos, el voltamperograma resultante del barrido en sentido catódico se caracteriza por dos picos de reducción. Para la muestra M16 (Figura V.3.2.2.1a) el primero de ellos aparece a $-0,08$ V y es consecuencia de la reducción de los productos de corrosión de cobre mientras que el segundo pico aparece a $-0,58$ V y se atribuye a la reducción de productos de corrosión de plomo. La respuesta electroquímica de la muestra M15 (Figura V.3.2.2.1b) se diferencia de la anterior por la diferente forma que presenta el pico catódico correspondiente a los productos de corrosión del cobre ($-0,10$ V), por la mayor intensidad relativa que presenta el pico correspondiente a la reducción de los compuestos de plomo.

El cobre y plomo metálicos generados en el proceso de reducción y depositados sobre el electrodo son oxidados al efectuar el barrido anódico, dando como resultado dos picos de redisolución anódica, uno hacia $+0,10$ V correspondiente al cobre y otro a $-0,55$ V, correspondiente al plomo (Figura V.3.2.2.2). En el voltamperograma correspondiente a la muestra M16 (Figura V.3.2.2.2a) este segundo pico aparece como una señal irregular, resultado del solapamiento de varias señales que aparecen a potenciales similares, lo que se explica por la formación de diferentes depósitos de plomo durante la reducción electroquímica, como consecuencia de la presencia de diferentes productos de corrosión de plomo en la muestra. En cambio, en la muestra M15 se observa la presencia de una única y muy bien definida señal de *stripping* del plomo, que es más intensa que en el caso anterior.

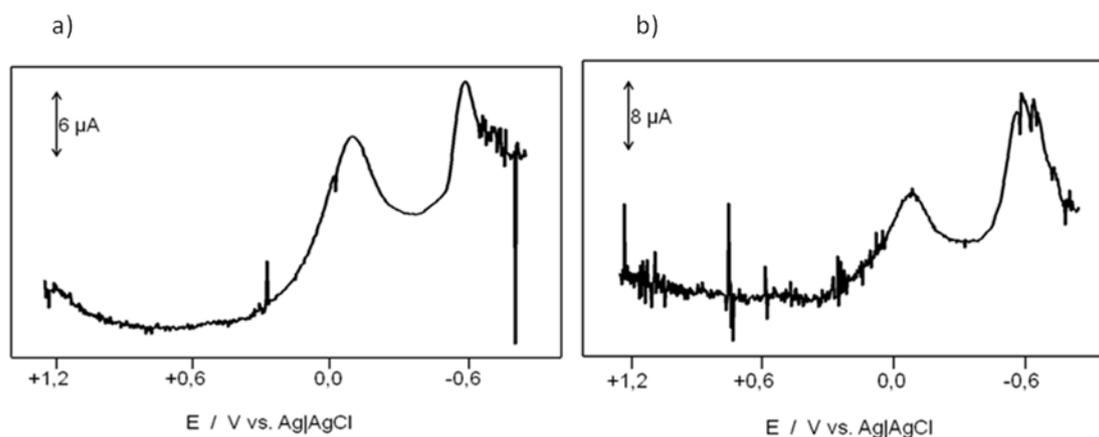


Figura V.3.2.2.1. Voltamperogramas de onda cuadrada de las muestras M16 (a) y M15 (b) en contacto con tampón HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Barrido de potenciales en sentido negativo entre +1,25 V y -0,85 V. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

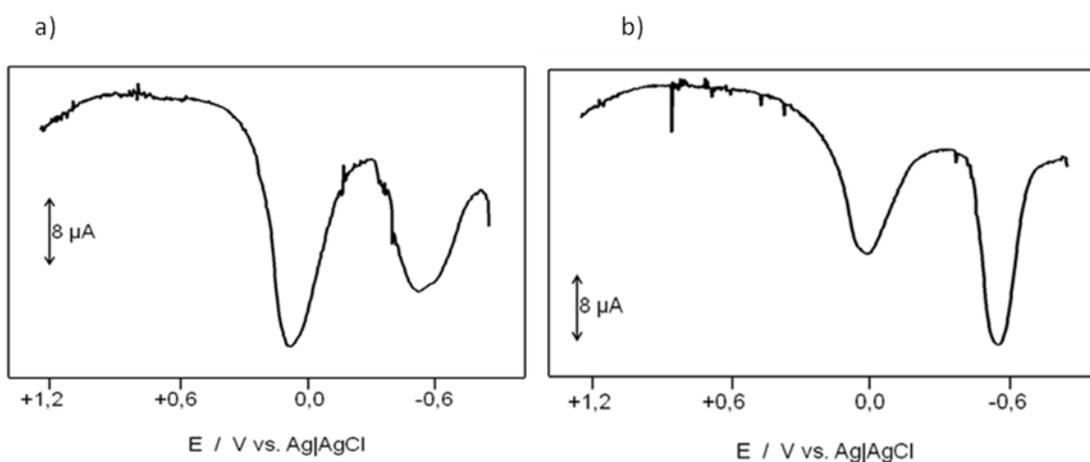


Figura V.3.2.2.2. Voltamperogramas de onda cuadrada de las muestras M16 (a) y M15 (b) en contacto con tampón HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Barrido de potenciales en sentido positivo entre -0,85 V y +1,25 V. Las medidas se hicieron de forma consecutiva al proceso descrito en la Figura V.3.2.2.1. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

Los voltamperogramas obtenidos de la muestra M6 (Figura V.3.2.2.3) también están caracterizados por la presencia de señales intensas típicas del plomo, sin embargo el perfil es algo diferente. El pico catódico correspondiente a la reducción de los productos del cobre presenta menor definición e intensidad relativa. Además, aparece una señal adicional a -0,35 V. Junto el pico catódico correspondiente a la reducción de los productos de corrosión de plomo, aparece solapada una débil señal a -0,48 V, que podría atribuirse a la presencia de tenorita, mientras que a -0,85 V aparece un pico correspondiente a la reducción de PbO “poroso” [Pavlov, 1991; Cai *et al.*, 1995].

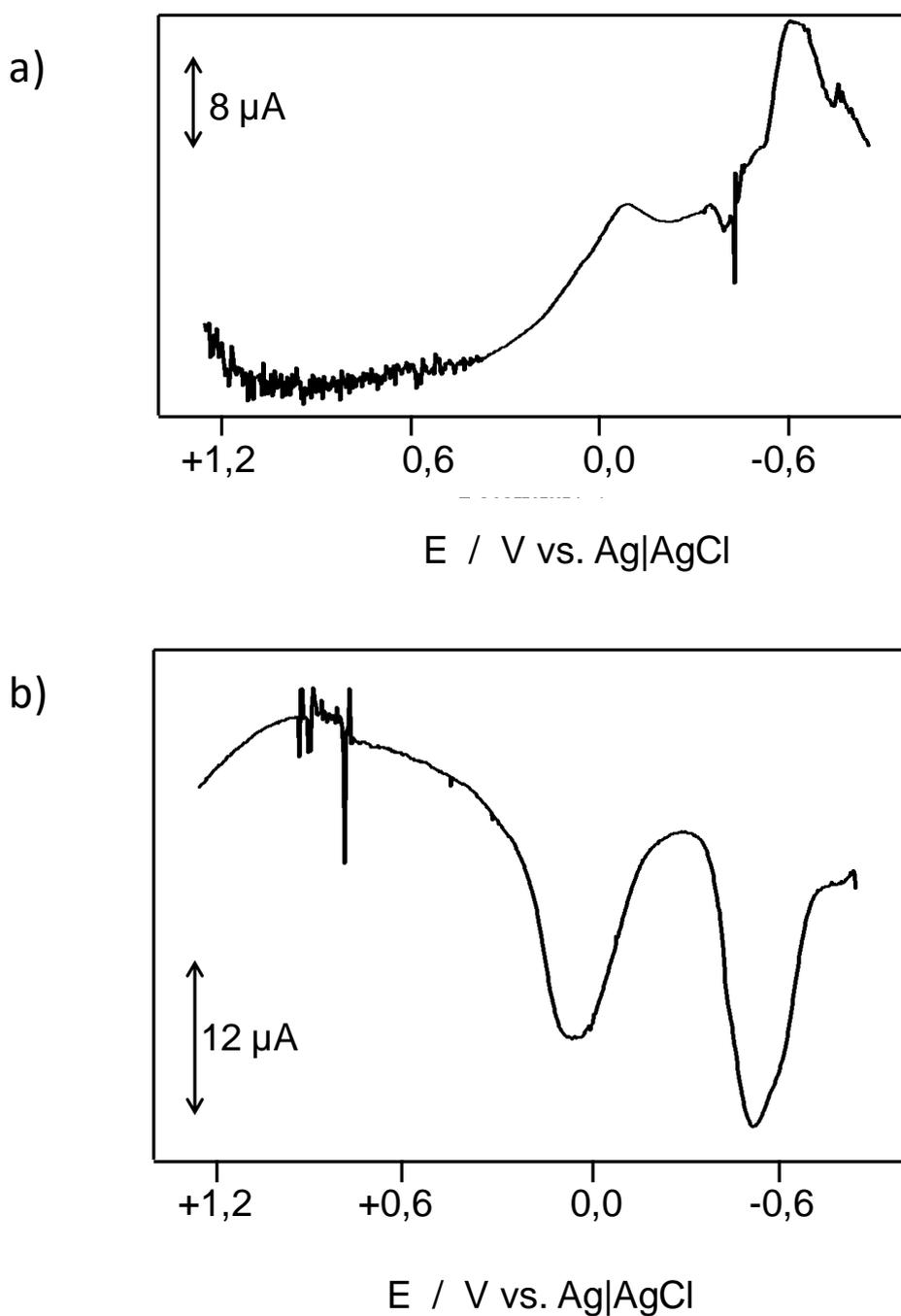


Figura V.3.2.2.1. Voltamperogramas de onda cuadrada de la muestra M6, en contacto con tampón HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. a) Barrido de potenciales en sentido negativo entre +1,25 V y -0,85 V; b) barrido de potenciales en sentido positivo entre -0,85 V y +1,25 V. Las medidas se hicieron de forma consecutiva sobre el mismo electrodo. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

En lo que respecta al grupo de muestras caracterizado por tener poca presencia de plomo, también pueden distinguirse diferentes tipologías en función de las respuestas voltamperométricas.

Las Figuras V.3.2.2.4 y V.3.2.2.5 representan los voltamperogramas obtenidos para las muestras M7 y M10, respectivamente. En el barrido en sentido hacia potenciales negativos (Figura V.3.2.2.4) se pueden observar los picos catódicos característicos de la reducción de los productos de corrosión de cobre en torno a $-0,07$ V, y de los productos de corrosión del plomo hacia $-0,63$ V. Sin embargo, al efectuar el barrido en sentido contrario, inmediatamente después, apenas se observa señal de oxidación del plomo, dominando el voltamperograma un pico de redisolución anódica de cobre hacia $+0,05$ V (Figura V.3.2.2.5).

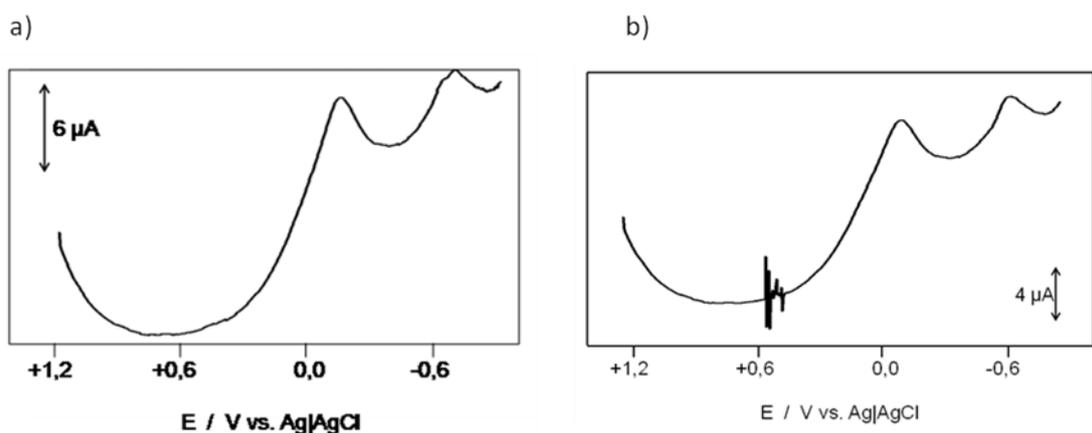


Figura V.3.2.2.4. Voltamperogramas de onda cuadrada de las muestras M7 (a) y M10 (b) en contacto con tampón HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Barrido de potenciales en sentido negativo entre +1,25 V y $-0,85$ V. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

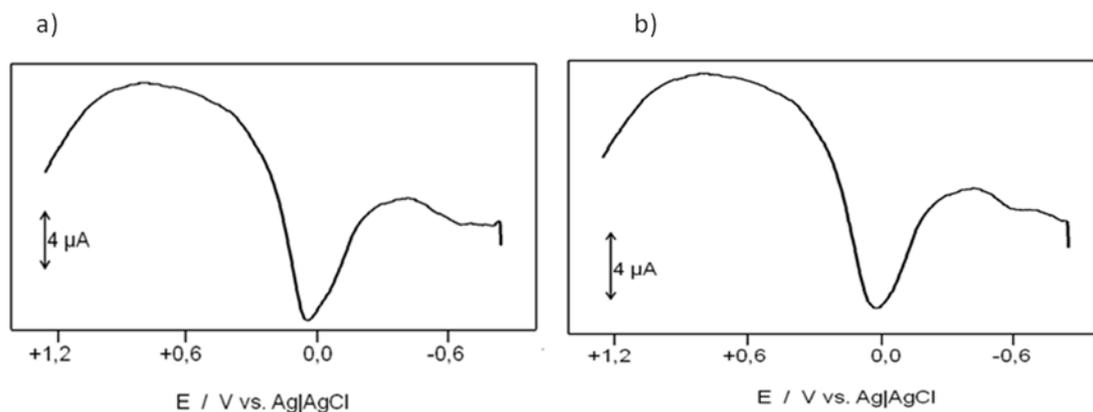


Figura V.3.2.2.5. Voltamperogramas de onda cuadrada de las muestras M7 (a) y M10 (b) en contacto con tampón HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Barrido de potenciales en sentido positivo entre $-0,85$ V y $+1,25$ V. Las medidas se hicieron de forma consecutiva al proceso descrito en la Figura V.3.2.2.4. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

La otra tipología en la que se dividen las muestras de este grupo está representada en la Figura V.3.2.2.6, correspondiente a la respuesta voltamperométrica de onda cuadrada de la muestra M2. Como se puede observar, el pico catódico típico de la reducción de la cuprita, malaquita, brochantita y de los minerales del grupo de la atacamita, es más agudo que en los ejemplos anteriores y viene acompañado de una señal solapada a $-0,30$ V.

En el barrido anódico, únicamente aparecen las señales de oxidación del cobre. Se trata de un pico agudo a $+0,10$ V sobre el que se solapa una señal a $+0,35$ V.

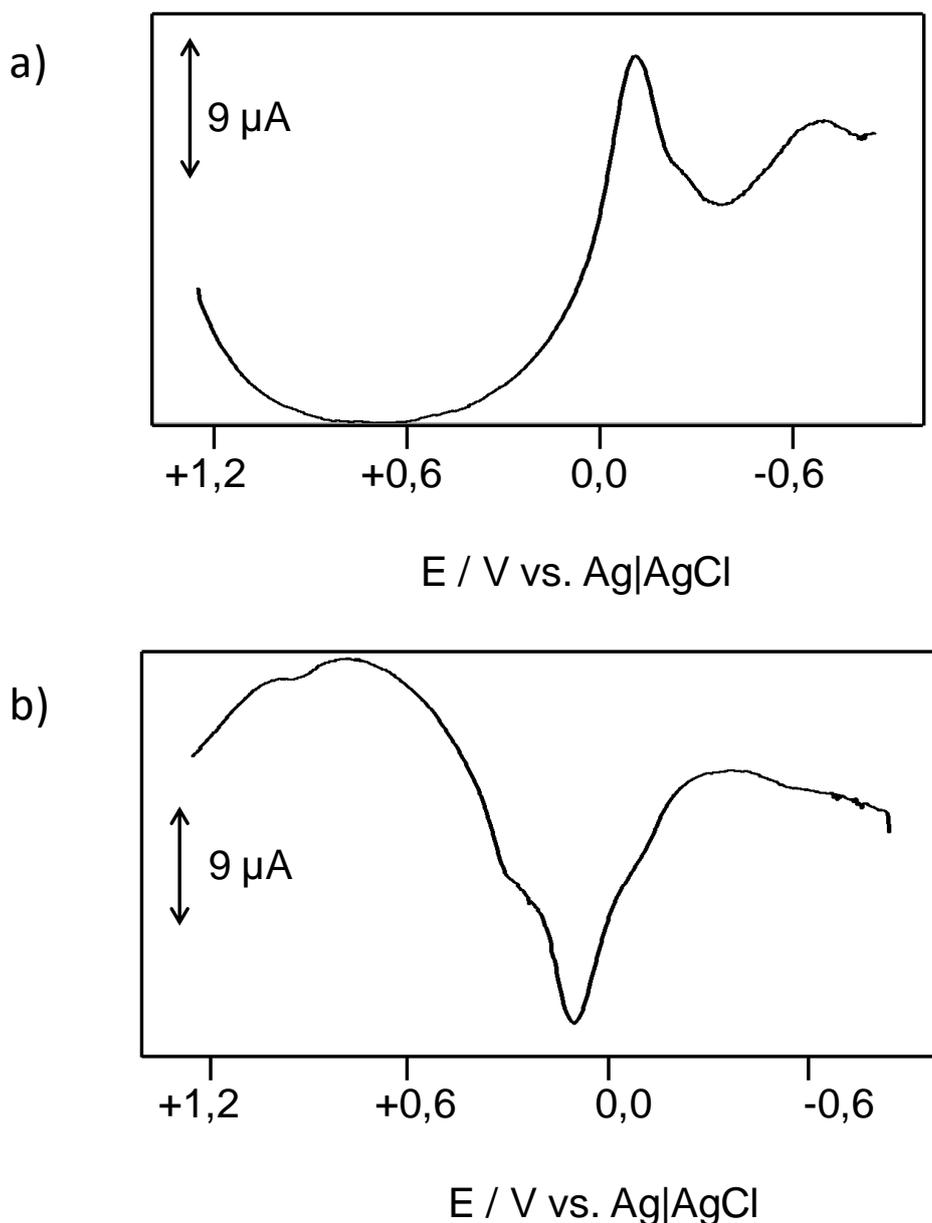


Figura V.3.2.2.2. Voltamperogramas de onda cuadrada de la muestra M2, en contacto con tampón HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. a) Barrido de potenciales en sentido negativo entre +1,25 V y -0,85 V; b) barrido de potenciales en sentido positivo entre -0,85 V y +1,25 V. Las medidas se llevaron a cabo de forma consecutiva sobre el mismo electrodo. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

En la Tabla V.3.2.2.1 se recogen los valores de los parámetros estadísticos obtenidos de las representaciones de Tafel generalizado sobre el pico de reducción de los productos de corrosión de cobre para todas las muestras del sitio arqueológico de Gádara, incluyendo las pesas. En la Figura V.3.2.2.7 está representada la distribución de

las muestras en un diagrama bidimensional que recoge la pendiente y la ordenada en el origen de las respectivas rectas de Tafel generalizado. Como se puede apreciar, la mayoría de las pesas arqueológicas (rombos azules) se alinean en torno a una diagonal (marcada de color azul). Cabe destacar que las muestras 15W y 18W, de muy bajo contenido en plomo, se sitúan en una región separada del resto, a valores de pendiente de Tafel más positivos y a valores de ordenada en el origen más negativos. Por su parte, el resto de muestras (cuadrados rojos), se sitúan próximas a esa diagonal pero fuera de ella. La mayoría de ellas se alinea en torno a otra diagonal (marcada de color rojo), aunque presentan mayor dispersión.

Tabla V.3.2.2.1. Parámetros estadísticos de las representaciones de Tafel generalizado obtenidas a partir de la región inicial del pico de reducción de los productos de corrosión de cobre de los voltamperogramas de onda cuadrada para las diferentes muestras arqueológicas del yacimiento de Gádara.

Muestra	Pendiente (mV^{-1})	Ordenada en el origen	<i>r</i>
1W	-0,00923±0,00002	2,00±0,01	0,994
2W	-0,00849±0,00003	1,16±0,12	0,993
3W	-0,00978±0,00009	1,97±0,04	0,993
4W	-0,00829±0,00002	1,493±0,008	0,995
5W	-0,009094±0,000008	1,639±0,004	0,998
6W	-0,00999±0,00003	1,87±0,01	0,994
7W	-0,00987±0,00001	2,081±0,005	0,997
8W	-0,0106±0,0002	2,260±0,008	0,997
9W	-0,0118±0,0002	2,94±0,07	0,990
10W	-0,01096±0,00002	2,454±0,009	0,996
11W	-0,009529±0,000006	2,051±0,003	0,998

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
V.4. Estudio de bronce plomados (1)

12W	-0,01185±0,00005	3,30±0,03	0,992
13W	-0,00906±0,000006	1,842±0,003	0,9990
14W	-0,01094±0,00003	2,58±0,02	0,993
15W	-0,0612±0,00002	0,625±0,09	0,995
16W	-0,01341±0,00003	3,18±0,014	0,996
17W	-0,01104±0,00004	2,74±0,02	0,996
18W	-0,00663±0,00001	0,889±0,007	0,997
19W	-0,01191±0,00002	2,941±0,008	0,997
21W	-0,009799±0,000007	2,032±0,004	0,998
22W	-0,01082±0,00002	2,361±0,009	0,997
23W	-0,01115±0,00003	2,46±0,01	0,995
50W	-0,01056±0,00001	2,323±0,0005	0,998
M1	-0,01043±0,00001	1,417±0,0004	0,998
M2	-0,00933±0,00002	1,455±0,008	0,997
M3	-0,009139±0,000009	1,129±0,005	0,998
M4	-0,009040±0,000005	1,379±0,002	0,9990
M5	-0,011674±0,000005	2,366±0,003	0,9991
M7	-0,01192±0,00001	2,761±0,007	0,998
M8	-0,01166±0,00001	2,655±0,006	0,998
M9	-0,01228±0,00001	2,783±0,005	0,998
M10	-0,01245±0,00003	3,04±0,01	0,997
M11	-0,010832±0,000007	2,168±0,003	0,998

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
V.4. Estudio de bronce plomados (1)

M12	$-0,01017 \pm 0,00002$	$1,700 \pm 0,008$	0,997
M13	$-0,00951 \pm 0,00002$	$1,695 \pm 0,008$	0,997
M14	$-0,00946 \pm 0,00008$	$1,24 \pm 0,04$	0,994
M15	$-0,00973 \pm 0,00002$	$1,512 \pm 0,006$	0,998
M16	$-0,009 \pm 0,001$	$0,80 \pm 0,04$	0,994

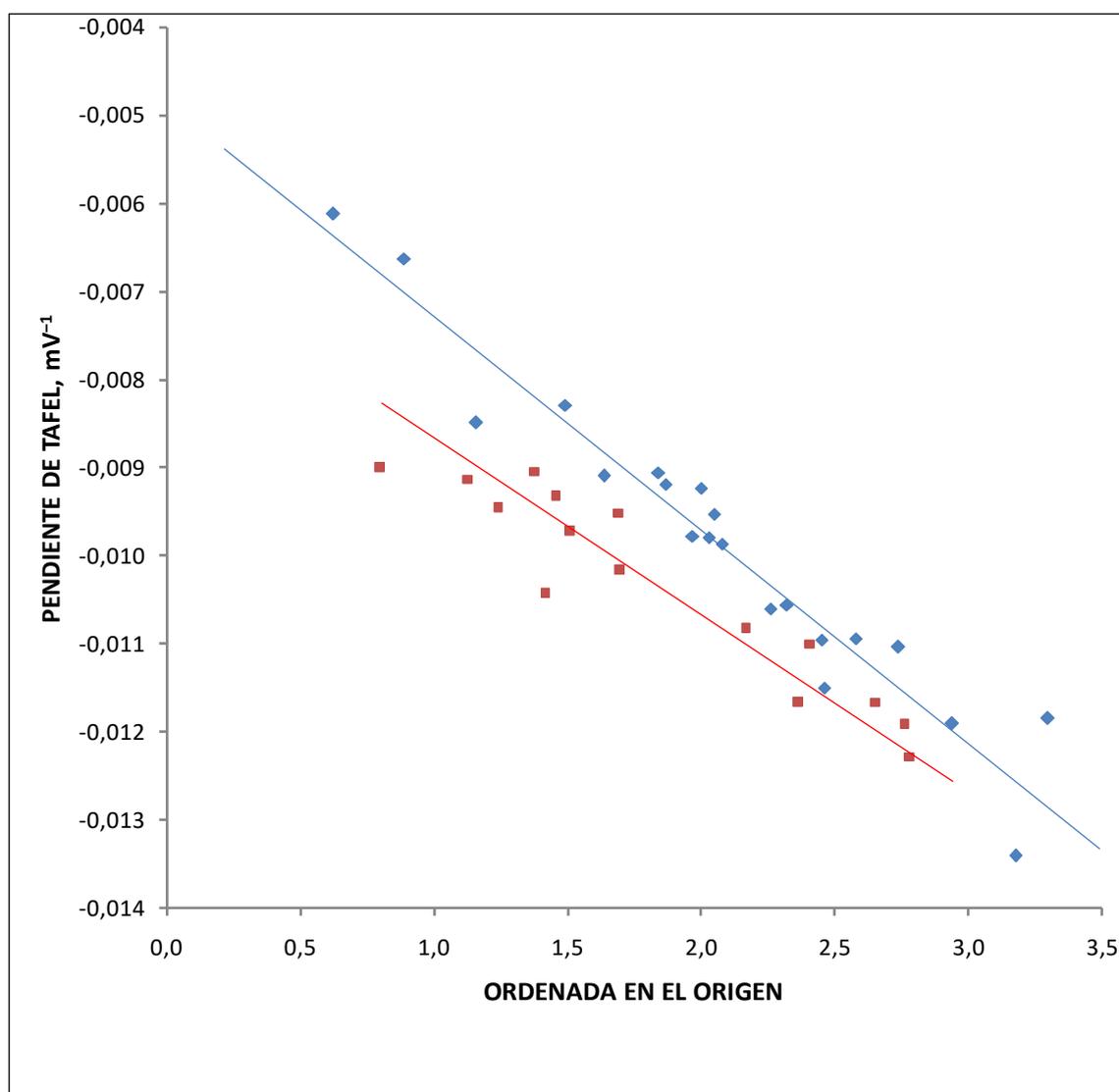


Figura V.3.2.2.7. Diagrama bidimensional de Tafel generalizado en el que se representa la pendiente frente a la ordenada en el origen calculadas en el pico de reducción a *ca.* -0.10 V de las pesas (rombos azules) y el resto de muestras arqueológicas (cuadrados rojos) del yacimiento de Gádara.

En la Tabla V.3.2.2.2 se recogen los valores de los parámetros estadísticos de las representaciones de Tafel modificado obtenidos a partir de la región intermedia de las curvas voltamperométricas correspondientes a la reducción de los productos de corrosión de cobre para todas las muestras del sitio arqueológico de Gádara. Como se puede observar estas representaciones presentan una buena linealidad.

La distribución de las muestras en el diagrama bidimensional de Tafel modificado está recogida en la Figura V.3.2.2.8. Todas las muestras se distribuyen en torno a una misma diagonal, pero cabe resaltar que las pesas arqueológicas (rombos azules) se distribuyen, en general, en la región del diagrama de valores de pendiente más positivos y valores de ordenada en el origen más negativos. En cambio, las muestras de este grupo que presentan menor cantidad de plomo, como la 15W y la 18W, se sitúan en la región del diagrama donde se concentran mayoritariamente el resto de muestras arqueológicas.

Tabla V.3.2.2.2. Parámetros estadísticos de las representaciones de Tafel generalizado obtenidas a partir de la región intermedia del pico de reducción de los productos de corrosión de cobre de los voltamperogramas de onda cuadrada para las diferentes muestras arqueológicas del yacimiento de Gádara.

Muestra	Pendiente (mV⁻¹)	Ordenada en el origen	<i>r</i>
1W	1,051±0,002	-6,101±0,010	0,998
2W	1,180±0,005	-6,69±0,02	0,996
3W	1,018±0,003	-5,85±0,01	0,996
4W	1,190±0,002	-7,014±0,009	0,998
5W	0,6792±0,0002	-4,127±0,001	0,999
6W	1,204±0,002	-6,987±0,009	0,998
7W	1,210±0,002	-7,158±0,009	0,998
8W	1,2759±0,0009	-7,469±0,004	0,999

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
V.4.Estudio de bronce plomados (1)

9W	1,267±0,001	-7,470±0,005	0,9990
10W	1,2722±0,0009	-7,509±0,005	0,9990
11W	1,252±0,003	-7,441±0,003	0,9991
12W	1,2651±0,0006	-7,462±0,003	0,9992
13W	1,1371±0,0007	-6,710±0,003	0,9991
14W	1,2509±0,0001	-7,4445±0,0007	0,9998
15W	0,682±0,002	-4,088±0,008	0,996
16W	1,2682±0,0007	-7,456±0,003	0,9991
17W	1,2636±0,0007	-7,521±0,004	0,9990
18W	0,874±0,001	-5,259±0,006	0,998
19W	1,3273±0,0003	-7,864±0,002	0,9997
21W	1,4354±0,0005	-8,423±0,003	0,9993
22W	1,3310±0,0004	-7,896±0,002	0,9994
23W	1.238±0,002	-7,302±0,009	0,993
50W	1,232±0,001	-7,337±0,006	0,996
M1	0,912±0,003	-5,24±0,02	0,997
M2	0,691±0,005	-3,98±0,02	0,993
M3	0,595±0,003	-3,45±0,01	0,996
M4	0,788±0,002	-4,65±0,001	0,996
M5	0,684±0,003	-4,03±0,01	0,996
M7	1,023±0,009	-6,092±0,009	0,998
M8	0,7882±0,0004	-4,74±0,02	0,9993

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
V.4.Estudio de bronce plomados (1)

M9	1,1147±0,0006	-6,597±0,003	0,9992
M10	1,0560±0,0006	-6,327±0,003	0,9990
M11	0,7947±0,0006	-4,785±0,003	0,9990
M12	0,622±0,003	-3,71±0,02	0,997
M13	0,665±0,003	-4,01±0,01	0,997
M14	0,826±0,005	-4,68±0,02	0,995
M15	0,955±0,004	-5,51±0,02	0,997
M16	0,6926±0,0007	-3,962±0,003	0,9990

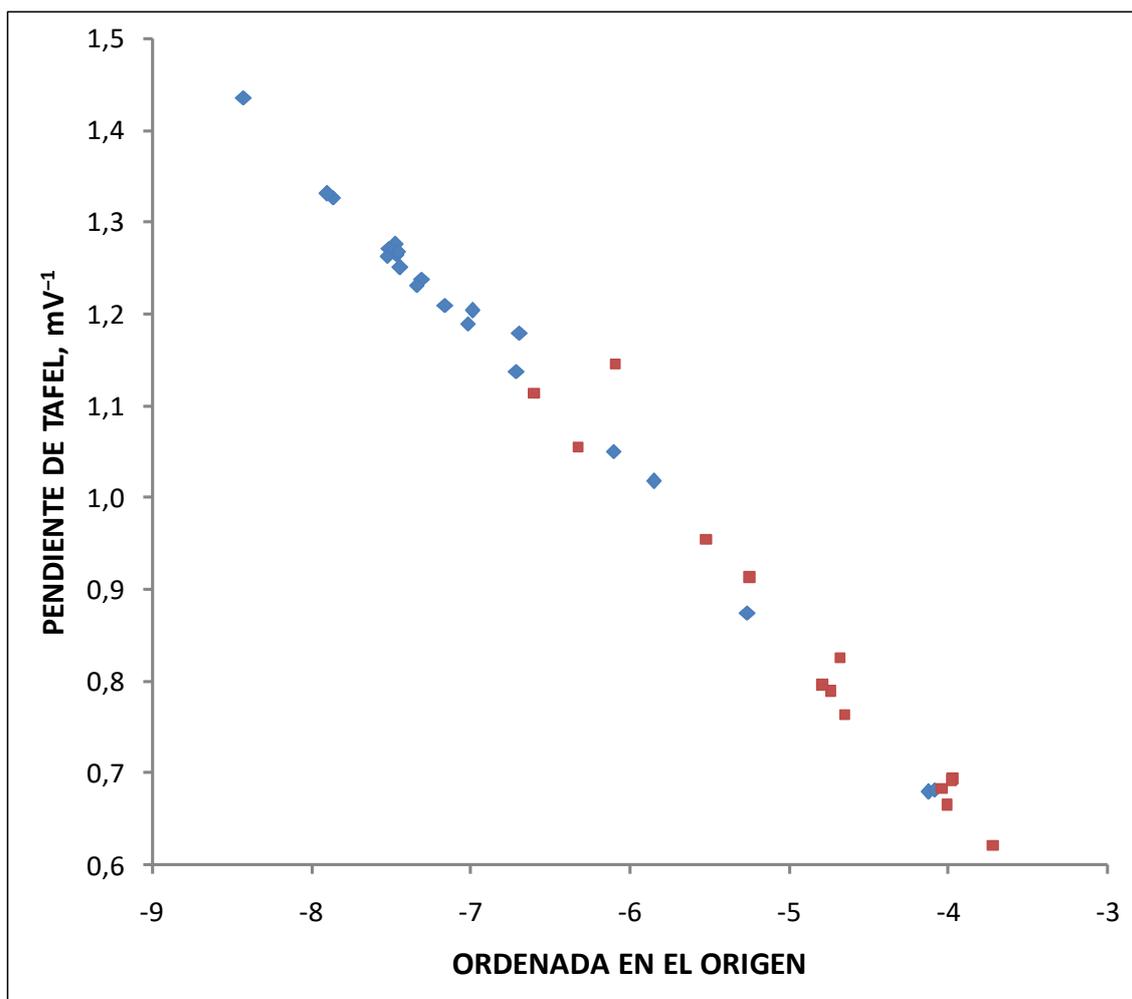


Figura V.3.2.2.8. Diagrama bidimensional de Tafel modificado en el que se representa la pendiente frente a la ordenada en el origen calculadas en el pico de reducción a *ca.* -0.10 V de las pesas (rombos azules) y el resto de muestras arqueológicas (cuadrados rojos) del yacimiento de Gádara.

Un resultado más interesante se observó al comparar las intensidades de corriente de los picos de reducción de los productos de cobre y plomo. En la Tabla V.3.2.2.3 se recogen los valores de las intensidades de corriente de los picos catódicos y anódicos correspondientes al cobre y al plomo de las diferentes muestras. La representación gráfica de los cocientes entre los picos catódicos frente a la intensidad de corriente del pico catódico del cobre arroja un resultado muy diferente al de las pesas romanas. En la Figura V.3.2.2.9 se puede observar como todas las muestras de este conjunto (color rojo) se sitúan en una región del diagrama bidimensional claramente diferenciada de las pesas (color azul), incluso en el caso de las muestras M15 y M16, que contienen una destacable concentración de plomo.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
V.4. Estudio de bronce plomados (1)

Tabla V.3.2.2.3. Intensidades de corriente de los picos catódicos y anódicos del cobre y del plomo así como sus razones para las diferentes muestras pertenecientes al conjunto de estatuillas y otros objetos del yacimiento arqueológico de Gádara obtenidos mediante voltamperometría de onda cuadrada. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

Muestra	$i_{pc}(Cu)$ (μA)	$i_{pa}(Cu)$ (μA)	$i_{pc}(Pb)$ (μA)	$i_{pa}(Pb)$ (μA)	$(i_{Cu}/i_{Pb})_c$	$(i_{Cu}/i_{Pb})_a$
M1	11,0	6,0	23,6	2,8	1,8	8,6
M2	19,4	2,7	24,8	1,10	7,2	22,5
M3	20,7	2,2	23,5	0,75	9,2	31,3
M4	16,5	2,2	19,8	0,90	7,5	22,0
M5	18,0	2,4	33,0	2,25	7,5	14,7
M6	10,8	22,2	18,7	22,00	0,5	0,8
M7	11,4	2,7	12,0	1,20	4,2	10,0
M8	12,8	3,3	16,8	1,20	3,9	14,0
M9	10,7	2,7	11,2	1,60	4,0	7,0
M10	14,0	6,7	8,8	0,80	2,1	11,0
M11	12,3	2,7	15,0	1,00	4,6	15,0
M12	24,0	2,2	30,0	2,00	10,7	15,0
M13	13,5	0,9	17,5	1,05	15,0	16,7
M14	20,0	1,4	34,0	2,00	14,3	17,0
M15	6,6	18,0	18,0	28,50	0,4	0,6
M16	10,8	9,9	25,2	14,40	1,1	1,8
IrCu	12,7	3,3	18,4	3,60	3,8	5,1

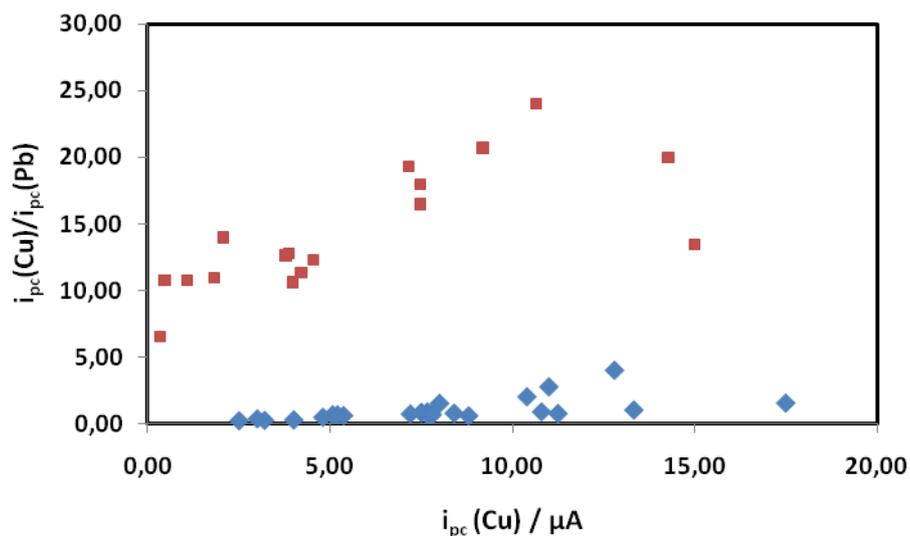


Figura V.3.2.2.9. Diagrama bidimensional en el que se representa el cociente entre los valores de las intensidades de pico de corriente de los picos catódicos de cobre y plomo frente a la intensidad de corriente del pico catódico del cobre para el conjunto de estatuillas de bronce (rojo) y pesas (azul) arqueológicas del yacimiento romano de Gádara.

V.3.3. Otros casos de estudio

Con la finalidad de establecer criterios de autenticación y de diseñar un método de datación arqueológica de objetos de bronce plomados basados en las respuestas electroquímicas del cobre y del plomo, el estudio se amplió a otras muestras.

Dentro de muestras arqueológicas de época romana se incluyeron en el estudio fragmentos de esculturas procedentes del sitio arqueológico de Valeria (Cuenca, España, los siglos II-I a.C.) [Doante *et al.*, 2015], un pequeño objeto procedente del yacimiento de El Viveret (siglos I-II d.C.), y varios objetos pertenecientes a una colección privada consistentes en un diploma militar, un retrato en bronce de una mujer y otras dos figuras.

De época medieval se incluyó un objeto de época califal procedente de Xàtiva (Valencia, España), mientras que como muestras contemporáneas, además de las esculturas de la colección de la UPV (ver capítulo V.2) se incluyó un objeto procedente de la iglesia de San Cristóbal de Picassent (Valencia, España, siglos XVIII y XIX). Finalmente, también fue objeto de estudio una figura íbera del yacimiento de Despeñaperros (Jaén, España, siglos IV-II a.C.).

V.3.4. Criterios de autenticación

A la vista de las respuestas voltamperométricas de onda cuadrada de muestras de bronce con alto contenido en plomo, se puede observar una principal diferencia entre los bronce contemporáneos pertenecientes al conjunto escultórico del campus de la *Universitat Politècnica de València* y los bronce plomados procedentes del sitio arqueológico de Gádara (Jordania). Normalmente, las señales catódicas y anódicas correspondientes al plomo son más intensas que las señales correspondientes al cobre, pero se puede observar que esa diferencia de intensidad está relacionada con el tiempo de corrosión, debido al papel protector que juega el plomo por su mayor susceptibilidad a la corrosión. De esta manera, si denominamos C_1 al pico correspondiente a la reducción de la cuprita y el resto de productos de corrosión de cobre que se reducen en torno a $-0,10$ V, y C_2 al pico correspondiente a la reducción de los productos de plomo, en torno a $-0,55$ V, cuando se realiza un barrido de potenciales catódico, vemos como el cociente de intensidades $i_p(C_1)/i_p(C_2)$ es mucho menor en las muestras arqueológicas que en las contemporáneas. El mismo caso ocurre con la relación de intensidades de pico de oxidación $i_p(A_1)/i_p(A_2)$ cuando se efectúa el barrido de potenciales en sentido contrario inmediatamente después de hacer el barrido anterior, siendo A_1 el pico de redisolución anódica del cobre, en torno a $0,00$ V, y A_2 el pico de redisolución anódica del plomo, en torno a $-0,50$ V. Obviamente, el valor del cociente de intensidades también depende de la composición de la aleación y de la intensidad de la corrosión a la que ha sido sometida la muestra, pero como se detallará en el capítulo sobre datación, es posible establecer una ley de velocidad de corrosión basada en las intensidades de los picos mencionados.

Con objeto de establecer criterios de autenticación también se estudiaron las respuestas voltamperométricas de cuatro objetos de bronce (muestras SP-1, SP-2, SP-3 y SP-4), presuntamente del mismo origen y de época romana, pertenecientes a una colección privada. Se observó que las respuestas voltamperométricas de onda cuadrada de las muestras SP-2, SP-3 y SP-4 fueron muy similares mientras que la respuesta de la muestra SP-1 difería. En primer lugar se puede observar que la diferencia de intensidades entre los picos catódicos correspondientes a los productos del plomo y del cobre es mayor en la muestra SP-2 (Figura V.3.4.2a) que en la muestra SP-1 (Figura

V.3.4.1a). Al realizar el sucesivo barrido anódico, las diferencias aún son más patentes (Figuras V.3.4.1b y V.3.4.2b). Las respuestas electroquímicas de las muestras SP-3 y SP-4 fueron parecidas, como se mencionó, a la respuesta de la muestra SP-2.

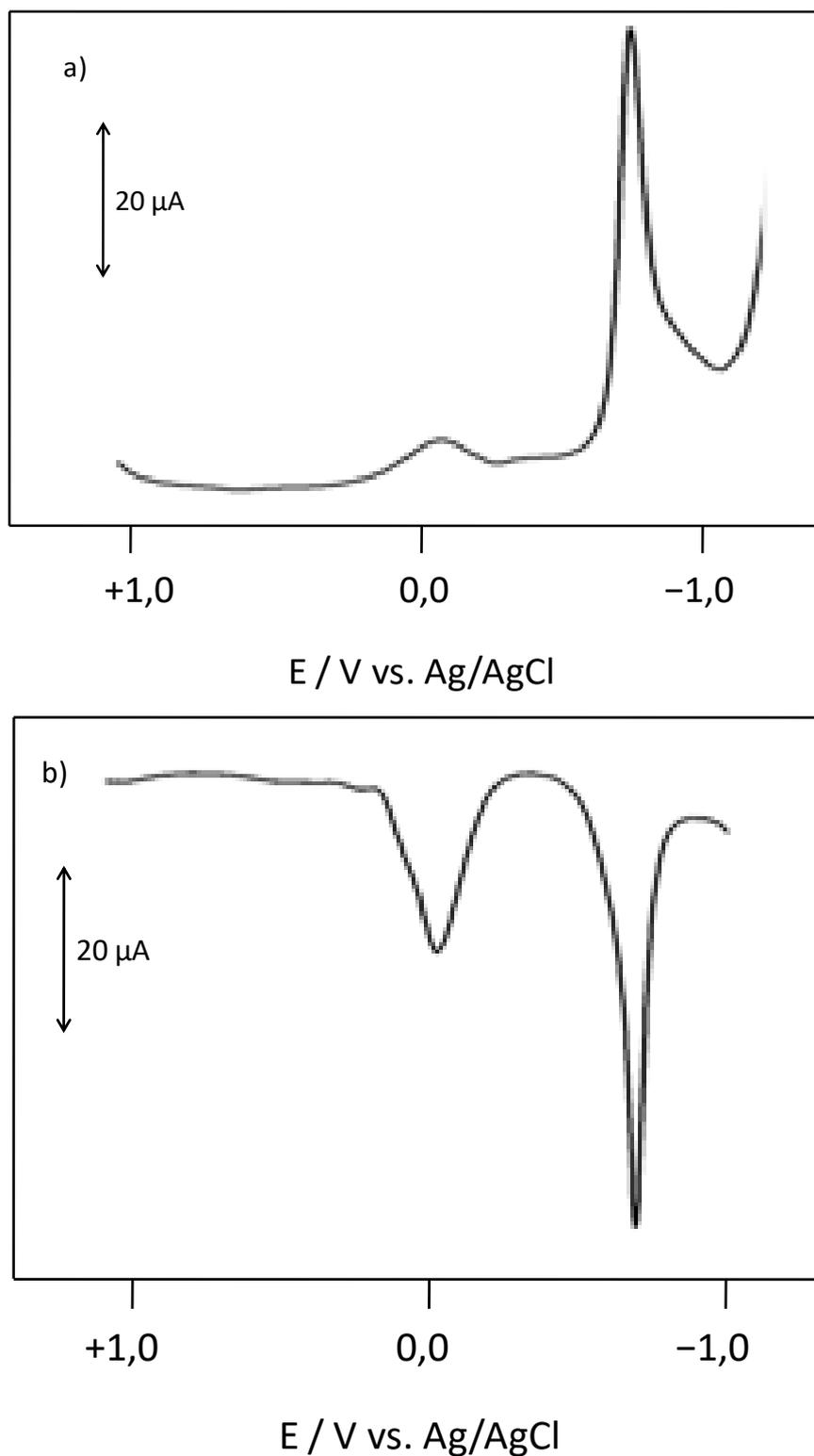


Figura V.3.4.1. Voltamperogramas de onda cuadrada de la muestra SP-1, en contacto con tampón HAC/NaAc 0,25 M, pH 4,75. a) Barrido de potenciales en sentido negativo con potencial inicial +1,25 V; b) barrido de potenciales en sentido positivo con potencial inicial de -1,25 V. Las medidas se hicieron de forma consecutiva sobre el mismo electrodo. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

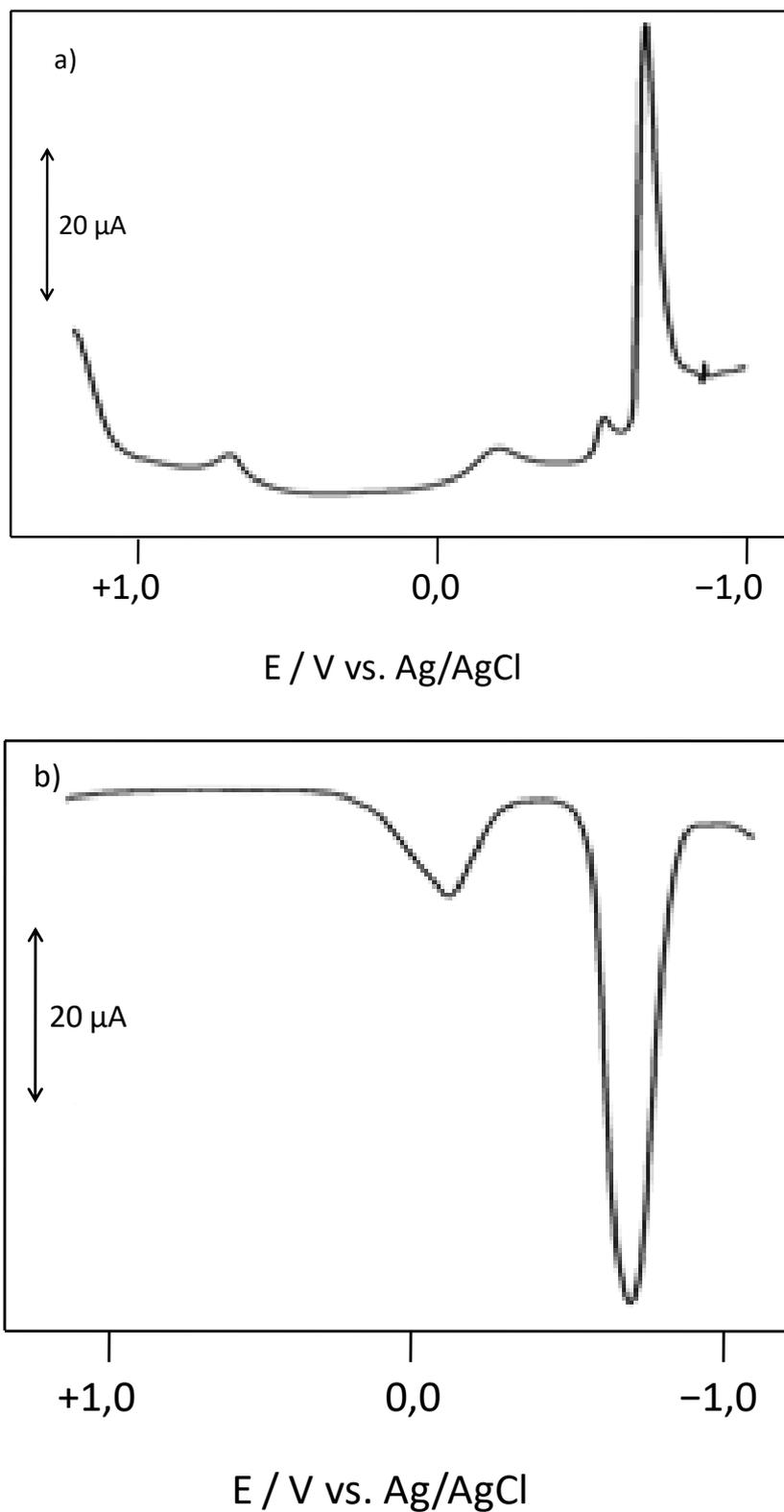


Figura V.3.4.2. Voltamperogramas de onda cuadrada de la muestra SP-2, en contacto con tampón HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. a) Barrido de potenciales en sentido negativo entre +1,25 V y -1,25 V; b) barrido de potenciales en sentido positivo entre -1,25 V y +1,25 V. Las medidas se hicieron de forma consecutiva sobre el mismo electrodo. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

Además de los cocientes $i_p(C_1)/i_p(C_2)$ y $i_p(A_1)/i_p(A_2)$ las respuestas voltamperométricas de la muestra SP-1 y las muestras SP-2, SP-3 y SP-4 presentan otras diferencias notables. Mientras que el perfil voltamperométrico resultante del barrido catódico de la muestra SP-1 está caracterizado únicamente por los dos picos mencionados, correspondientes a las reducciones electroquímicas de los productos de corrosión de cuprita (y otros compuestos como la malaquita, brochantita y atacamita) y del litargirio (y otros compuestos de corrosión del plomo (II)), hacia $-0,10$ V y $-0,55$ V, respectivamente, en el voltamperograma equivalente de las otras muestras aparecen otros dos picos adicionales, a los potenciales de $+0,65$ V y $-0,45$ V.

El pico catódico que aparece a $+0,65$ V se corresponde con la reducción de la plattnerita (PbO_2) [Pavlov *et al.*, 1991; Cai *et al.*, 1995; Doménech-Carbó *et al.*, 2011]. La oxidación de PbO a PbO_2 es una reacción que está termodinámicamente favorecida, puesto que la energía libre de formación del PbO_2 , $\Delta G^\circ_f(PbO_2)$, es de $-217,3$ kJ/mol, mientras que la energía libre de formación del PbO , $\Delta G^\circ_f(PbO)$, es de $-187,9$ kJ/mol [Doménech-Carbó *et al.*, 2011a,b]. Debido a este hecho, es normal que, tras una corrosión prolongada en el tiempo, se forme plattnerita en la pátina de corrosión de objetos plomados.

Por su parte, el pico que aparece a $-0,45$ V es típico de la reducción de la tenorita (CuO) [Doménech-Carbó *et al.*, 2014], aunque también puede deberse a la reducción de los productos de corrosión del estaño (II). Como se ha visto en el análisis microscópico, la presencia de estaño no es habitual en las capas de corrosión de objetos metálicos, especialmente en aquellos que están muy expuestos a la corrosión o que hayan sufrido efectos corrosivos durante un largo periodo de tiempo, debido al proceso de “destanificación” mediante el cual el estaño se elimina en las primeras etapas de la corrosión de modo que los cristales de cobre ocupan las vacantes [Scott, 1994]. La aparición de este pico preferentemente en muestras arqueológicas es debida, por tanto, a la presencia de tenorita. Al igual que en el caso de la plattnerita, la oxidación de cuprita a tenorita es un proceso termodinámicamente favorecido, ya que la energía libre de formación de la tenorita, $\Delta G^\circ_f(CuO)$, es de -146 kJ/mol mientras que la energía libre de formación de la cuprita, $\Delta G^\circ_f(Cu_2O)$, es de -130 kJ/mol [Nairn *et al.*, 1999]. Por lo tanto, la detección de tenorita puede ser indicativa de un proceso de corrosión prolongado en el tiempo, aunque su formación también puede verse favorecida en

entornos ricos en carbonato cálcico y dióxido de carbono [Scott, 1997], como se apreció en algunas muestras escultóricas del campus de la *Universitat Politècnica de València*.

En lo que respecta a las muestras de presunto origen romano pertenecientes a una colección privada, el hecho de que tanto la plattnerita como la tenorita hayan sido identificadas en tres de las piezas pero no en la cuarta (muestra SP-1), unido al hecho de que las relaciones de pico $i_p(C_1)/i_p(C_2)$ y $i_p(A_1)/i_p(A_2)$ son mayores en la muestra SP-1 que en las otras tres, parece indicar que la muestra de resultados voltamperométricos discordantes posiblemente sea una falsificación.

En las muestras arqueológicas, junto al pico de reducción de los compuestos de plomo (II), $i_p(C_2)$ aparecen frecuentemente señales más o menos definidas a potenciales comprendidos entre $-0,75$ V y $-0,95$ V. Esta señal se ha visto en objetos arqueológicos como por ejemplo en muestras del yacimiento romano de Gádara (Figura V.3.2.1.4; Figura V.3.2.2.3). Su presencia se atribuye a la reducción de óxido de plomo (II) “poroso”, generado como resultado de la alteración sobre la primera capa de corrosión de litargirio [Pavlov *et al.*, 1991; Cai *et al.*, 2001]. La variación del potencial depende de su porosidad y, aunque es indicativo de una corrosión prolongada en el tiempo, solo aparece en pátinas con un espesor relativamente grande.

V.4 ESTUDIO DE BRONCES PLOMADOS (2): ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

V.4.1. Optimización del método

En las secciones anteriores se ha evidenciado la capacidad de la voltamperometría de micropartículas inmovilizadas para identificar los productos de corrosión presentes en muestras de capas de corrosión de objetos metálicas. Sin embargo, esta metodología no aporta información sobre la topografía de la superficie de las muestras. La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica que sí proporciona una gran información sobre las superficies, por lo que parece interesante combinar esta técnica con la VIMP, con objeto de aprovechar la gran sensibilidad y el requisito de utilizar cantidades de muestra por debajo del microgramo de esta última mientras se obtiene gran información sobre la rugosidad y porosidad de las superficies de las muestras. Con este objetivo, se llevaron a cabo medidas de impedancia electroquímica sobre micropartículas de minerales de referencia de cobre y muestras procedentes de las capas de corrosión de aleaciones de cobre depositadas sobre un electrodo de grafito en contacto con un electrolito acuoso.

Las medidas de impedancia electroquímica son sensibles al potencial empleado, a la cantidad de muestra depositada sobre el electrodo de grafito y al electrolito utilizado. Por este motivo se compararon las respuestas obtenidas en electrodos de grafito sin modificar y modificados con depósitos de materiales de referencia de cobre en contacto con diferentes electrolitos y aplicando diferentes potenciales. Se emplearon como electrolitos una disolución tampón de ácido acético / acetato de sodio 0,25 M y pH 4,74 y disoluciones acuosas de HClO_4 0,2 M y HCl 0,2 M, mientras que se aplicaron potenciales entre +1,25 y -0,75 V. Las condiciones de trabajo se seleccionaron manteniendo un compromiso entre repetibilidad y sensibilidad.

Los resultados obtenidos se expresaron mediante gráficos de Nyquist y de Bode. Un ejemplo de diagrama de Nyquist puede verse en la Figura V.4.1.1, correspondiente a un electrodo de grafito modificado con un depósito de patrón de tenorita tras aplicar un potencial de -0,25 V y empleando una disolución acuosa de HClO_4 0,2 M como electrolito. En el diagrama de Nyquist se representa la componente imaginaria de la impedancia frente a la componente real. En este caso, la representación resultante da lugar a un arco de circunferencia capacitivo cuyo centro está por debajo del eje de

abscisas. Como se puede apreciar, a bajas frecuencias (parte derecha del diagrama), el valor de la componente real es mayor que el de la imaginaria.

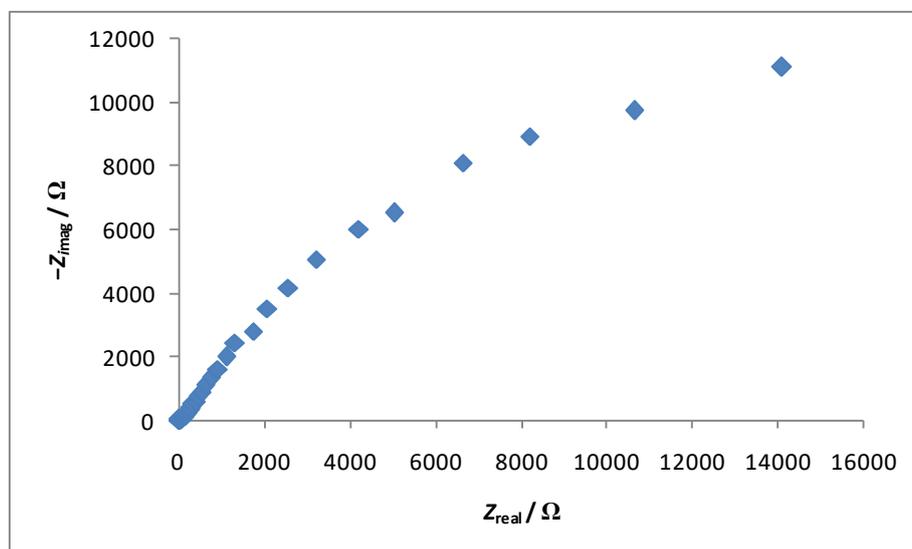


Figura V.4.1.1. Diagrama de Nyquist obtenido tras la aplicación de un potencial de $-0,25$ V para un electrodo de grafito modificado con tenorita. La medida se llevó a cabo utilizando como electrolito soporte una disolución de $HClO_4$ 0,2 M.

Un ejemplo de diagramas de Bode lo encontramos en la Figura V.4.1.2, también correspondiente a un electrodo de grafito modificado con patrón de tenorita y sometido a las mismas condiciones. El primer gráfico (Figura V.4.1.2a) corresponde a la representación del ángulo de fase respecto al logaritmo de la frecuencia. Como se puede observar, hay un único ángulo bien definido cuyo máximo, de 63° , tiene lugar a un valor de frecuencia de aproximadamente 2 Hz. Por otra parte, en el segundo gráfico (Figura V.4.1.2b) corresponde a la variación del módulo de la impedancia total respecto a la frecuencia. Como se puede observar, el valor del módulo de la impedancia decrece desde $10^4 \Omega$ a la frecuencia más baja (0,1 Hz), hasta aproximadamente 10Ω a altas frecuencias. Este último valor de impedancia prácticamente sería debido a la propia resistencia de la disolución.

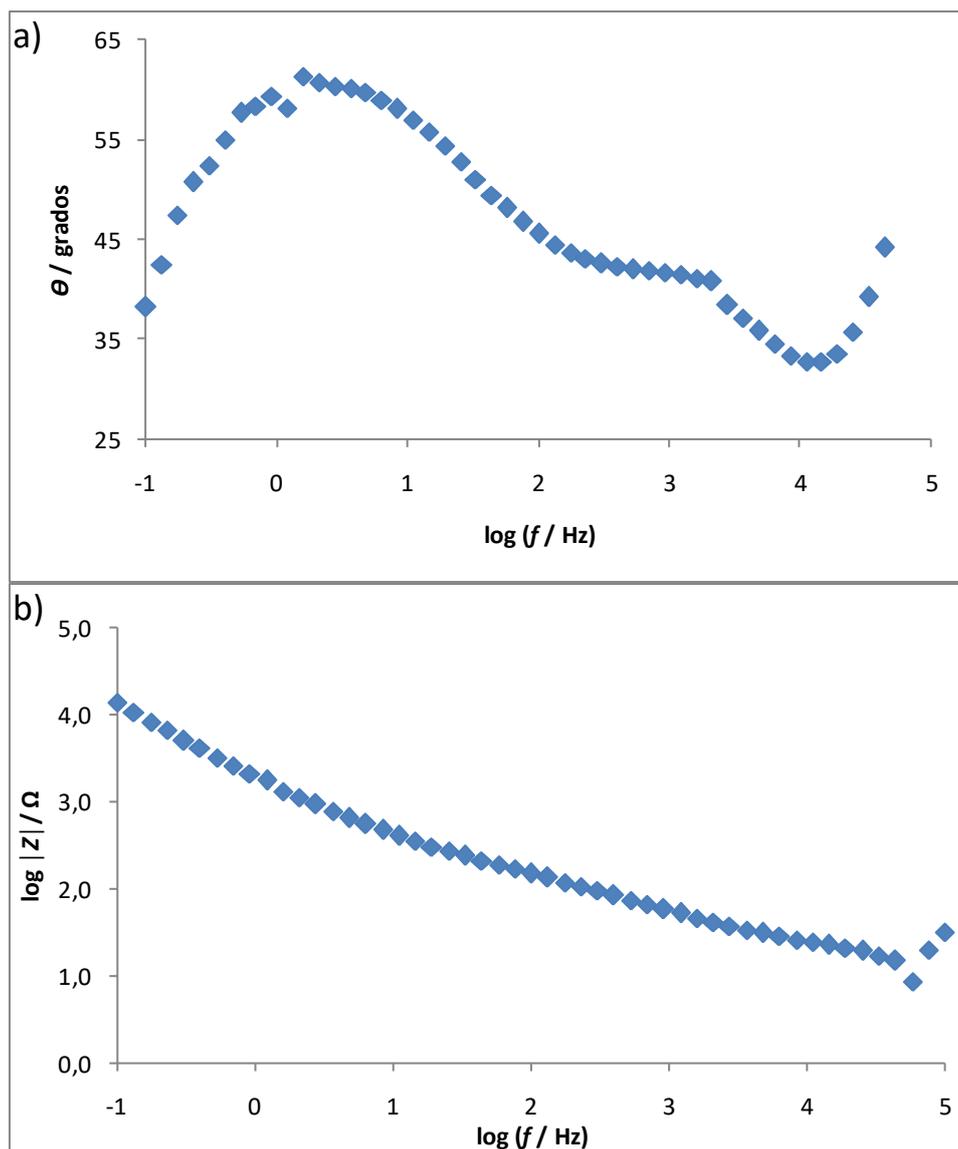


Figura V.4.1.2. Diagramas de Bode obtenidos tras la aplicación de un potencial de $-0,25 \text{ V}$ a un electrodo de grafito modificado con tenorita. El primer diagrama (a) representa el logaritmo del módulo de Z frente al logaritmo de la frecuencia, mientras que el segundo diagrama (b) representa el ángulo de fase frente al logaritmo de la frecuencia. La medida se llevó a cabo utilizando como electrolito soporte una disolución de HClO_4 $0,2 \text{ M}$.

Previamente a la elaboración de modelos de circuito equivalente, se estudió la variación de diferentes parámetros espectrales con el electrolito y el potencial aplicado. Las Figuras V.4.1.3 y V.4.1.4 se corresponden con representaciones gráficas del máximo del ángulo de fase que aparece a frecuencias intermedias obtenido en el espectro de impedancia electroquímica frente a los diferentes potenciales aplicados usando como electrolitos HClO_4 $0,2 \text{ M}$ (Figura V.4.1.3) y tampón acético/acetato $0,25$

M y pH 4,74 (Figura V.4.1.4), empleando electrodos de grafito sin modificar (línea azul), electrodos modificados con cuprita (Cu_2O , línea roja) y electrodos modificados con malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, línea verde) mediante transferencia por abrasión. Como se puede observar, en el caso del tampón acético/acetato la respuesta del electrodo sin modificar es similar a la de los electrodos modificados, mientras que en el caso del HClO_4 las diferencias son mayores, especialmente a potenciales comprendidos entre 0,00 V y $-0,25$ V. En este intervalo de potenciales la cuprita, la malaquita, la atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) y la brochantita ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$), productos de corrosión típicos de cobre, se reducen a cobre metálico.

Puesto que el objetivo es discriminar muestras de diferente textura superficial y/o composición, se seleccionaron como condiciones de trabajo la aplicación de un potencial de $-0,25$ V y HClO_4 0,2 M como electrolito. En estas condiciones tienen lugar los procesos de reducción de productos de corrosión de cobre y aparecen diferencias entre unos y otros componentes. A potenciales menos negativos estos procesos están ausentes y el comportamiento es esencialmente el mismo para los diferentes procesos estudiados. A potenciales más negativos intervienen la reducción del O_2 disuelto en el electrolito y la reducción de los hidrogeniones, lo que da lugar a que nuevamente la respuesta de los distintos productos de corrosión de cobre sea la misma.

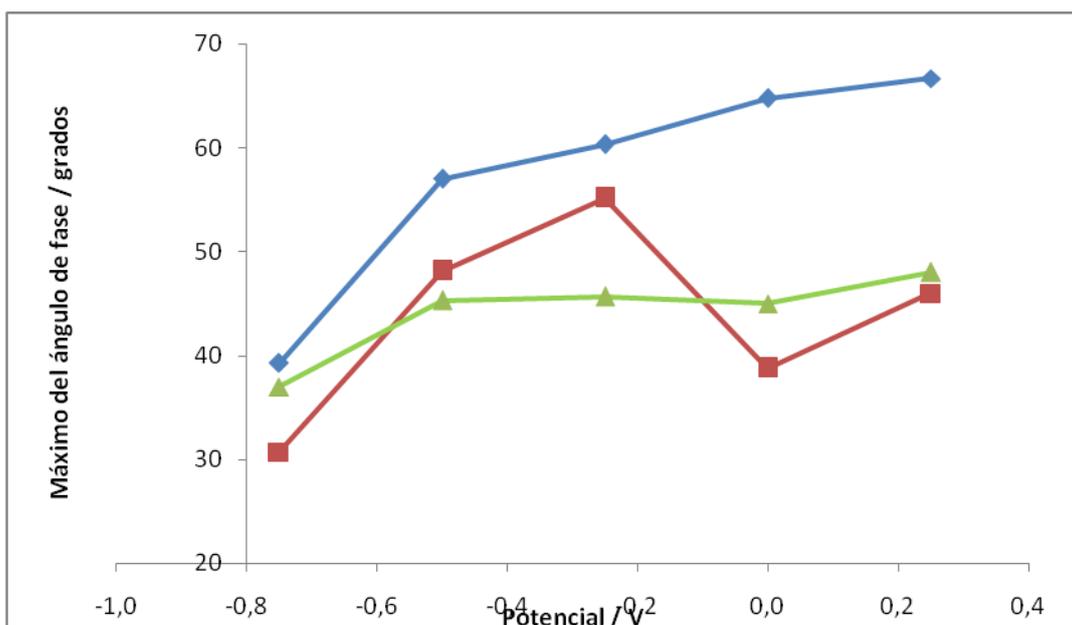


Figura V.4.1.3 Representación gráfica del máximo del ángulo de fase a frecuencias intermedias frente al potencial aplicado para grafito sin modificar (azul), cuprita (rojo) y malaquita (verde), para medidas tomadas en disolución acuosa de HClO₄ 0,2 M, pH 0,7.

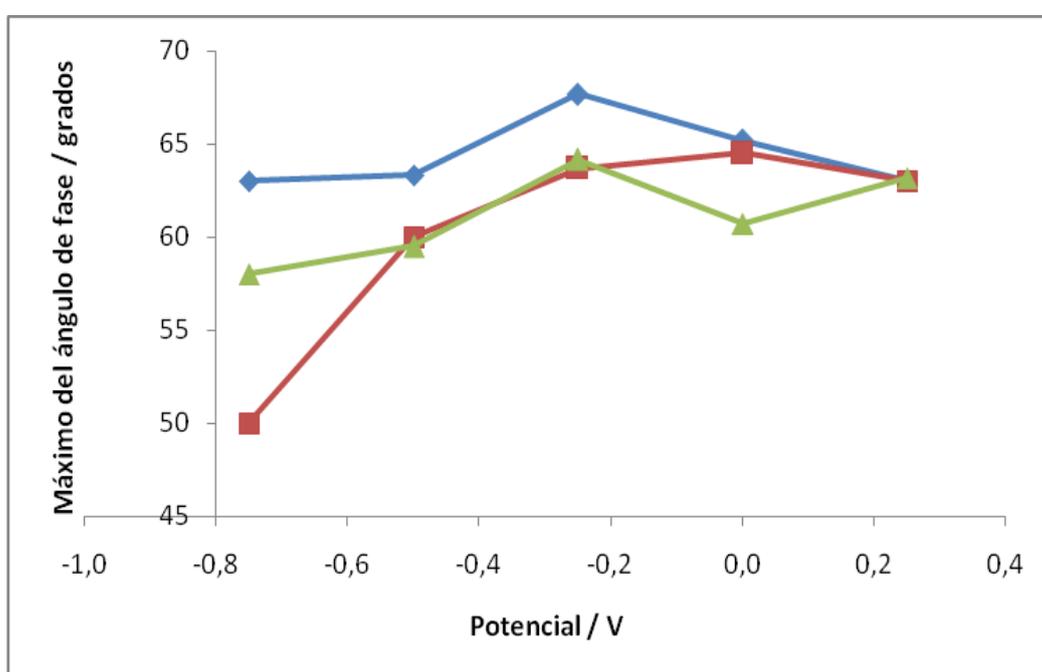


Figura V.4.1.4 Representación gráfica del máximo del ángulo de fase a frecuencias intermedias frente al potencial aplicado para grafito sin modificar (azul), cuprita (rojo) y malaquita (verde), para medidas tomadas en disolución tampón de ácido acético / acetato de sodio 0,25 M pH 4,74.

Como se ha comentado, la cantidad de muestra depositada sobre la superficie del electrodo también es un factor influyente en la respuesta de la impedancia electroquímica. Por esta razón se realizaron medidas de impedancia electroquímica para todos los patrones de referencia de productos de corrosión de cobre con diferentes cantidades de las mismas. Al modificarse los electrodos mediante abrasión no es posible controlar la cantidad exacta de muestra depositada sobre el electrodo de trabajo, pero sí fue posible realizar medidas de impedancia con tres cargas claramente diferenciadas de la misma. Los experimentos se llevaron a cabo con las condiciones de trabajo seleccionadas, es decir, potencial de $-0,25$ V y disolución acuosa de HClO_4 $0,2$ M y pH $0,7$ como electrolito soporte.

En la Figura V.4.1.5 está representado el diagrama de Nyquist de un electrodo de grafito sin modificar (color rojo) y de un electrodo de grafito modificado con tres cantidades claramente diferenciadas de patrón de malaquita (colores morado, azul y verde en orden creciente de cantidad depositada de patrón de referencia de malaquita). Al aumentar la cantidad de partículas depositadas sobre el electrodo, se incrementa el proceso faradaico que tiene lugar en el límite entre las fases electrolito / superficie del electrodo / partículas sólidas por la reducción de la malaquita a cobre metálico, por lo que, a pesar de que disminuya el área superficial del electrodo expuesto al electrolito, la impedancia electroquímica se reduce al incrementar la cantidad de muestra depositada.

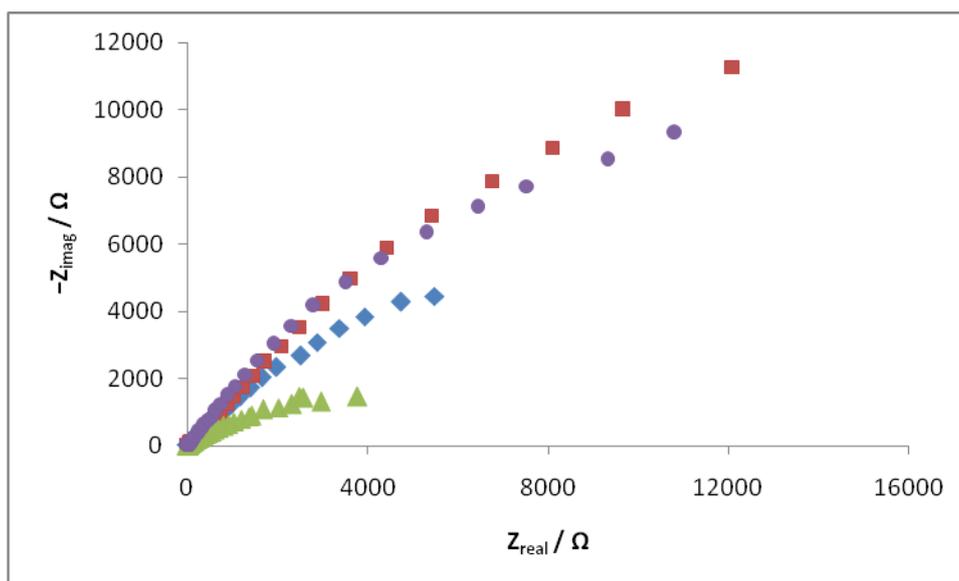


Figura V.4.1.5 Diagrama de Nyquist obtenido tras la aplicación de un potencial de $-0,25$ V para un electrodo de grafito sin modificar (color rojo) y modificado con diferentes cantidades de malaquita: poca cantidad (color morado), cantidad intermedia (color azul) y mucha cantidad (color verde). Las medidas se llevaron a cabo utilizando como electrolito soporte una disolución de HClO_4 0,2 M.

La Figura V.4.1.6 se corresponde con los diagramas de Bode resultantes del barrido llevado a cabo sobre un electrodo de grafito sin modificar (color rojo) o modificados con cantidades muy diferentes de microdepósitos de patrón de malaquita. En ellos se compara la variación del logaritmo de la impedancia total ($|Z|$) y del ángulo de fase frente al logaritmo de la frecuencia. Al aumentar la cantidad de malaquita depositada sobre el electrodo se produce una disminución de la impedancia total a bajas y medias frecuencias, así como del máximo del ángulo de fase, debido al incremento del proceso faradaico.

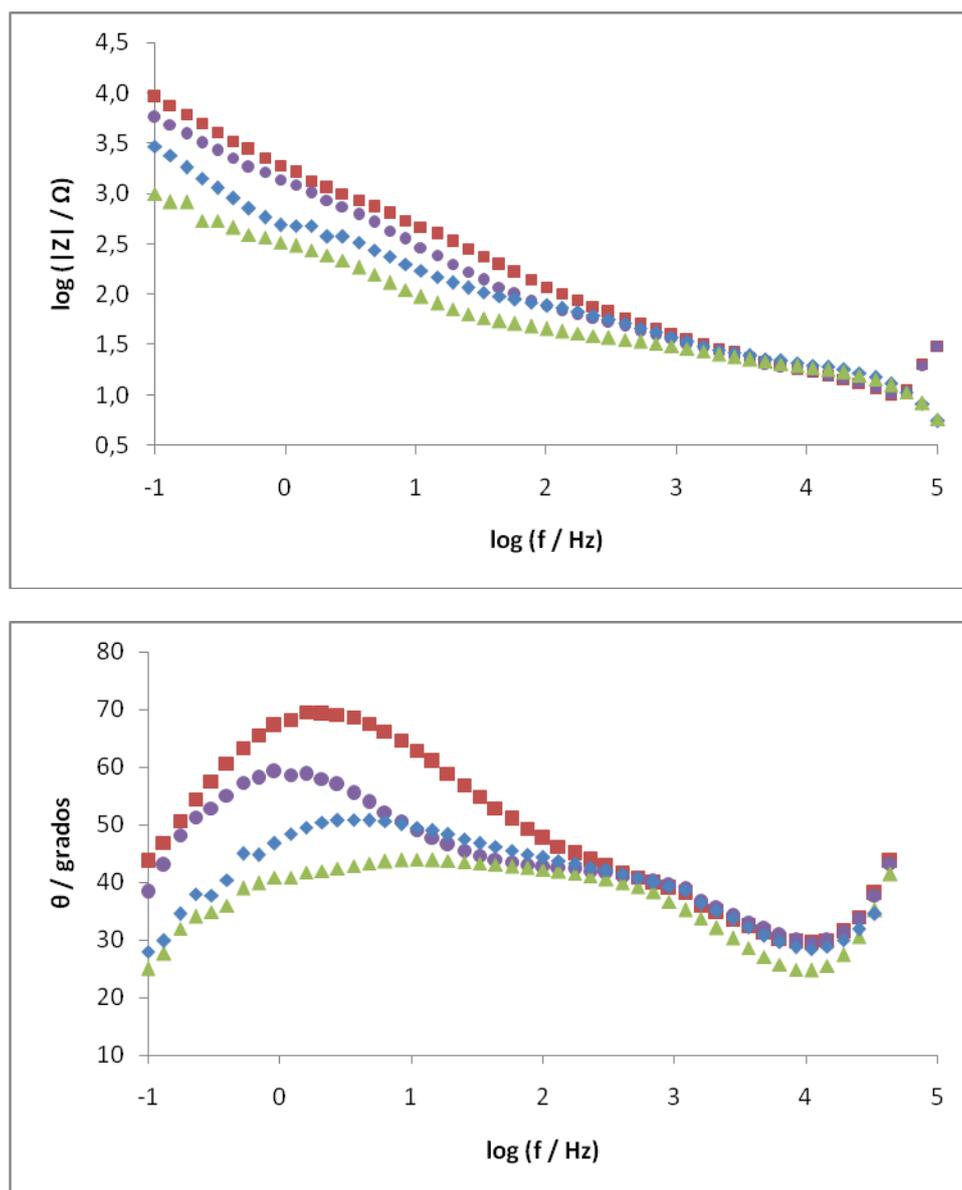


Figura V.4.1.6. Diagramas de Bode obtenidos tras la aplicación de un potencial de $-0,25$ V a un electrodo de grafito sin modificar (color rojo) y modificado con diferentes cantidades de malaquita: poca cantidad (color morado), cantidad intermedia (color azul) y mucha cantidad (color verde). El primer diagrama representa el logaritmo del módulo de Z frente al logaritmo de la frecuencia mientras que el segundo el ángulo de fase frente al logaritmo de la frecuencia. Las medidas se llevaron a cabo utilizando como electrolito soporte una disolución de HClO_4 0,2 M.

Para comprender mejor estos resultados, es conveniente tener en cuenta que el sistema estudiado, en las condiciones de trabajo llevadas a cabo, consiste en un electrodo de grafito recubierto por una capa discontinua de micropartículas de materiales semiconductores (cuprita y tenorita) y aislantes (calcita, silicatos, otros productos de corrosión de cobre), quedando una parte significativa de la superficie

conductora del grafito directamente expuesta al electrolito. En estas condiciones, podemos describir las medidas de impedancia electroquímica en términos de que, en ausencia de procesos faradaicos, los fenómenos de transferencia de carga eléctrica podrían ocurrir por diferentes vías. Los dos mecanismos más sencillos están esquematizados en la Figura V.4.1.7 y consisten formalmente en una transferencia de carga entre el electrodo y el electrolito (ruta I) y el transporte de electrones a través de los cristales de los productos de corrosión (ruta II).

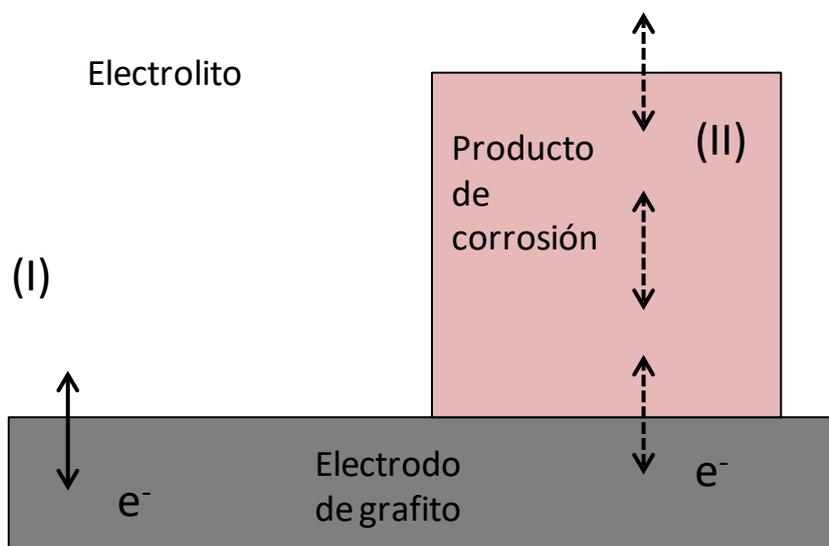


Figura V.4.1.7. Esquema de las posibles rutas de transferencia de carga que tendrían lugar en un depósito discontinuo de cristales de productos de corrosión sobre un electrodo de grafito en ausencia de procesos faradaicos.

Sin embargo, al aplicar un potencial de $-0,25$ V, se produce la reducción electroquímica de los productos de corrosión. El proceso que tiene lugar se visualiza en el experimento ilustrado en la Figura V.4.1.8, llevado a cabo mediante AFM-Electroquímico sobre un depósito de cristales de cuprita. La primera imagen (Figura V.4.1.8a) corresponde a la topografía de la muestra de cuprita transferida a un disco de carbono, mientras que la segunda imagen (Figura V.4.1.8b) se corresponde con el mismo agregado de cuprita después de aplicar un potencial constante de $-0,25$ V durante 5 minutos. Como se puede observar, en la segunda imagen aparecen nuevos granos en la región límite entre la cuprita, la superficie del disco de carbono y el

electrolito, correspondientes a la formación de cobre metálico tras el proceso de reducción de la cuprita. Este resultado es similar al obtenido por Hasse y Scholz para el proceso de reducción del óxido de plomo (PbO), descrito en términos de una transformación topotáctica del compuesto de plomo en plomo metálico [Hasse y Scholz, 2001]. Según la descripción, la reacción catódica se produce a través de la formación de una capa ionomérica situada entre el óxido de plomo original y el metal que se va formando progresivamente. Esta capa ionomérica estaría compuesta de iones más o menos hidratados procedentes de las partículas sólidas y que terminan pasando a formar parte del electrolito [Hasse y Scholz, 2001]. Los pequeños cambios observados en la Figura V.4.1.8 se corresponden con la formación de cristales en el límite que tiene lugar entre las partículas, la superficie del electrodo y el electrolito.

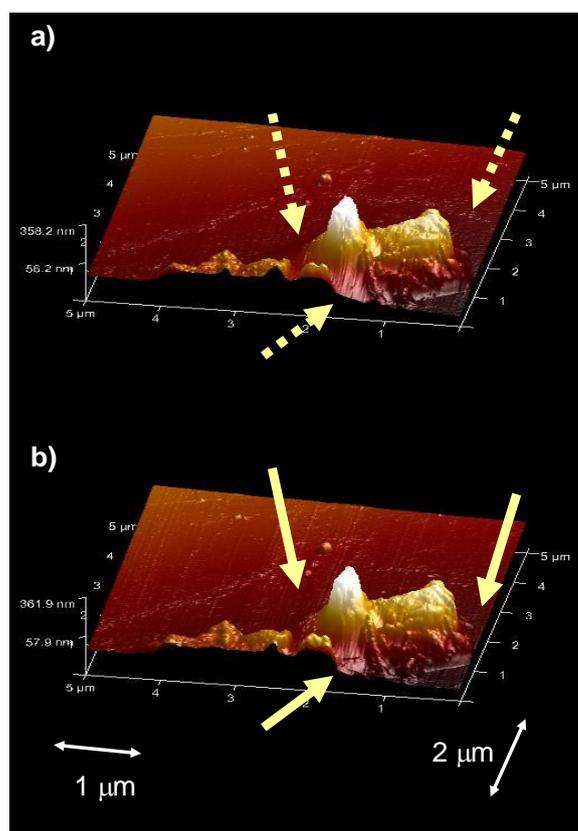


Figura V.4.1.8 Imágenes topográficas tridimensionales obtenidas mediante AFM electroquímico de un depósito de cuprita sobre un disco de grafito en contacto con disolución acuosa de HClO₄ 0,2M, pH 1, a) antes y b) después de aplicar un potencial reductor de -0,15 V durante cinco minutos. Las flechas indican las regiones donde aparecen cristales adicionales [Redondo-Marugán *et al.*, 2017]

De acuerdo a esta descripción, en el punto de unión de las tres fases (partícula sólida / base del electrodo / electrolito) se inicia un proceso faradaico que se propaga a través del cristal por saltos electrónicos entre centros redox en combinación con fenómenos de inserción y de inserción iónica. Debido a que los cristales metálicos formados son adyacentes a los cristales de iniciales de los productos de corrosión, hay dos posibles rutas de transferencia de carga: a través de la capa ionomérica (III) y a través de la fase metálica formada (IV). Ambas rutas se esquematizan en la Figura V.4.1.9.

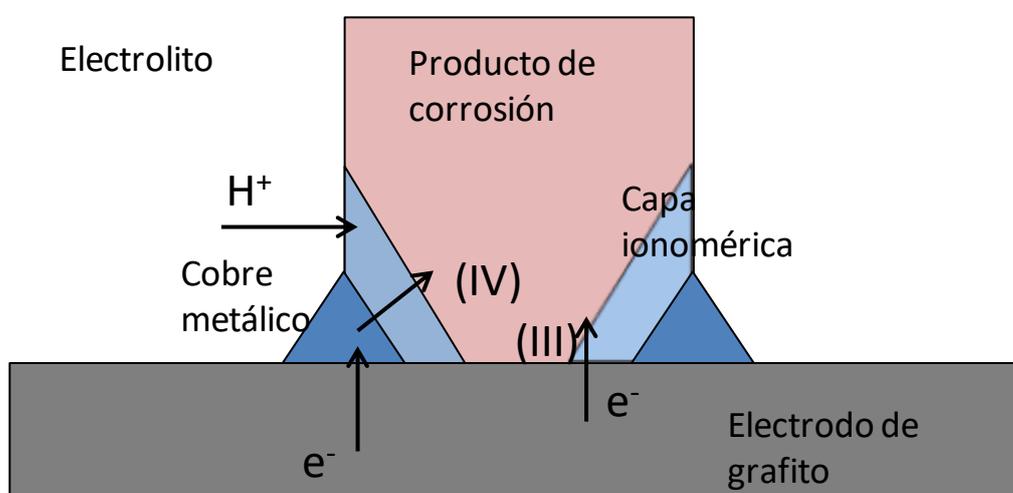


Figura V.4.1.9. Esquema de las posibles rutas de transferencia de carga aplicando un potencial en el cual tiene lugar la formación topotáctica de cristales metálicos mediante reducción, acompañada de inserción protónica, de productos de corrosión de cobre.

Aunque los cristales de cobre metálico se forman en primer lugar en la inmediata proximidad a los cristales iniciales de los productos de corrosión, la liberación de iones Cu^{2+} de la capa ionomérica al electrolito y la posterior reducción de los mismos a cobre metálico dan lugar a la formación de depósitos de cobre metálico separados de los cristales originales de los productos de corrosión, situación observada en la reducción de pigmentos de plomo [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Mas-Barbera, 2007] y vidrios plomados [Doménech-Carbó *et al.*, 2016c]. Esto da lugar a una nueva ruta posible de transferencia de carga (V) que se esquematiza en la Figura V.4.1.10.

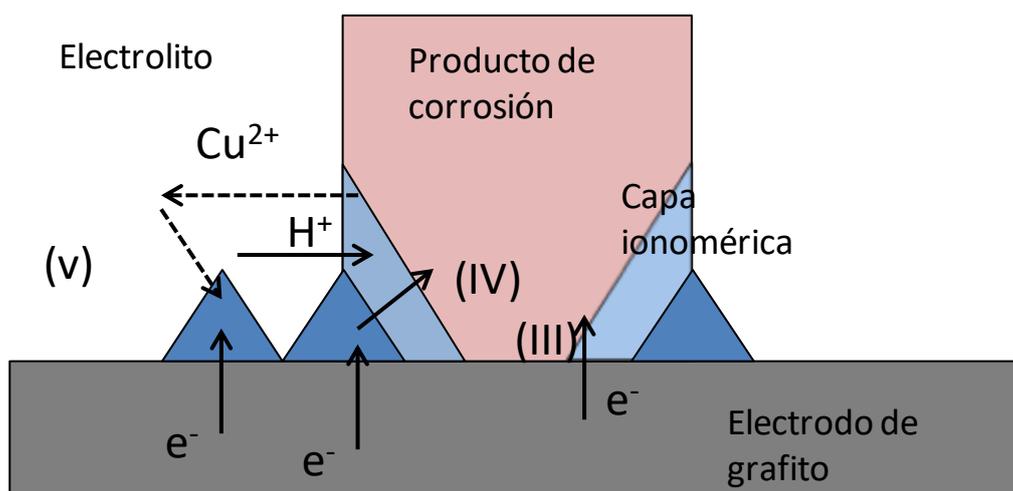


Figura V.4.1.10. Esquema de las posibles rutas de transferencia de carga que ocurre en depósitos microparticulados de cuprita y otros productos de corrosión de cobre inmovilizados sobre un electrodo de grafito y en contacto con un electrolito, tras aplicar un potencial de $-0,25$ V que promueve la formación topotáctica de cobre metálico acompañada de la liberación de iones Cu^{2+} desde la capa ionomérica con la subsecuente reducción a cobre metal, formando un segundo grupo de cristales metalicos.

Es preciso resaltar que la espectroscopia de impedancia está definida únicamente para un sistema estacionario que cumpla los requisitos de la teoría de sistemas lineales (LST) [Popkirov y Schneider, 1993; Sluyters-Rehbach y Sluyters, 1979]. Por ello, el sistema de medida debe ser invariante durante la adquisición de los datos de impedancia, satisfaciendo las funciones de transferencia de Kramers-Kronig (K-K) [Macdonald *et al.*, 1998; Bastidas *et al.*, 2001]. En nuestro caso, sin embargo, las medidas se llevaron a cabo en unas condiciones que promueven hasta cierto punto la reducción de productos de corrosión del cobre, por lo que estrictamente no puede decirse que se haya alcanzado un estado estacionario.

En la Figura V.4.1.11 está representada una curva de intensidad de corriente frente al tiempo para un depósito de cuprita sobre un electrodo de grafito tras aplicar un potencial reductor de $-0,25$ V (curva de color negro) y un electrodo sin modificar (color rojo). Como se puede observar, la intensidad de la corriente catódica debida a la reducción de la cuprita a cobre metálico decae rápidamente con el tiempo, por lo que se puede considerar que en nuestros experimentos se alcanzan unas condiciones prácticamente estacionarias a partir de 20-25 segundos.

Por esa razón, en estas circunstancias, aunque es preferible hablar de medidas de impedancia en lugar de espectroscopia de impedancia, podemos aceptar que se satisfacen razonablemente las condiciones usuales de la técnica EIS.

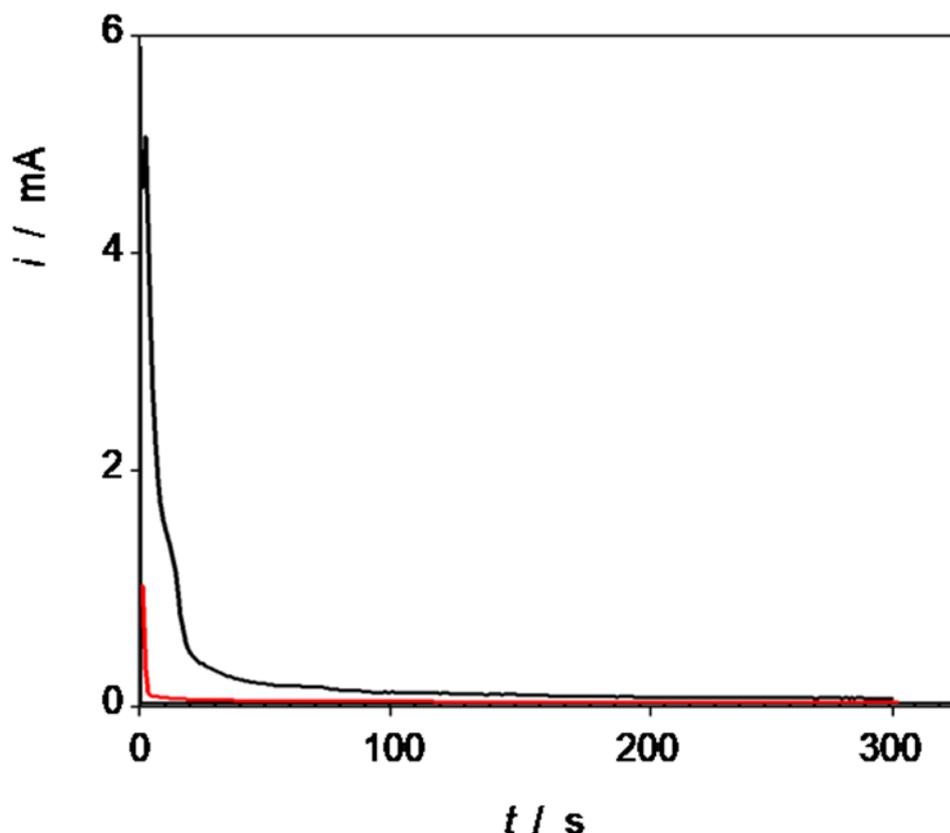


Figura V.4.1.11 Cronoamperograma obtenido para un electrodo de grafito sin modificar (color rojo) y modificado con cuprita (color negro) en contacto con una disolución de HClO_4 0,2 M, pH 0,7, al aplicar un potencial constante de $-0,25$ V.

V.4.2. Modelización

Para modelizar las medidas de impedancia es preciso tener en cuenta la coexistencia de las interfases entre el electrolito y la superficie del electrodo y entre el electrolito y el depósito mineral. Por ello, se tomaron como referentes circuitos equivalentes previamente empleados para modelizar superficies de metales corroídos

[Ingelgem, Hubin y Vereeckem, 2007; Huttunen-Saarivirta, Rajala y Carpén, 2016] pero modificándolos considerando el grado de recubrimiento [Lee y Pyun, 2007; Ibrahim, Pongkao y Yoshimura, 2002] y la porosidad [Xia *et al.*, 2007; Acevedo-Peña *et al.*, 2010]. De los diferentes modelos empleados para llevar a cabo las simulaciones, el que proporcionó el mejor ajuste para todos los patrones de referencia en las condiciones de trabajo utilizadas fue un modelo basado en el circuito de Lee y Pyun que se describirá más adelante. En la Figura V.4.2.1 está representada la simulación llevada a cabo sobre el diagrama de Nyquist de un electrodo de grafito modificado con cuprita mediante este modelo, apreciándose que el ajuste es óptimo.

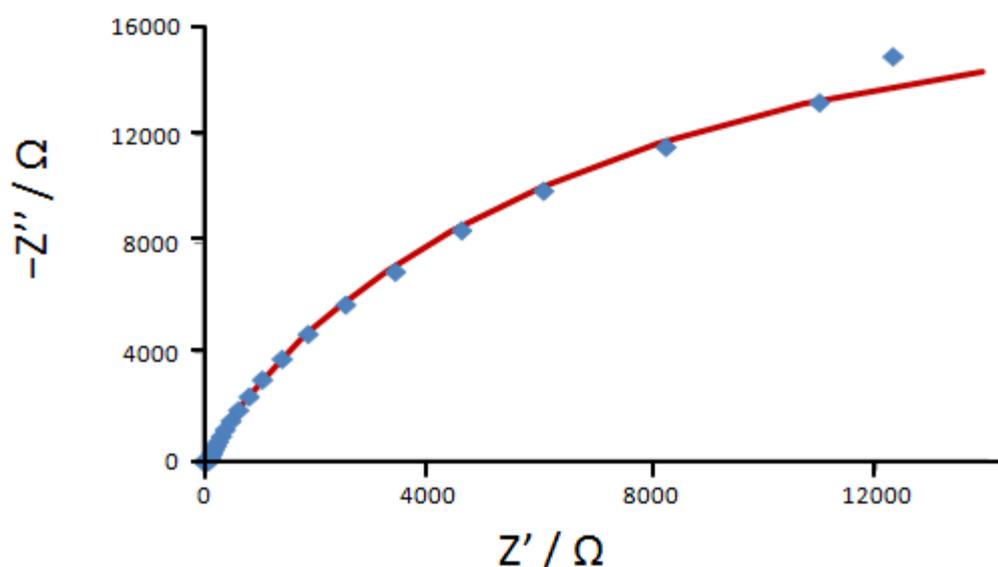


Figura V.4.2.1. Representación de Nyquist de medidas de impedancia en un electrodo de grafito modificado con cuprita (cuadrados azules) inmerso en una disolución de HClO₄ 0,2 M y con un potencial constante de -0,25 V. La línea continua corresponde a la simulación efectuada mediante el circuito de la Figura V.4.2.2.

El circuito usado como principal referente para el diseño del circuito equivalente, basado en el modelo de Lee y Pyun [Lee y Pyun, 2007], consta de una primera resistencia (R_s), correspondiente a la resistencia de la disolución, en serie a dos ramas en paralelo entre sí. La primera de ellas consta de una resistencia y un condensador en paralelo. La resistencia R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga en la interfase entre el electrolito y la superficie del electrodo de grafito, mientras que el condensador (C_{dl}) representa la capacitancia de la doble capa de Helmholtz en dicha

interfase. Dichos elementos irían ligados a la ruta (I) de la transferencia de carga previamente descrita.

La segunda rama consta de un elemento de fase constante (Q_p) y de una resistencia (R_p) conectados en paralelo. Estos elementos irían asociados a las partículas minerales aislantes o semiconductoras que recubren parcialmente el electrodo de grafito, siendo representativos de las rutas III y IV de transferencia de carga. Estos dos elementos están a su vez conectados en serie a una resistencia adicional (R_i), cuyo significado se discutiría posteriormente. En la Figura V.4.2.2 está representado un esquema de este circuito.

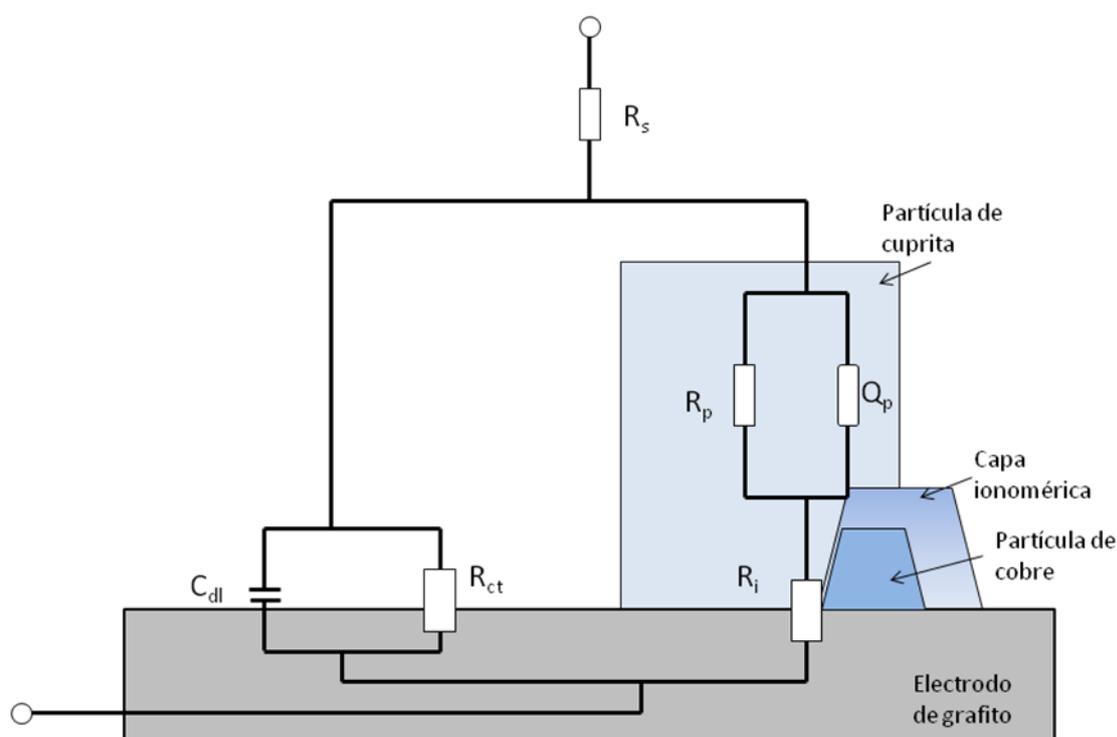


Figura V.4.2.2. Circuito equivalente utilizado para modelar los espectros de impedancias para los materiales de referencia y las muestras.

Teniendo en cuenta que la reducción electroquímica de los productos de corrosión de cobre a cobre metálico es iniciada en la región límite entre el grafito, las partículas y el electrolito y se desarrolla dando lugar a una capa intercalada entre la cuprita y la fase de cobre [Hasse y Scholz, 2001; Schröder *et al.*, 2010], la resistencia R_i puede asociarse tanto a la resistencia óhmica de la capa ionomérica formada como

resultado de la aplicación del potencial que promueve la reducción de los compuestos de cobre como a la resistencia de transferencia de carga asociada al proceso que ocurre en el límite de las tres fases siguiendo la ruta IV antes mencionada.

Para explicar las diferencias en las respuestas de las medidas de impedancia en función de la cantidad de materia transferida a la superficie del electrodo o de la naturaleza de los minerales transferidos, se puede considerar el modelo de Lee y Pyun [Lee y Pyun, 2007], previamente utilizado para describir el espectro de impedancia de hierro altamente corroído [Doménech-Carbó *et al.*, 2014b]. La resistencia R_p , asociada a la resistencia óhmica del depósito microparticulado que recubre parcialmente la superficie del electrodo de grafito, puede expresarse como:

$$R_p = \frac{\delta_p}{\vartheta_p A \sigma_p} \quad (1),$$

donde δ_p es el espesor del depósito de micropartículas, σ_p la conductividad del material y ϑ_p la fracción de la superficie del área del electrodo de grafito (A) que se encuentra recubierta. El valor del espesor δ_p puede estimarse como equivalente a la altura de los cristales depositados sobre el electrodo, por lo que un aumento de la cantidad de micropartículas depositadas sobre el electrodo únicamente conllevaría el aumento del grado de recubrimiento, mientras que el valor del espesor se mantendría invariable. Incluso cuando el depósito de microcristales es mayor que una monocapa, únicamente la primera línea de cristales debería contribuir efectivamente a la respuesta de impedancia, ya que ésta está dominada por el proceso faradaico de la reducción de los compuestos de cobre a cobre metal, por lo que se puede estimar que el espesor efectivo es independiente de la cantidad de partículas depositadas. En la Figura V.4.2.3 se esquematizan diferentes supuestos de inmovilización de micropartículas de productos de corrosión de cobre sobre un electrodo de grafito, variando la cantidad transferida de las mismas.

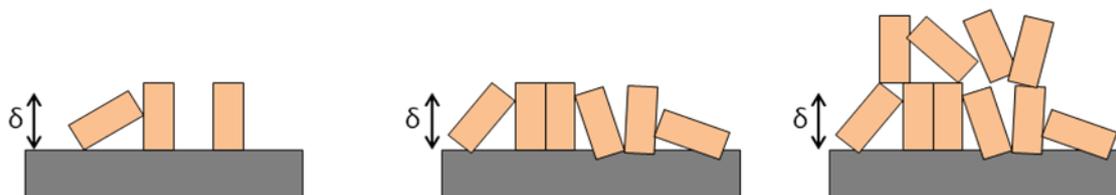


Figura V.4.2.3. Esquema de diferentes cantidades de micropartículas de productos de corrosión de cobre transferidas sobre un electrodo inerte de grafito.

Debido al carácter aislante y/o semiconductor de los productos de corrosión de cobre, puede esperarse que R_p alcance valores relativamente altos y diferentes para los distintos materiales. Por otra parte, la resistencia asociada a la capa ionomérica formada durante la reducción asistida por protones de cuprita a cobre metálico origina una resistencia óhmica R_{ion} que se expresa:

$$R_{ion} = \frac{\delta_{ion}}{\vartheta_{ion} A \sigma_{ion}} \quad (2),$$

donde δ_{ion} es el espesor de la capa ionomérica, σ_p su conductividad y ϑ_p la fracción de la superficie del área que se encuentra recubierta. Además, también habría una resistencia a la transferencia de carga, R_{ctp} , en el límite de las tres fases, entre las partículas, la base del electrodo y el electrolito. De acuerdo al modelo de Lovric, Scholz, Oldham y colaboradores que describe la electroquímica de sólidos con permeabilidad iónica [Schröder *et al.*, 2000], el proceso de oxidación-reducción se inicia en el límite de las tres fases y se expande a través de las partículas sólidas. En la interfase entre la superficie del electrodo y las partículas ocurre un transporte electrónico mientras que en la interfase comprendida entre las partículas y el electrolito se produce un transporte iónico. Combinando las ecuaciones (1) y (2) se obtiene:

$$R_p = \frac{\delta_p \vartheta_{ion} \sigma_{ion}}{\delta_{ion} \vartheta_p \sigma_p} \quad (3)$$

La ecuación (3) es independiente de la cantidad de partículas sólidas depositadas en el electrodo, por lo que la variación de R_p con respecto a R_{ion} para diferentes grados de recubrimiento sería lineal. Por lo tanto, la resistencia R_i presente en el circuito

equivalente descrito no puede ser idéntica a la resistencia R_{ion} , sino que debe contener términos adicionales relativos a la resistencia de transferencia de carga R_{ctp} . Considerando, por tanto, que R_i es la suma de R_{ion} y R_{ctp} , la ecuación (3) puede expresarse:

$$R_p = \frac{\delta_p \vartheta_{ion} \sigma_{ion}}{\delta_{ion} \vartheta_p \sigma_p} (R_i - R_{ctp}) \quad (4)$$

Los resultados experimentales obtenidos para diferentes cantidades de los materiales de referencia de cobre revelan que los puntos resultantes de representar R_p frente a R_i , calculados utilizando el circuito equivalente de la Figura V.4.2.2, pueden unirse mediante rectas de pendiente muy similar y ordenada en el origen negativa (Figura V.4.2.4). Este resultado es coherente con la ecuación (4) considerando que R_{ctp} es diferente para cada producto de corrosión pero independiente de la cantidad de muestra depositada. Este hecho se explicaría teniendo en cuenta que bajo las condiciones estudiadas la cantidad de cobre metálico formado en la vecindad de los granos de cuprita es relativamente pequeña, como se esquematiza en la Figura V.4.1.8, y que la corriente límite a tiempos prolongados de electrolisis reductiva tiende al mismo valor para cada producto de corrosión independientemente de la cantidad de compuestos transferidos a la superficie del electrodo, como se ve en experimentos de electrolisis como el representado en la Figura V.4.1.7. El hecho de que se obtengan rectas diferentes para cada producto de corrosión con independencia de la cantidad de muestra depositada proporciona un método que permite establecer la composición de muestras procedentes de capas de corrosión de cobre o aleaciones de cobre.

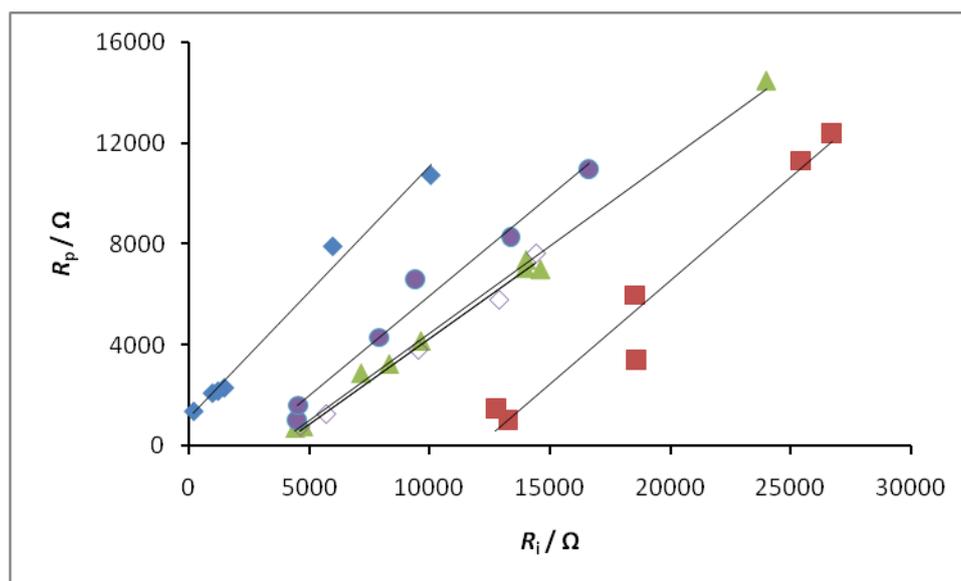


Figura V.4.2.4. Variación de la resistencia R_p frente a la resistencia R_i de diferentes cantidades de partículas de materiales de referencia de cobre obtenidos utilizando el circuito de la Figura V.4.2.2. Los rombos azules corresponden a los resultados de la tenorita, los círculos morados a la atacamita, los triángulos verdes a la malaquita, los rombos blancos a la brochantita y los cuadrados rojos a la cuprita.

Sin embargo, es preciso resaltar que en el caso de la tenorita la variación de R_p respecto a R_i proporciona una línea recta con ordenada en el origen positiva. Este comportamiento podría estar asociado al hecho de que la reducción de este compuesto tiene lugar a potenciales más negativos que la cuprita, la atacamita, la brochantita y la malaquita [Doménech-Carbó, Doménech-Carbó y Martínez-Lázaro, 2010; Doménech-Carbó *et al.*, 2014a], a la naturaleza semiconductor de tipo p de la tenorita [Pierson, Thobor-Peck y Billard, 2003] y/o a que su proceso de reducción involucra dos pasos [Gil, 2009], todo lo cual resultaría en una respuesta faradaica y en impedancia relativamente baja.

En lo que respecta al empleo de un elemento de fase constante Q_p , hay que tener en cuenta que los elementos de fase constante se asocian a condensadores no ideales y en este caso podría considerarse representativo de la separación de carga en las interfases cristal de productos de corrosión / capa ionomérica / cobre metálico que corresponden a la ruta (IV) de transferencia de carga representada en las Figuras V.4.1.9 y V.1.10. La capacitancia equivalente de dicho elemento, que expresaremos en origen como C_p , puede expresarse como:

$$C_p = \epsilon_p \frac{A \mathcal{G}_p}{\delta_p} \quad (5)$$

Siendo ϵ_p la permisividad dieléctrica de las partículas. Combinando las ecuaciones (1) y (5) se obtiene:

$$C_p = \frac{\epsilon_p}{\sigma_p} \frac{1}{R_p} \quad (6)$$

Esta ecuación predice una relación lineal entre C_p y R_p^{-1} .

Como se describirá en el apartado V.4.3, relativo al análisis de muestras, a partir de este circuito se obtuvieron ajustes muy buenos para todas las muestras. Sin embargo, algunas de ellas, especialmente el conjunto de pesas arqueológicas del yacimiento de Gádara, se ajustaron más satisfactoriamente a un segundo circuito equivalente similar pero algo más complejo (Figura V.4.2.5). Aquí se asume que la deposición metálica puede ocurrir mediante la liberación de iones metálicos procedentes de la capa ionomérica intermedia entre el sólido original y los cristales adyacentes formados al ir depositándose los diferentes metales. La respuesta de impedancia de este sub-sistema se modelizó en términos de una combinación en paralelo de una resistencia (R_{mct}) y un capacitador (C_{mdl}), representativos de los efectos de carga en la interfase metal/electrolito y que sería representativa de la ruta (V) previamente descrita.

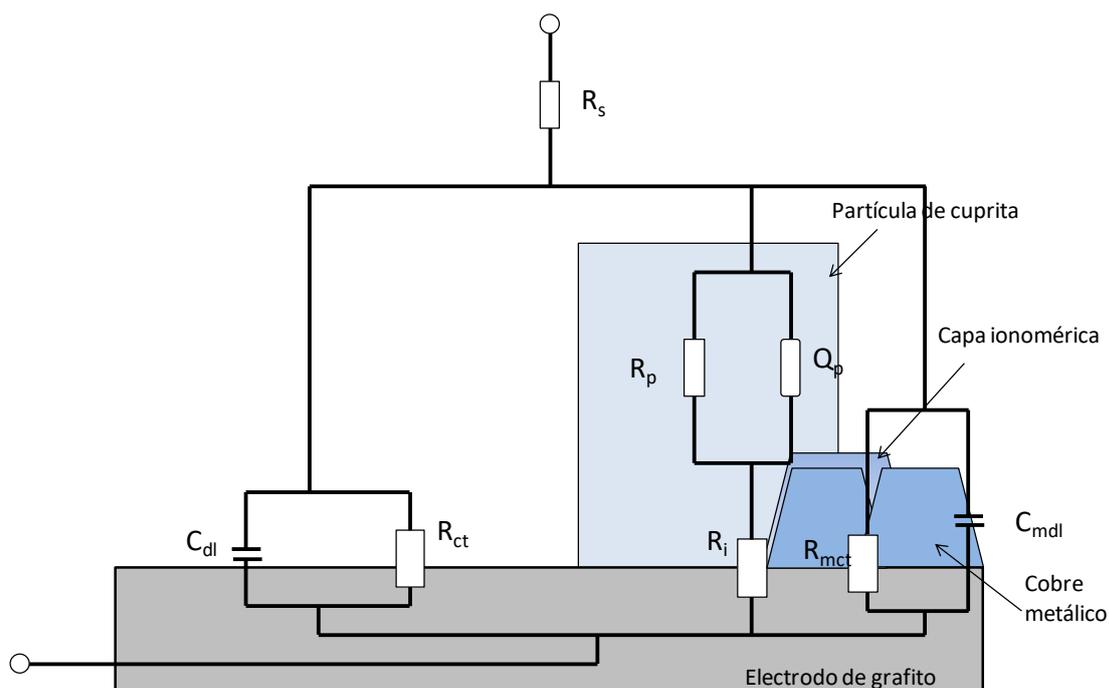


Figura V.4.2.5. Circuito equivalente utilizado para modelar los espectros de impedancias para algunas muestras arqueológicas de alto contenido en plomo.

V.4.3. Análisis de muestras

El empleo del circuito equivalente de la Figura V.4.2.2 para modelar los resultados de las medidas de impedancia proporcionó muy buenos ajustes en los resultados obtenidos tanto para muestras arqueológicas procedentes del enterramiento del yacimiento de Gádara como para las muestras procedentes de esculturas contemporáneas procedentes del Campus de la *Universitat Politècnica de València*.

En la Figura V.4.3.1 está representado el diagrama de Nyquist de la muestra escultórica 5.3. Como se puede observar, la modelización a partir del circuito equivalente de la Figura V.4.2.2 se ajusta muy bien a los datos experimentales obtenidos.

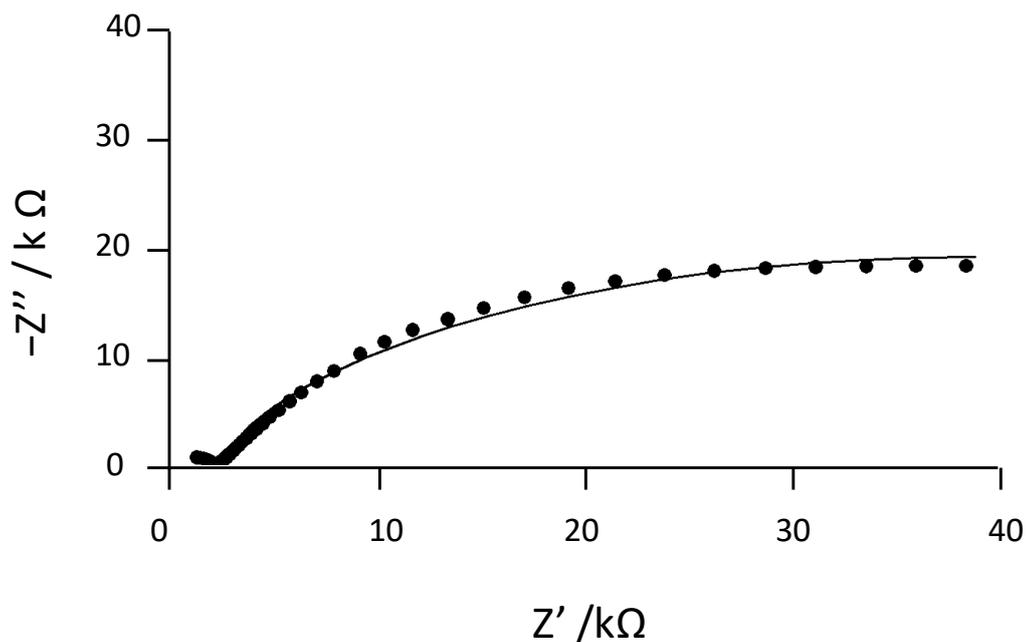


Figura V.4.3.1 Diagrama de Nyquist obtenido tras la aplicación de un potencial de $-0,25$ V para un electrodo de grafito modificado con la muestra 5.3 (puntos) en contacto con una disolución de HClO_4 $0,2$ M y ajuste del mismo mediante el circuito equivalente de la Figura V.4.2.2.

La elección del circuito empleado para modelizar el sistema estudiado también se evidencia al realizar los ajustes en los diagramas de Bode de ángulo de fase y logaritmo de la impedancia total frente al logaritmo de la frecuencia. En la Figura V.4.3.2 están representados los diagramas de Bode de la muestra 5.3. Al igual que ocurría en el diagrama de Nyquist el ajuste efectuado mediante el circuito equivalente de la Figura V.4.2.2 es muy bueno en los datos obtenidos al representar los valores del logaritmo de la impedancia total respecto a la frecuencia, mientras que en la representación de ángulo de fase frente a la frecuencia se obtiene un buen ajuste a bajas y medias frecuencias.

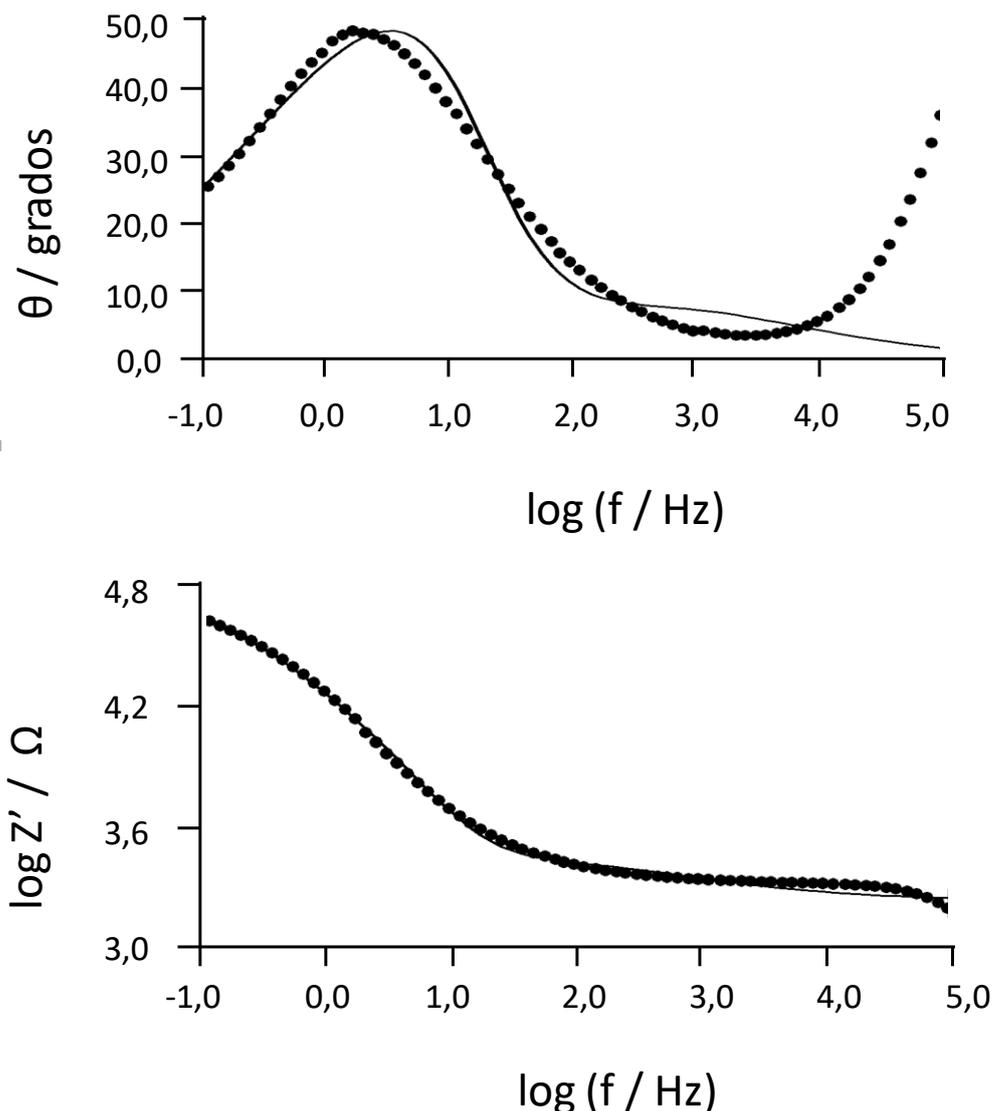


Figura V.4.3.2. Diagramas de Bode obtenidos tras la aplicación de un potencial de $-0,25$ V sobre un electrodo de grafito modificado con micropartículas de la muestra 5.3 transferidas por abrasión, en contacto con una disolución de HClO_4 0,2 M (puntos) y ajuste mediante el circuito equivalente de la Figura V.4.2.2. El primer diagrama representa la variación del ángulo de fase frente al logaritmo de la frecuencia mientras que el segundo corresponde al logaritmo del módulo de Z frente al logaritmo de la frecuencia.

En las Figuras V.4.3.3 y V.4.3.4 están representados los diagramas de Nyquist de dos muestras arqueológicas, la muestra M7 y la muestra 1W. El modelo propuesto también resultó conforme a los datos experimentales para la muestra M7, pero en cambio para la muestra 1W tuvo que emplearse en circuito equivalente descrito en la Figura V.4.2.5.

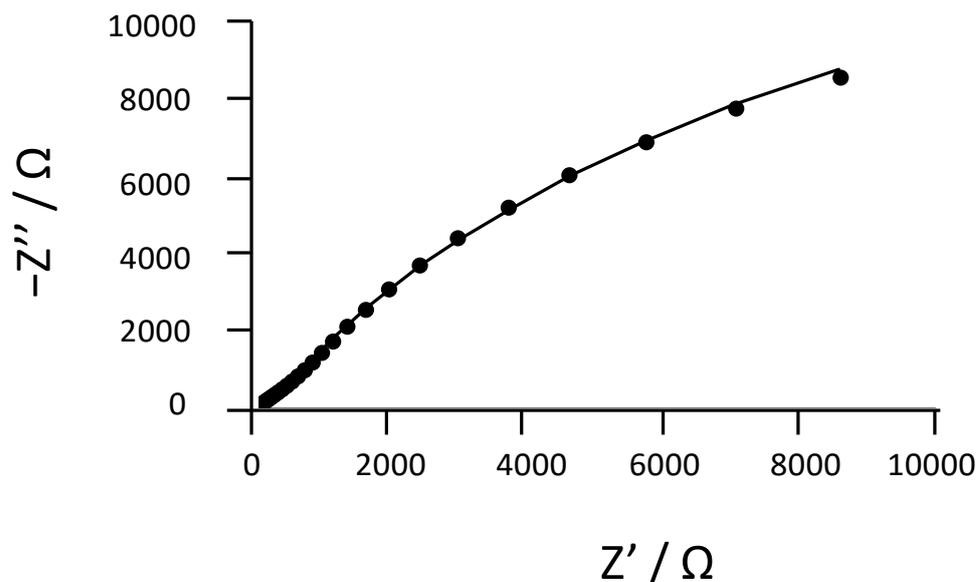


Figura V.4.3.3. Diagrama de Nyquist obtenido tras la aplicación de un potencial de $-0,25$ V sobre un electrodo de grafito modificado con micropartículas de la muestra M7 transferidas por abrasión y en contacto con una disolución de HClO_4 0,2 M (puntos) y ajuste mediante el circuito equivalente de la Figura V.4.2.2.

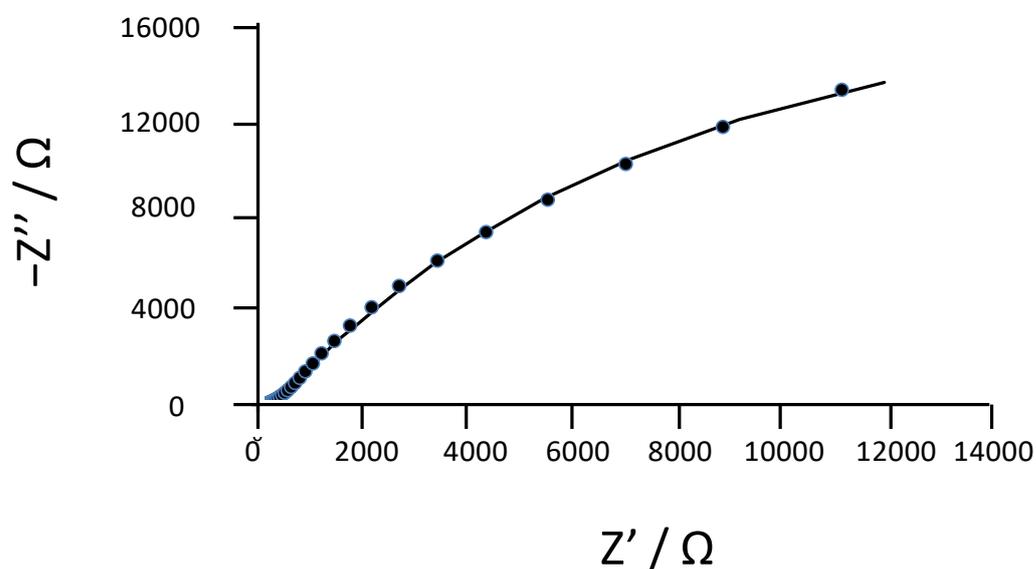


Figura V.4.3.4. Diagrama de Nyquist obtenido tras la aplicación de un potencial de $-0,25$ V sobre un electrodo de grafito modificado con micropartículas de la muestra 1W transferidas por abrasión y en contacto con una disolución de HClO_4 0,2 M (puntos) y ajuste mediante el circuito equivalente de la Figura V.4.2.5.

La Figura V.4.3.5 consiste en un diagrama bidimensional en el que está representada la variación de la resistencia R_p de las muestras procedentes de las capas de

corrosión de estatuillas y otros objetos de bronce arqueológico del yacimiento de Gádara frente a la resistencia R_i de las mismas, obtenidas a partir del ajuste mediante el circuito equivalente de la Figura V.4.2.2. Para cada muestra se tomaron tres medidas con cantidades de muestra diferente. A la vista del diagrama, la mayoría de las muestras se encuentran entre las líneas de la tenorita y la cuprita, lo que sugiere una composición similar que ha sufrido en mayor o menor medida procesos de corrosión. Las muestras representadas con cuadrados de color negro se disponen por encima de la línea de la tenorita y se corresponden con las muestras M6, M15 y M16. Mediante las técnicas de VIMP se identificó una cantidad importante de plomo en estas muestras. Aunque en las condiciones de operación (potencial aplicado a $-0,25$ V) no cabe esperar una reducción significativa de productos de corrosión de plomo (que ocurre a partir de $-0,40$ V), parece que, al igual que en la voltamperometría, la presencia de plomo distorsiona la respuesta EIS de los productos de corrosión de cobre, posiblemente por efecto de los depósitos nodulares de plomo (ver sección V.2.2)

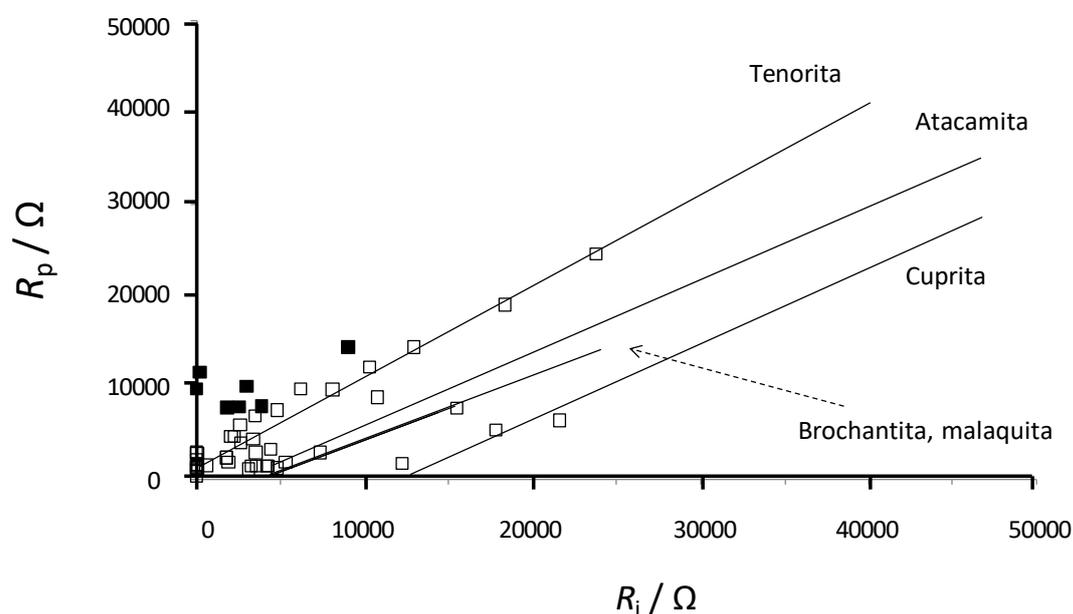


Figura V.4.3.5. Variación de la resistencia R_p frente a la resistencia R_i de diferentes cantidades de muestras procedentes de estatuillas y otros objetos arqueológicos procedentes del yacimiento arqueológico de Gádara (cuadrados) depositadas sobre un electrodo de grafito en contacto con HClO_4 0,2 M. Los valores de las resistencias fueron obtenidos utilizando el circuito equivalente de la Figura V.4.2.2.

Las muestras procedentes de las capas de corrosión de las pesas arqueológicas de Gádara proporcionaron dos tipos de respuestas muy diferentes en la variación de la resistencia R_p frente a la resistencia R_i (Figura V.4.3.6). Una parte de ellas, representadas mediante triángulos, se situaron entre las líneas de la tenorita y la cuprita. Sin embargo, fue mayoritaria una respuesta claramente diferente a las líneas de los productos de corrosión de cobre. Estas muestras, representadas mediante cuadrados, se corresponden con pesas arqueológicas en las que se identificó mediante las técnicas de VIMP y FESEM/EDX un contenido en plomo muy alto. Conviene recordar que en los bronce que contienen un alto contenido de plomo, éste se distribuye de manera más o menos regular en la matriz de cobre formando estructuras globulares, por lo que las capas de de corrosión presentan una morfología diferente y, por tanto, el circuito descrito en la Figura V.4.2.2 no explica completamente este sistema, debiéndose usar el circuito descrito en la Figura V.4.2.5.

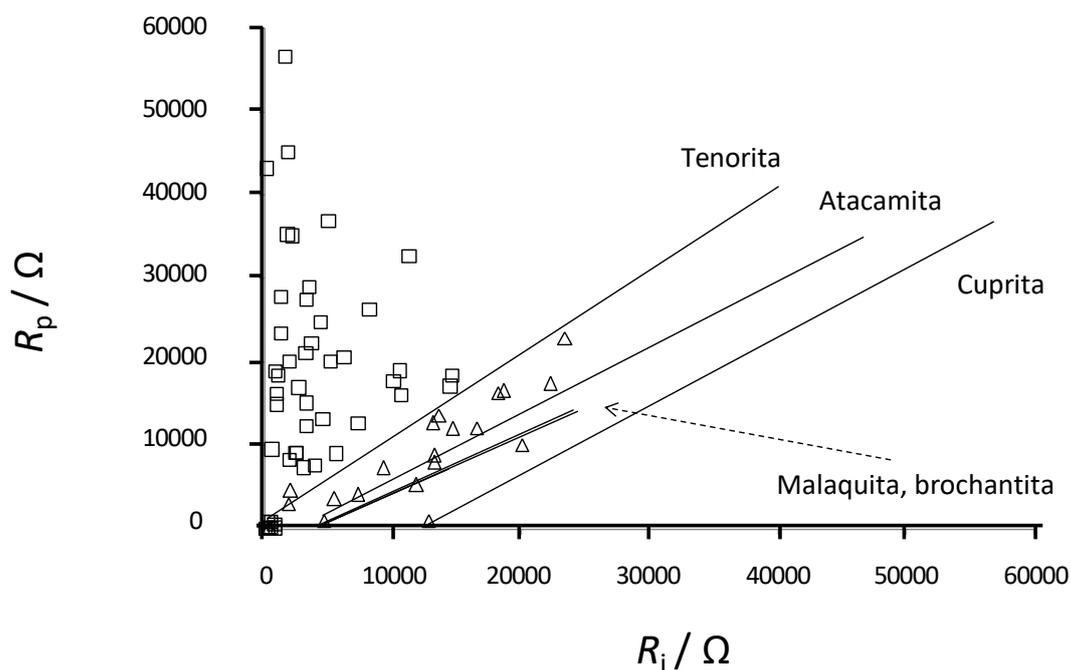


Figura V.4.3.6. Variación de la resistencia R_p frente a la resistencia R_i de diferentes cantidades de muestras procedentes de las capas de corrosión de las pesas del yacimiento arqueológico de Gádara depositadas sobre un electrodo de grafito en contacto con HClO_4 0,2 M. Los valores de las resistencias fueron obtenidos utilizando el circuito equivalente de la Figura V.4.2.2.

El resultado obtenido en las muestras escultóricas contemporáneas de la UPV fue muy similar. En este caso la mayoría de las muestras, representadas como cuadrados blancos en la Figura V.4.3.7, se encuentran entre las líneas de la tenorita y la cuprita. Las muestras se disponen en la proximidad del producto de corrosión mayoritario, coincidiendo con el resultado obtenido mediante los análisis de las pendientes de Tafel descritos en la sección V.2.2.3. Sin embargo, al igual que en los casos anteriores, las muestras que presentan un alto contenido de plomo, ofrecen una respuesta diferente y se disponen en una región claramente diferenciada del diagrama (cuadrados negros).

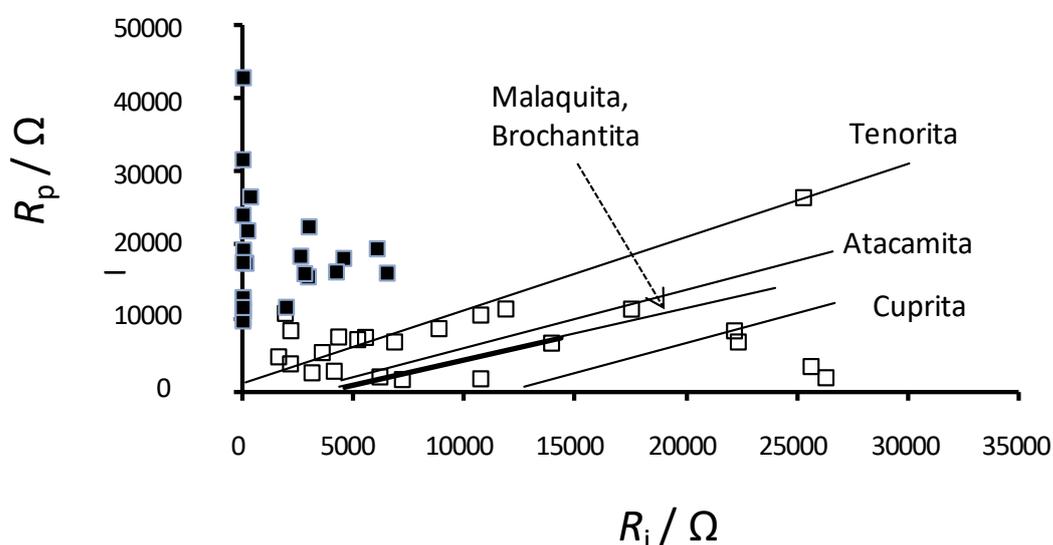


Figura V.4.3.7. Variación de la resistencia R_p frente a la resistencia R_i de diferentes cantidades de muestras procedentes de las capas de corrosión de las esculturas de la UPV depositadas sobre un electrodo de grafito en contacto con HClO_4 0,2 M. Los valores de las resistencias fueron obtenidos utilizando el circuito equivalente de la Figura V.4.2.2.

Estos resultados evidencian:

- Es posible obtener respuestas de impedancia consistentes en depósitos microparticulados de productos de corrosión sobre electrodos de grafito en contacto con electrolitos acuosos.
- Es posible discriminar diferentes productos de corrosión de cobre mediante esta metodología.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
V.4. Estudio de bronce plomados (2)

- Las muestras procedentes de objetos arqueológicos ofrecen respuestas EIS consistentes con las obtenidas para los patrones de productos de corrosión.
- Las medidas de impedancia proporcionan una discriminación de muestras de diferentes procedencias y permiten distinguir con claridad los bronce con contenidos de plomo elevados.

V.5. DATING OF LOADED BRONZES

V.5.1. Kinetics of corrosion processes

As noted at the previous chapters electrochemical responses obtained for corrosion layer samples excised from leaded bronzes objects are mainly characterized by signals attributed to the lead and copper corrosion products. Usually, cathodic peaks in negative-going scan voltammograms attributed to the reduction of lead corrosion products (C_2) are more intensive than signals attributed to the reduction of copper corrosion products (C_1). The same behavior can be seen at the signals attributed to the stripping peaks of lead (A_2) and copper (A_1) in positive-going scan voltammograms. These results could be explained considering the corrosion potentials of lead and copper in leaded bronzes.

Assuming that the metallic samples behave like a thermodynamically closed system, a very prolonged and uniform corrosion process under aerobic conditions should originate a thermochemical equilibrium between the base alloy and the corrosion products. Ideally, this equilibrium can be expressed in terms of a generalized reaction $Pb + \{\text{copper corrosion products}\} \rightarrow Cu + \{\text{lead corrosion products}\}$. Taking into account the standard electrode potentials $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = +0.340$ V and $E^\circ(Pb^{2+}/Pb) = -0.126$ V (vs. NHE), and taking for simplicity that tenorite (CuO) and litharge (PbO) are the only compounds involved in the corrosion processes, the equilibrium constant for the above reaction could be expressed as:

$$\ln K_{eq} = \frac{nF}{RT} (E^\circ(Cu^{2+}/Cu) - E^\circ(Pb^{2+}/Pb)) + \frac{nF}{RT} \ln \left(\frac{K_s(CuO)}{K_s(PbO)} \right) \quad (1)$$

where $K_s(CuO)$ and $K_s(PbO)$ are the solubility products of tenorite and litharge respectively. Taking available thermochemical data for different corrosion products [Ball and Nordstrom, 1991] one obtains that if the involved corrosion products are tenorite and litharge, the equilibrium constant is much greater than one ($K_{eq} \gg 1$). Thus, for a given equilibrium conditions, the ratio between the thermochemical activities of CuO and PbO, a_{CuO}/a_{PbO} , estimated from the peak current ratio in voltammetric data, could be given by:

$$\ln \left(\frac{a_{CuO}}{a_{PbO}} \right) = \ln K_{eq} + \ln \left(\frac{a_{Cu}}{a_{Pb}} \right) \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{a_{\text{CuO}}}{a_{\text{PbO}}}\right) = \frac{nF}{RT} (E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})) + \frac{nF}{RT} \ln\left(\frac{K_s(\text{CuO})}{K_s(\text{PbO})}\right) + \ln\left(\frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Pb}}}\right) \quad (3)$$

In an idealized corrosion process, one can approximate the ratio between the thermochemical activities, $a_{\text{Cu}}/a_{\text{Pb}}$, to the original composition of the alloy. To make this approach it is necessary to consider that quasi-equilibrium conditions are reached. Under these conditions, the amount of copper corrosion products should be lesser than the amount of lead corrosion products although lead is in very low proportion in the alloy. These considerations are consistent with the record of low $i_p(\text{C}_1)/i_p(\text{C}_2)$ ratios noticed in the chapter V.3.3 for archaeological samples that have experimented a prolonged corrosion process over time.

The variation of peak currents with the time of corrosion is proportional to the increase of the loading of corrosion products and it can be fitted to a potential rate law as it was reported in previous works on metal corrosion [Feliu and Morcillo, 1982] and metal dating [Reich, Leitius and Shalev, 2003; Doménech-Carbó, Doménech-Carbó and Peiró Ronda, 2011a; Doménech-Carbó *et al.*, 2012b, 2014a, 2016a]. Although modeling the growth of corrosion layers on metal surfaces requires the consideration of a variety of factors, such as porosity, resistivity of the metal and corrosion layers or oxygen diffusivity [Doménech-Carbó *et al.*, 2014a], electrochemical corrosion can be simplified on the assumption that the rate of the oxygen reduction reaction and the rate of metal oxidation are equals [Venkatram, Cole and Emmanuel, 2011]. In this case, the rate of the oxygen reduction reaction would equal to the sum of the rates of oxidation of copper and lead. Following the simplest approach, based on the potential rate law proposed by Reich [Reich, Leitius and Shalev, 2003], the surface concentration of corrosion products of a metal M, x_M , should satisfy a potential rate law like:

$$dx_M/dt = k_M x^{-\delta} \quad (4)$$

where k_M denotes the metal-characteristic rate constant. In the initial stage, upon contact with air, a fine layer of the primary metal corrosion product, mainly cuprite (Cu_2O) and litharge (PbO), is formed on the metal surface. Progressively, a gross secondary patina whose composition depends on the corrosion conditions, such as the nature of the environment, grows [Doménech-Carbó *et al.*, 2012c; Robbiola *et al.*, 1998]. Integration of the above generalized differential rate law yields:

$$x_M = [X_M^{1+\delta} + k_M t]^{1/(1+\delta)} \quad (5)$$

where X_M is the amount of primary corrosion product when the formation of the secondary corrosion layers initiates. Hence, the ratio between the amounts of secondary corrosion products of copper and lead (x_{Cu}/x_{Pb}) can be expressed as:

$$\frac{i_p(C_1)}{i_p(C_2)} \approx \frac{x_{Cu}}{x_{Pb}} = \frac{[X_{Cu}^{1+\alpha} + k_{Cu} t]^{1/(1+\alpha)}}{[X_{Pb}^{1+\beta} + k_{Pb} t]^{1/(1+\beta)}} \quad (6)$$

It should be noted that under the requirements of the the voltammetry of immobilized microparticles, the quantities that can be measured ($i_p(Cu)$, $i_p(Pb)$) correspond to this secondary corrosion layer.

Using the usual development of the theory of error propagation, the relative uncertainty associated to the measurements of the peak current ratio, $\Delta[(i_p(C_1)/i_p(C_2))]/[(i_p(C_1)/i_p(C_2))]$, can be expressed as a function of time:

$$\frac{\Delta\left(\frac{i_p(C_1)}{i_p(C_2)}\right)}{\left(\frac{i_p(C_1)}{i_p(C_2)}\right)} = \left(k_{Cu}[X_{Cu}^{1+\alpha} + k_{Cu} t]^{-1} - k_{Pb}[X_{Pb}^{1+\beta} + k_{Pb} t]^{-1}\right) \Delta t \quad (7)$$

Accordingly, the relative uncertainty associated to age estimates, $\Delta t/t$, would be time-dependent:

$$\frac{\Delta t}{t} = \frac{\Delta\left(\frac{i_p(C_1)}{i_p(C_2)}\right)}{\left(\frac{i_p(C_1)}{i_p(C_2)}\right)} \frac{1}{\left(\frac{k_{Cu}}{X_{Cu}^{1+\alpha} + k_{Cu} t} + \frac{k_{Pb}}{X_{Pb}^{1+\beta} + k_{Pb} t}\right) t} \quad (8)$$

Previous data on lead [Reich *et al.*, 2003; Doménech-Carbó, Doménech-Carbó and Peiró-Ronda, 2011a] and copper corrosion [Doménech-Carbó *et al.*, 2014a] suggested that $\alpha \approx \beta \approx 0.07$ so that the equation (6) can be approximated by:

$$\frac{i_p(C_1)}{i_p(C_2)} \approx \frac{x_{Cu}}{x_{Pb}} = \frac{[X_{Cu}/X_{Pb} + k_{Cu}^* t]^{0.93}}{[1 + k_{Pb}^* t]^{0.93}} \quad (9)$$

In this equation k_{Cu}^* and k_{Pb}^* represent the k_{Cu}/X_{Pb} and k_{Pb}/X_{Pb} ratios respectively. At time zero, equation (9) reduces to $x_{Cu}/x_{Pb} = X_{Cu}/X_{Pb}$, a ratio which can be assumed to be essentially alike to the composition of the alloy.

It is pertinent to underline that, in theory, voltammetric responses of copper and lead corrosion products should be also influenced by other metallic components of the bronze, such as zinc, tin or antimony. Nevertheless, the presence of these metals is minimal due to destannification and dezincification processes take place during the corrosion of bronze [Meeks, 1986; Leoni *et al.*, 1991; Scott, 1994; Robbiola *et al.*, 1998; Chiavari *et al.*, 2007]. Then, is assumed that all other minor metallic compounds, do not influence the voltammetric response of copper and lead corrosion products.

V.5.2. Dating method based on voltammetric measurements

Studied samples in previous chapter come from two very different origins. On the one hand, a set of samples were excised from patinas of contemporary sculptures located in the *campus* of the Polytechnic University of Valencia (UPV, Spain), while the rest of the samples come from the roman site of Gadara (Jordan), dated back to the 4th century AD. However, in order to test the theoretical calibration curves resulting from the equation (8), it is necessary to use more leaded bronze samples from different times. Accordingly, a set of samples from two roman sculptures from the roman site of Valeria (1st century AD); three samples from an Iberian statuette dated back between the second and the fourth century before Christ; a sample from Califal period (950 AD); and a set of samples dated back between the 18th and 19th centuries AD were also studied.

The Figure V.5.2.1 depicts a square wave voltammogram carried out in the negative-going potential scans for the sample V-1-3 from the archaeological site of Valeria. As can be seen, the $i_p(C_1)/i_p(C_2)$ ratio is very low. This is consistent with the major corrosivity of lead and the potential rate law proposed above.

Moreover, there are two additional cathodic signals at -0.45 V (C_3) and $+0.70$ V (C_4). The first signal can be attributed to the reduction of the tenorite while the second signal may correspond to the reduction of the plattnerite, respectively, as has been described at the chapter V.4.3.3. The presence of both tenorite and plattnerite in a corrosion layers is typical of the ‘ancient’ patinas.

The capacity of the cathodic peak C_4 , corresponding to the reduction of the plattnerite, to be used as electrochemical age criterion is evidenced in the Figure V.5.2.2. This figure compares the voltammetric response for an Iberian-aged sample (MP-1-2) and a sample from the 19th century (MP-2-2). In the first case, the signal is well-defined when a detail is observed but the peak is absent in the second case.

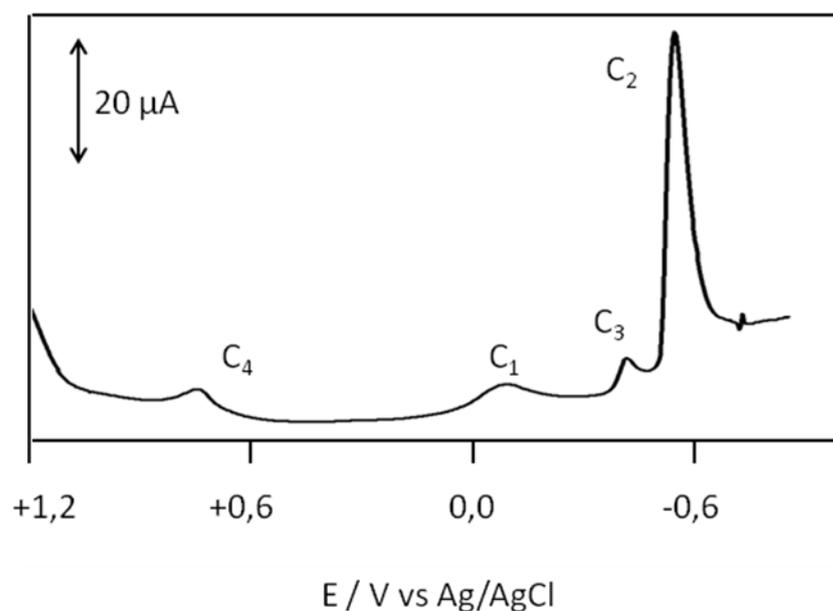


Figure V.5.2.1. Square wave voltammogram of sample V-1-3 from the site of Valeria, attached to graphite electrode immersed into 0.25 M HAc/NaAc aqueous solution at pH 4.75. Potential scan initiated at: +1.2 V in the negative direction; potential step increment 4 mV; square wave amplitude 25 mV; frequency 5 Hz.

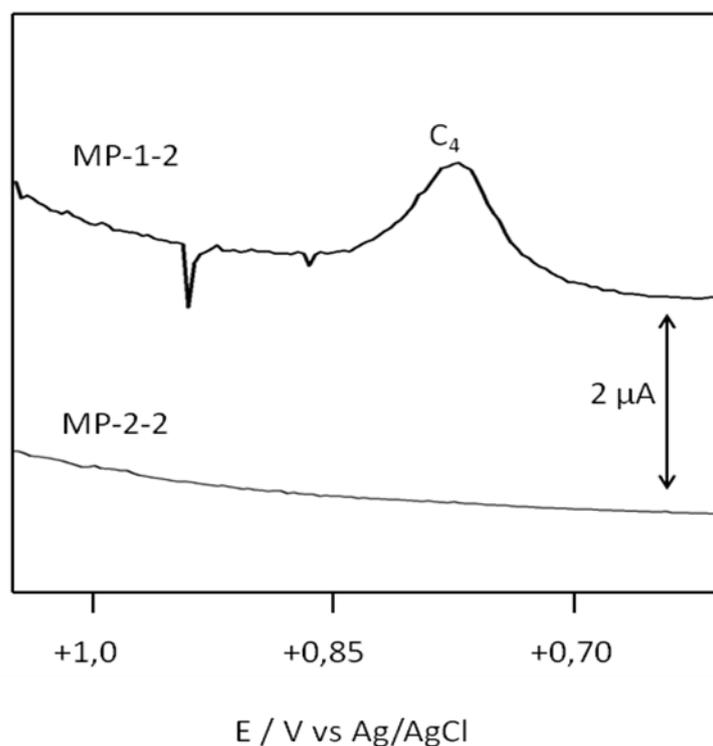


Figure V.5.2.2. Detail of the region of peak C₄ in square wave voltammograms of samples MP-1-2 (4th-2th BC) and MP-2-2 (18th-19th AD) attached to graphite electrode immersed into 0.25 M HAc/NaAc aqueous solution at pH 4.75. Potential scan initiated at: +1.2 V in the negative direction; potential step increment 4 mV; square wave amplitude 25 mV; frequency 5 Hz.

The variation of the peak current ratio of the signals attributed to the copper and lead corrosion products in the voltammograms can be taken as a quantitative parameter representative of the composition, conditions of corrosion and age of the leaded bronze object. Figure V.5.2.3 compares the cathodic peak current ratios ($i_p(C_1)/i_p(C_2)$) (A) and the anodic peak current ratios ($i_p(A_1)/i_p(A_2)$) (B,C) for samples belonging to the *Universitat Politècnica de València* collection and the sites from Gadara and Valeria. As can be seen in the Figure V.5.2.3 (A) $i_p(C_1)/i_p(C_2)$ values for modern UPV samples are larger (2-4 times) than those of all archaeological samples. The variation of the copper-to-lead molar ratio, equivalent to the $i_p(C_1)/i_p(C_2)$ ratio, on the age of the samples, is depicted. In the Figure V.5.2.4 (B) it can be seen the same result obtained for the $i_p(A_1)/i_p(A_2)$ ratio (*ca.* 10 times larger for modern leaded bronze sculptures than for ‘ancient’ samples). Moreover, it have been compared $i_p(A_1)/i_p(A_2)$ ratios for powdered samples excised in localized, highly

corroded regions from the objects when it was possible and the same result was obtained (Figure V.4.2.3 (C)).

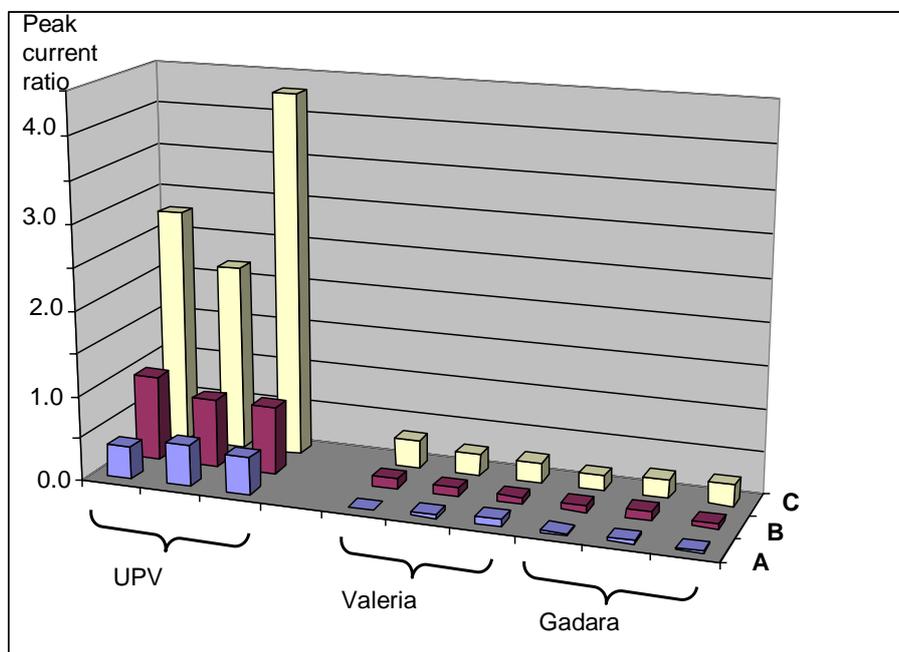


Figure V.5.2.3. Variation of the copper signals / lead signals peak current ratio for samples in this study. A: $i_p(C_1)/i_p(C_2)$ in negative-going scan voltammograms; B,C: $i_p(A_1)/i_p(A_2)$ in positive-going scan voltammograms for samples taken in the patina (B) and powdered corrosion products (C) [Doménech-Carbó *et al.*, 2017c].

Figures V.5.2.4 and V.5.2.5 compare the theoretical curves using the equation (9) for three selected compositions of leaded bronze: 95% of copper and 5% of lead; 90% of copper and 10% of lead; and 85% of copper and 15% of lead. In this equation $k_{Cu}^* = 1.0 \times 10^{-3} \text{ years}^{-1}$ and $k_{Pb}^* = 1.0 \times 10^{-1} \text{ years}^{-1}$ were inserted. These figures depict the experimental peak current ratios ($i_p(C_1)/i_p(C_2)$) obtained in negative-going scan for different samples. Data were expressed as error rectangles including the extreme values for the different samples of the same archeological site. The Figure V.5.2.4 depicts the logarithm of $i_p(C_1)/i_p(C_2)$ versus the time in years while Figure V.5.2.5 represents such values in the double-logarithmic scale.

In spite of the relatively large uncertainty in estimated age (between ± 250 to ± 500 years at the end of the studied period of time) and the relatively large dispersion in

the values of the $i_p(C_1)/i_p(C_2)$ ratios, experimental data and theoretical calibration curves using the equation (9) are coherent between them, as can be seen in the Figures V.5.2.4 and V.5.2.5.

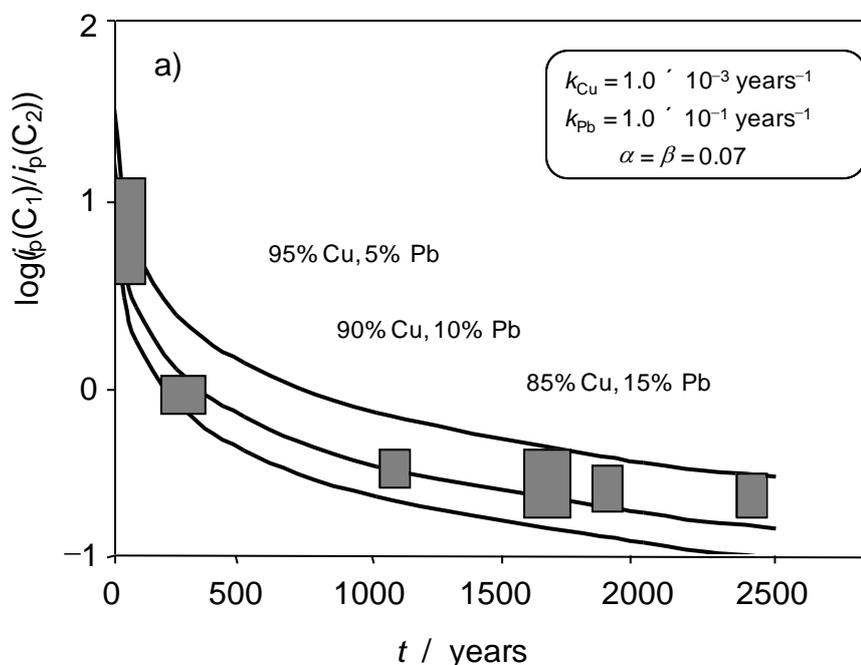


Figure V.5.1.1. Theoretical lines for different selected compositions of leaded bronze inserting $k_{Cu}^* = 1.0 \times 10^{-3} \text{ years}^{-1}$ and $k_{Pb}^* = 1.0 \times 10^{-1} \text{ years}^{-1}$ into the equation (9) and experimental data of the $i_p(C_1)/i_p(C_2)$ peak current ratio recorded in negative-going voltammograms for samples in this study using semi-logarithmic representations [Doménech-Carbó *et al.*, 2017c].

Accordingly, this method can be considered as potentially usable for dating leaded bronze of unknown age. Nevertheless, it is necessary to emphasize that proposed methodology is valid only for a specific set of conditions of corrosion since corrosion processes are dependent on the environment. In this case it is restricted to samples slightly corroded in the Mediterranean region under atmospheric or burial conditions. It could be possible extend the methodology to other conditions of corrosion, *i.e.* marine environments, but a different calibration should be performed. Furthermore, it must take into account that lead extraction can take place dendritically down the core of the dendrite or interdendritically, and they are even known cases which all the lead inclusions have been fully transformed in cuprite or redeposited copper. Another

problematic case is about very thick corrosion products where the layers are millimeters thick.

Due to these reasons it is required elemental and metallographic analysis for a full study of metallic objects. However, this method can be considered as a useful, simple and minimally invasive tool that, under favorable conditions, provides information about the age of leaded bronze objects.

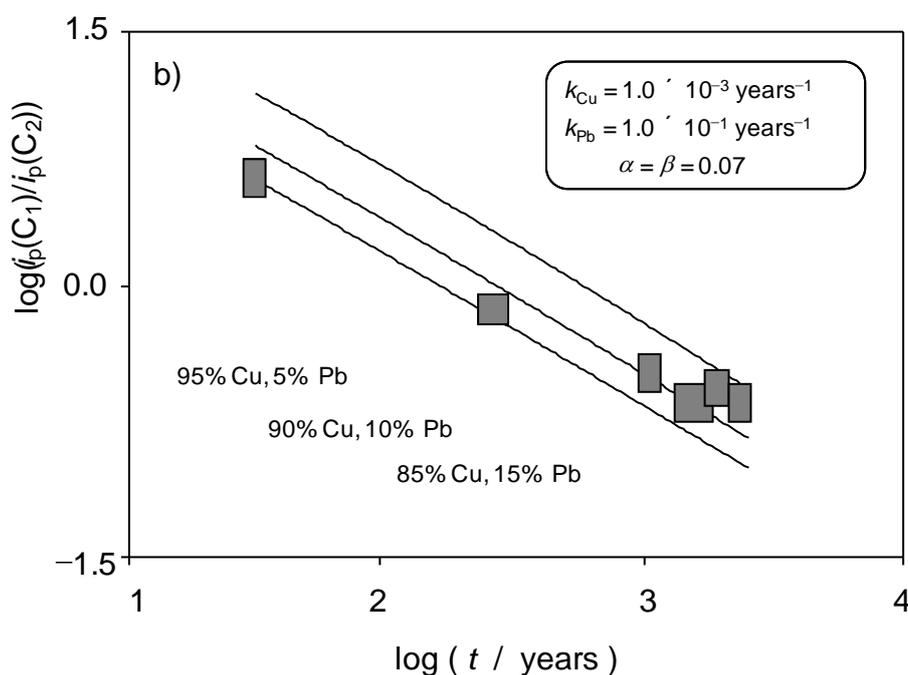


Figure V.5.1.2. Theoretical lines for different selected compositions of leaded bronze inserting $k_{Cu}^* = 1.0 \times 10^{-3} \text{ years}^{-1}$ and $k_{Pb}^* = 1.0 \times 10^{-1} \text{ years}^{-1}$ into the equation (9) and experimental data of the $i_p(C_1)/i_p(C_2)$ peak current ratio recorded in negative-going voltammograms for samples in this study using double logarithmic representations [Doménech-Carbó *et al.*, 2017c].

VI. CONCLUSIONS

VI. CONCLUSIONS

Application of the voltammetry of immobilized microparticles (VIMP) to the microsamples excised from the corrosion pattern from the bronze statuary exhibited outdoor in the *campus de Vera* of the *Universitat Politècnica de València* (UPV, Spain) and a set of balance weights and statuettes from the archaeological site of Gadara (Jordan) dated back in 4th century AD, provided characteristic electrochemical signals of copper and lead corrosion products in contact with aqueous acetate buffer.

Voltammetric signals of tin and zinc were absent, consistently with the occurrence known processes of destannification and dezincification. For identifying purposes, application of the Tafel analysis to the voltammetric peaks for the reduction of copper corrosion products allowed to discriminate between different prevailing copper minerals. The obtained data suggested that the composition of the pattern is not only dependant on the metallic substrate but it is also dependant on the environment.

Thereby, it was possible to distinguish three types of samples with low lead amount excised from the sculptural collection from the UPV according to the predominant copper corrosion product: samples characterized by a cuprite patina (Ia); samples characterized by a patina of cuprite accompanied by a secondary patina of basic carbonate of copper (type Ib); and samples characterized by a cuprite patina accompanied by a secondary patina whose prevailing copper corrosion products are minerals of the trihydroxychloride group (type Ic). Type-Ib patinas were excised from regions of the sculpture on the vicinity to the ground while type-Ic patinas were excised from well-aerated areas of the sculpture. These features are consistent with the hardness of the Valencia water and the marine aerosol contained in the atmosphere of the *campus de Vera* because its vicinity to the Mediterranean Sea.

In samples with relatively large amounts of lead (type II), the common presence of both copper and lead corrosion products resulted in distorted electrochemical responses. A theoretical model was proposed to interpret such voltammetric features assuming that uncompensated ohmic drops are involved on the electrochemical process. Experimental data were consistent with that theoretical model allowing the identification of copper and lead corrosion products from voltammetric data. In these cases, copper trihydroxychlorides were the prevailing copper corrosion products, whereas anglesite and cotunnite were the predominant lead corrosion products.

Regarding the archaeological samples from the Gadara site, they are characterized by primary cuprite and litharge patinas accompanied by secondary patinas whose copper corrosion products were mainly tenorite and basic carbonate of copper whereas the prevailing lead corrosion product was cerussite. Voltammetric data were supported by data from ATR-FT-IR spectroscopy and FESEM/EDX techniques. Application of the Tafel analysis to the voltammetric peaks for the reduction of copper corrosion products permitted to establish a sample grouping, which suggests different provenances and/or manufacturing techniques.

Voltammetric responses from archaeological leaded bronzes are characterized by the presence of tenorite, plattnerite and “porous” litharge signals. The formation of these corrosion products is associated with prolonged corrosion processes, so the presence or absence of cathodic signatures of CuO, Pb(IV) and “porous” PbO can be used as authentication criteria.

Other voltammetric features that can be considered as indicative of prolonged corrosion of leaded bronze objects are low ratios between the intensities of cathodic signals for copper corrosion products and lead corrosion products and the intensities of stripping signals for copper and lead oxidative dissolution. A theoretical modeling was proposed to describe the relationship between the intensity of the signals of the copper and lead corrosion products, the composition of the original alloy and the corrosion time using a potential rate law, assuming quasi-equilibrium conditions between the base metal and the corrosion layer(s). Experimental data for leaded bronze samples from different provenances and ages, including archaeological and contemporary samples, were found to be consistent with that theoretical model within the tested time interval (2nd-4th BC and 20th AD) providing a calibration graph for dating leaded bronze artifacts. However, it should be noted that the corrosion response of metallic artifacts is extremely sensitive to the environment, so the reported methodology can only be considered of application under a specific set of conditions, limited to samples moderately corroded under atmospheric and soil environments in the Mediterranean region.

On the basis of the voltammetry of immobilized microparticles (VIMP) a methodology consisting on the impedance measurements on microparticulate deposits of bronze corrosion products attached to graphite electrodes in contact with an aqueous

electrolyte was developed. Obtained EIS responses were dependent on the nature of the corrosion pattern transferred onto the base electrode surface, the amount of solid attached to the electrode and the applied bias potential. In order to explain the system where electrochemical processes take place obtained impedance spectra were modeled on the basis of available equivalent circuits for corroded metal surfaces. The proposed model fitted satisfactorily to EIS spectra and several pairs of elements from this equivalent electric circuit provide monotonic variations which are able to characterize different corrosion compounds regardless the amount of microparticulate solid on the electrode.

Application of impedance measurements with archaeometric purposes to contemporary and archaeological microsamples excised from the bronze statues of the *Universitat Politècnica de València* and bronze objects of the Roman site of Gadara, respectively, led to a sample grouping which was entirely consistent with that derived from VIMP measurements.

VII. BIBLIOGRAFÍA

VII) BIBLIOGRAFÍA

Acevedo-Peña, P., Vázquez, G., Laverde, D., Pedraza-Rosas, J.E., González, I. (2010) Influence of structural transformations over the electrochemical behavior of Ti anodic films grown in 0.1 M NaOH. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14 (5), 757-767.

Aitchison, L. (1960) *A history of metals*. Nueva York, Estados Unidos: Interscience Publishers.

Angelini, E., Grassini, S. (2013) Underwater corrosion of metallic heritage artefacts. En: *Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts*. Ed. por Dillmann, P., Watkinson, D., Angelini, E., Adriaens, A. Cambridge, Reino Unido. Woodhead Publishing Limited, 236-259.

Arjmand, F., Adriaens, A. (2012) Electrochemical quantification of copper-based alloys using voltammetry of microparticles: optimization of the experimental conditions. *Journal of solid state electrochemistry*, 16 (2), 535-543.

Ball, J.W., D.K. Nordstrom (1991) *User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and text cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters*. Menlo Park, California, Estados Unidos: U.S. Geological Survey.

Bard, A.J. Faulkner, L.R. (2001) *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. Estados Unidos: John Wiley & sons.

Bard, A.J., Mirkin, M.V. (2003) *Scanning Electrochemical Microscopy*. Boca Raton, Estados Unidos: Taylor & Francis.

Bard, A.J., Inzelt, G., Scholz, F. (2012) *Electrochemical Dictionary*. Heidelberg, Alemania: Springer.

Bastidas, J.M., Polo, J.L., Torres, C.L., Cano, E. (2001) A study on the stability of AISI 316L stainless steel pitting corrosion through its transfer function. *Corrosion Science*, 43 (2), 269-281.

- Bond, A.M., Marken, F., Hill, E., Compton, R.G., Hügel, H. (1997) The electrochemical reduction of indigo dissolved in organic solvents and as a solid mechanically attached a basal plane pyrolytic graphite electrode immersed in aqueous electrolyte solution. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 2 (7), 173-1742.
- Bosch-Reig, F., Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Gimeno-Adelantado, J.V. (2007) H-Point standard addition method applied to voltammetry of microparticles. Quantitation of dyes in pictorial samples. *Electroanalysis*, 19 (15) 1575-1584.
- Bouchard, M., Smith, M.C. (2000) Catalogue_of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass. *Spectrochimica Acta A*, 59 (10), 2247-2266.
- Cano, E., Lafuente, D., Bastidas, D.M. (2010) Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coating for metallical cultural heritage: a review. *Journal of the Solid State Electrochemistry*, 14 (3), 381-391.
- Caponetti, E., Francesco, A., Martino, D.C., Saladino, M.L., Ridolfi, S., Chirco, G., Berrettoni, M., Conti, P., Bruno, N., Tusa, S. (2017) First discovery of orichalcum ingots from the remains of a 6th century B.C. shipwreck near Gela (Sicily) seabed. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 17 (2), 11-18.
- Chase, W.T. (1991) Chinese bronze: casting, finishing, patination and corrosion. En: *Ancient & historic metals*. Ed. por Scott, Podany, Considine. The Getty Conservation Institute, 85-117.
- Chiavari, C., Rahmouni, K., Takenouti, H., Joiret, S., Vermaut, P., Robbiola, L. (2007) Composition and electrochemical properties of natural patinas of outdoor bronze monuments. *Electrochimical Acta*, 52 (27), 7760-7769.
- Clérin, P. (1988) *La Sculpture: toutes les techniques*. París, Francia: Dessain et Tolra.
- Coates, J. (2000) Interpretation of infrared spectra, a practical approach. En *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Ed. por Meyers, R.A. Chichester, Reino Unido: John Wiley & Sons: 10815-10837.

Corredor-Martínez, J.A. (1997) *Técnicas de fundición artística*. Granada, España: Universidad de Granada.

Costa, V., Leysens, K., Adriaens, A., Richard, N., Scholz, F. (2010), Electrochemistry reveals archaeological materials. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14 (3), 449-451.

Ćurković, H.O., Kosec, T., Marušić, K., Legat, A. (2012) An electrochemical impedance study of the corrosion protection of artificially formed patinas on recent bronzes. *Electrochimica Acta*, 83, 28-39.

Derrick, M.R., Stulik, D., Landry, J.M. (1999) *Infrared spectroscopy in conservation science*. Los Ángeles, Estados Unidos: The Getty Conservation Institute.

Di Turo, F., Montoya, N., Piquero-Cilla, J., De Vito, C., Coletti, F., Favero, G., Doménech-Carbó, A. (2017) Archaeometric analysis of Roman bronze coins from the Magna Mater temple using solid-state voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 955, 36-47.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Moya-Moreno, M., Gimeno-Adelantado, J.V., Bosch-Reig, F. (2000a) Identification of inorganic pigments from paintings and polychromed sculptures immobilized into polymer film electrodes by stripping differential pulse voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 407 (1-2), 275-289.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Gimeno-Adelantado, J.V., Moya-Moreno, M., Bosch-Reig, F. (2000b) Identification of lead (II) and (IV) in mediaeval glazes by cyclic voltametry and differential pulse voltammetry. Application to the study of alterations in archaeological ceramic. *Electroanalysis*, 12 (2) 120-127.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Osete-Cortina, L. (2001a) Identification of manganese (IV) centers in archaeological glass using micro-sample coatings attached to polymer film electrodes. *Electroanalysis*, 13 (11) 927-936.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Gimeno-Adelantado, J.V., Bosch-Reig, F., Saurí-Peris, M.C., Casas-Catalán, M.J. (2001b) Electrochemical analysis of

the alterations in copper pigments using charge transfer coefficient/peak potential diagrams. Application to microsamples of baroque wall paintings attached to polymer film electrodes. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 369 (7-8) 576-581.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Gimeno-Adelantado, J.V., Bosch-Reig, F., Saurí-Peres, M.C., Sánchez-Ramos, S. (2001c) Electrochemical identification of iron oxide pigments (earths) from pictorial microsamples attached to graphite/polyester composite electrodes. *Analyst*, 126 (10) 1764-1772.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, Osete-Cortina, L., Gimeno-Adelantado, J.V., Bosch-Reig, F., Mateo-Castro, R. (2002a) Electrochemical identification of metal ions in archaeological ceramic glazes by stripping voltammetry at graphite/polyester composite electrodes. *Talanta*, 56 (1) 161-174.

Doménech-Carbó, A., Sánchez-Ramos, S., Doménech-Carbó, M.T., Gimeno-Adelantado, J.V., Bosch-Reig, F., Yusá-Marco, M.D., Saurí-Peris, M.C. (2002b) Electrochemical determination of the Fe(III)/Fe(II) ratio in archaeological ceramic materials using carbon paste and composite electrodes. *Electroanalysis*, 14 (10) 685-696.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Saurí-Peris, M.C., Gimeno-Adelantado, J.V., Bosch-Reig, F. (2003a) Electrochemical identification of anthraquinone-based dyes in solid microsamples by square wave voltammetry using graphite/polyester composite electrodes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375 (8) 1169-1175.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Osete-Cortina, L., Gimeno-Adelantado, J.V., Sánchez-Ramos, S., Bosch-Reig, F. (2003b) Quantitation of metal ions in archaeological glass by abrasive stripping square voltammetry using graphite/polyester composite electrodes. *Electroanalysis*, 15 (18) 1465-1475.

Doménech-Carbó, A., Moya-Moreno, M., Doménech-Carbó, M.T. (2004) Standard addition method applied to solid-state stripping voltammetry: determination of zirconium in minerals and ceramic materials. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 380 (1), 146-156.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Saurí-Peris, M.C. (2005) Electrochemical identification of flavanoid dyes in solid work of art samples by abrasive voltammetry at paraffin-impregnated graphite electrodes. *Talanta*, 66 (3) 769-782.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T. (2005) Electrochemical characterization of archaeological tin-opacified lead-alkali glazes and their corrosion processes. *Electroanalysis*, 17 (21), 1959-1969.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Saurí-Peris, M.C., Gimeno-Adelantado, J.V., Bosch-Reig, F. (2005) Identification of curcuma and safflower dyes by voltammetry of microparticles using paraffin-impregnated graphite electrodes. *Microchimica Acta*, 152 (1), 75-84.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Vázquez de Agredos Pascual, M.L. (2006a) Dehydroindigo: A new piece into the maya blue puzzle from the voltammetry of microparticles approach. *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (12), 6027-6039.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Gimeno-Adelantado, J.V., Bosch, F. (2006b) H-point standard addition method applied to solid state stripping voltammetry. Quantitation of lead and tin in archaeological glazes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385 (8), 1552-1561.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T. (2006) Chronoamperometric study of proton transfer/electron transfer in solid state electrochemistry of organic dyes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10 (12), 949-958.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Edwards, H.G.M. (2007) Identification of earth pigment by hierarchical cluster applied to solid state voltammetry. Application to a severely damaged frescoes. *Electroanalysis*, 19 (18) 1890-1900.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Mas-Barberá, X. (2007) Identification of lead pigments in nanosamples from ancient paintings and polychromed sculptures using voltammetry of nanoparticles/atomic force microscopy. *Talanta*, 71 (4) 1569-1579.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Vázquez de Agredos Pascual, M.L. (2007a) Chemometric study of Maya Blue from the voltammetry of microparticles approach. *Analytical Chemistry*, 79 (7) 2812-2821.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Vázquez de Agredos Pascual, M.L. (2007b) Electrochemical monitoring of indigo preparations using Maya's ancient procedures. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11 (9), 1335-1346.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Vázquez de Agredos Pascual, M.L. (2007c) Indigo/Dehydroindigo/Palygorskite complex in Maya Blue: An electrochemical approach. *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (12), 4585-4595.

Doménech, A., García, H., Doménech-Carbó, M.T., Llabrés-i-Llamena (2007) Electrochemistry of metal-organic frameworks: A description from voltammetry of microparticle approach. *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (37), 13701-13711.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T. (2008) In situ AFM study of proton-assisted electrochemical oxidation/reduction of microparticles of organic dyes. *Electrochemistry Communications*, 10 (9), 1238-1241.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Edwards, H.G.M. (2008) Quantitation from Tafel analysis in solid-state voltammetry. Application to the study of cobalt and copper pigments in severely damaged frescoes. *Analytical Chemistry*, 80 (8), 2704-2716.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Martínez-Lázaro, I. (2008) Electrochemical identification of bronze corrosion products in archaeological artefacts. A case study. *Microchimica Acta*, 162 (3), 351-359.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Osete-Cortina, L. (2008) Electrochemical study of iron deposits in weathered archaeological glass. *International Journal of Electrochemical Science*, 3 (5), 609-630.

Doménech-Carbó, M.T., Bitossi, G., Osete-Cortina, L., De la Cruz-Cañizares, J., Yusá-Marco, D.J. (2008a) Characterization of polyvinyl resins used as binding media of paintings by pyrolysis-silylation-gas chromatography-mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391 (4), 1371-1379.

Doménech-Carbó, M.T., Doménech-Carbó, A., Yusá-Marco, D.J., Ahmadi, H. (2008b) Characterization of iranian moarraque glazes by light microscopy; SEM-EDX and voltammetry of microparticles. *Journal of cultural heritage*, 9, e50-e54.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Costa, V. (2009) *Electrochemical methods in archeometry, conservation and restauration*. En: F. Scholz (ed) Monographs in electrochemistry. Berlín, Alemania: Springer.

Doménech, A., Doménech-Carbó, M.T., Sánchez del Río, M., Goberna, S., Lima, E. (2009a) Evidence of topological indigo/dehydroindigo isomers in Maya Blue-like complexes prepared from palygorskite and sepiolite. *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (28), 12118-12131.

Doménech, A., Doménech-Carbó, M.T., Sánchez del Río, M., Vázquez de Agredos Pascual (2009b) Comparative study of different indigo-clay Maya Blue-like systems using the voltammetry of microparticles approach. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13 (6), 869-878.

Doménech, A., Doménech-Carbó, M.T., Sánchez del Río, M., Vázquez de Agredos Pascual, M.L., Lima, E. (2009c) Maya Blue as a nanostructured polyfunctional hybrid organic-inorganic material: the need to change paradigms. *New Journal of Chemistry*, 33 (12), 2371-2379.

Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Vázquez de Agredos, M.L. (2009) Correlation between spectral, SEM/EDX and electrochemical properties of Maya Blue. A chemometric study. *Archaeometry*, 51(6), 1015-1034.

Doménech-Carbó, A. (2010) Voltammetric methods applied to identification, spectiation and quantification of analytes from work of arts: an overview. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14 (3), 363-379.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Martínez-Lázaro, I. (2010) Layer-by-layer identification of copper alterations products in metallic works of art using the voltammetry of microparticles. *Analytica Chimica Acta*, 680 (1-2), 1-9.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Calisti, M., Maiolo, V. (2010a) Identification of naphthoquinonic and anthraquinonic dyes via sequential potential

steps applied to the voltammetry of microparticles methodology. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14 (3), 465-477.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Calisti, M., Maiolo, V. (2010b) Sequential identification of organic dyes using the voltammetry of microparticles approach. *Talanta*, 81 (1-2) 404-411.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Peiró-Ronda, M.A. (2011a) Dating archaeological lead artifacts from measurement of the corrosion content using the voltammetry of microparticles. *Analytical Chemistry*, 83 (14), 5639-5644.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Peiró-Ronda, M.A. (2011b) “One-touch” voltammetry of microparticles for the identification of corrosion products in archaeological lead. *Electroanalysis*, 23 (6), 1391-1400.

Doménech, A., Doménech-Carbó, M.T., Pasies, T., Bouzas, M.C. (2011a) Application of modified Tafel Analysis to the identification of corrosion products on archaeological metals using voltammetry of microparticles. *Electroanalysis*, 23 (12), 2803-2812.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Peiró-Ronda, M.A., Osete-Cortina, L. (2011b) Authentication of archaeological lead artifacts using voltammetry of microparticles: the case of the Tossal de Sant Miquel Iberian plate. *Archaeometry*, 53 (6), 1193-1211.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Vázquez de Ágredos Pascual, M.L. (2011) From Maya Blue to “Maya Yellow”: A connection between ancient nanostructured materials from the voltammetry of microparticles. *Angewandte Chemie-International Edition*, 50 (25), 5741-5744.

Doménech-Carbó, M.T., Edwards, H.G.M., Doménech-Carbó, A., del Hoyo-Meléndez, J.M., de la Cruz-Cañizares, J. (2012a) An authentication case of study: Antonio Palomino *versus* Vicente Guillo paintings in the vaulted ceiling of the Sant Joan del Mercat church (Valencia, Spain). *Journal of Raman Spectroscopy*, 43 (9), 1250-1259.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Peiró-Ronda, M.A., Martínez-Lázaro, I., Barrio-Martín, J. (2012b) Application of the voltammetry of

microparticles for dating archaeological lead using polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16 (7), 2349-2356.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Pasies, T., Bouzas, M.C. (2012c) Modeling corrosion of archaeological silver-copper coins using the voltammetry of immobilized particles. *Electroanalysis*, 24 (10), 1945-1955.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Lee, Y, Osete-Cortina, L. (2012d) Potential application of voltammetry of microparticles for dating porcine blood-based binding media used in Taiwanese architectural polychromies. *Chemistry an Asian Journal*, 7 (10), 2268-2273.

Doménech, A., Doménech-Carbó, M.T., Vidal-Lorenzo, C., Vázquez de Ágredos-Pascual, M.L. (2012e) Insights into the Maya Blue technology: greenish pellets from the ancient city of La Blanca. *Angewandte Chemie-International Edition*, 51 (25) 700-703.

Doménech-Carbó, M.T., Vázquez de Ágredos Pascual, M.L., Osete-Cortina, L., Doménech, A., Guasch-Ferré, N., Manzanilla, L.R., Vidal, C. (2012f) Characterization of Pre-hispanic cosmetics found in a burial of the ancient city of Teotihuacan (Mexico). *Journal of Archaeological Science*, 39 (4) 1043-1062.

Doménech, A., Doménech-Carbó, M.T., Osete-Cortina, L., Montoya, N. (2012g) Application of the solid-state electrochemistry techniques to polyfunctional organic-inorganic hybrid materials: the Maya Blue problem. *Microporous and Mesoporous Materials*, 166, 123-130.

Doménech-Carbó, A. (2013) Electrochemical analysis of metallic heritage artefacts: an overview. En: *Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts*. Ed. por Dillmann, P., Watkinson, D., Angelini, E., Adriaens, A. Cambridge, Reino Unido. Woodhead Publishing Limited, 165-189.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., López-López, F., Valle-Algarra, F.M., Osete-Cortina, L., Arcos-Von Haartman, E. (2013a) Electrochemical characterization of Egyptian blue pigment in wall paintings using the voltammetry of microparticles methodology. *Electroanalysis*, 25 (12), 1-10.

Doménech, A., Lastras, M., Rodríguez, F., Osete, L. (2013b) Mapping of corrosion products of highly altered archeological iron using voltammetry of microparticles. *Microchemical Journal*, 106, 41-50.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Valle-Algarra, F.M., Domine, M.E., Osete-Cortina, L. (2013c) On the dehydroindigo contribution to Maya Blue. *Journal of Materials Science*, 48 (20), 7171-7183.

Doménech-Carbó, A., Valle-Algarra, F.M., Doménech-Carbó, M.T., Domine, M.E., Osete-Cortina, L., Gimeno-Adelantado, J.V. (2013d) Redox tuning and species distribution in Maya Blue-type materials: A reassessment. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (16), 8134-8145.

Doménech-Carbó, A., Valle-Algarra, F.M., Doménech-Carbó, M.T., Osete-Cortina, L., Domine, M.E. (2013e) “Maya chemistry” of organic-inorganic hybrid materials: isomerization, cyclicization and redox tuning of organic dyes attached to porous silicates. *RSC Advances*, 3 (43), 20099-20105.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Capelo, S., Pasies, T., Martínez-Lázaro, I. (2014a) Dating archaeological copper/bronze artifacts by using the voltammetry of microparticles. *Angewandte Chemie-International Edition*, 53 (35), 9262-9266.

Doménech-Carbó, A., Lastras, M., Rodríguez, F., Cano, E., Piquero-Cilla, J., Osete-Cortina, L. (2014b) Monitoring stabilizing procedures of archaeological iron using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18 (2), 399-409.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Vidal-Lorenzo, C., Vázquez de Ágredos Pascual, M.L., Osete-Cortina, L., Valle-Algarra, F.M. (2014c) Discovery of indigoid-containing clay pellets from La Blanca: significance with regard to the preparation and use of Maya Blue. *Journal of Archaeological Science*, 41, 147-155.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Osete-Cortina, L., Valle-Algarra, F.M., Buti, D. (2014d) Isomerization and redox tuning in “Maya yellow” hybrids from flavanoid dyes plus palygorskite and kaolinite clays. *Microporous and mesoporous materials*, 194, 135-145.

Doménech-Carbó, A. (2015) Dating: an analytical task. *ChemTexts*, 1-5. doi:10.1007/s40828-014-0005-6.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Silva, M., Valle-Algarra, F.M., Gimeno-Adelantado, J.V., Bosch-Reig, F., Mateo-Castro, R. (2015a) Screening and mapping of pigments in paintings using scanning electrochemical microscopy (SECM). *Analyst*, 140 (4), 1065-1075.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Lastras-Pérez, M., Herrero-Cortell, M. (2015b) Detection of archaeological forgeries of Iberian lead plates using nanoelectrochemical techniques. The lot of fake plates from Bugarra (Spain). *Forensic Science International*, 247, 79-88.

Doménech-Carbó, M.T., Osete-Cortina, L. (2016) Another beauty of analytical chemistry: chemical analysis of inorganic pigments of art and archaeological objects. *ChemTexts*, 2 (3) 1-50.

Domenech-Carbó, A., Capelo, S., Piquero, J., Doménech-Carbó, M.T., Barrio, J., Fuentes, A., Al Sekhaneh, W. (2016a) Dating archaeological copper using electrochemical impedance spectroscopy. Comparison with voltammetry of microparticles dating. *Materials and Corrosion*, 67 (2), 120-129.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Valle-Algarra, F.M., Gimeno-Adelantado, J.V., Osete-Cortina, L., Bosch-Reig, F. (2016b) On-line database of voltammetric data of immobilized particles for identifying pigments and minerals in archaeometry, conservation and restoration (ELCHER database). *Analytica Chimica Acta*, 927, 1-12.

Doménech-Carbó, Villegas, M.A., Agua, F., Doménech-Carbó, M.T., Martínez, B. (2016c) Electrochemical fingerprint of archaeological lead silicate glasses from the voltammetry of microparticles approach. *Journal of the American Ceramic Society*, 99 (12) 3915-3923.

Doménech-Carbó, A., Del Hoyo-Meléndez, J., Doménech-Carbó, M.T., Piquero-Cilla, J. (2017a) Electrochemical analysis of the first Polish coins using the voltammetry of immobilized particles. *Microchemical Journal*, 130, 47-55.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Montagna, E., Álvarez-Romero, C., Lee, Y. (2017b) Electrochemical discrimination of mints: The last Chinese emperors Kuang Hsü and Hsüan T'ung monetary unification. *Talanta*, 169, 50-56.

Donate, I., Medina, M.C., Faieta, R., Barrio, J., Doménech, A., Fuentes, A., Pardo, A.I., Martínez, O. (2015) Estudio interdisciplinar de pátinas en esculturas romanas de bronce procedentes del yacimiento de Valeria (Cuenca). *Procedimientos de MetalEspaña 2015*, Segovia, España, 91-102.

Edwards, H.G.M., Doménech-Carbó, M.T., Hargreaves, M.D., Doménech, A. (2008) A Raman spectroscopic and combined analytical approach to the restoration of severely damaged frescoes; The Palomino project. *Journal of Raman Spectroscopy*, 39 (4) 444-452.

Ehmann, W.D., Vance, D.E. (1991) *Radiochemistry and Nuclear Methods of Analysis*. Estados Unidos: John Wiley and sons.

Evans, U.R. (1987) *Corrosiones metálicas* (trad. An Introduction to Metallic Corrosion, 3rd Edition, Edward Arnold Ltd., London), Barcelona, España: Reverté, S.A.

Evans, U.R. (1981) *The corrosion and oxidation of metals*, 6ª ed. Londres, Reino Unido: Edward Arnold Ltd.

Feliu, S., Morcillo, M. (1982), Atmospheric corrosion testing in Spain. En *Atmospheric corrosion*. Ed. por Aylor, W. H. Nueva York, Estados Unidos: John Wiley and Sons, 913-921.

Feliu, S., Morcillo, M. (1991), Corrosión atmosférica. En *Corrosión y protecciones metálicas* Vol. II, editado por Feliu, S. y Andrade, M.C., Madrid, España: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 23-40.

Ferragud, X., Piquero-Cilla, J., Doménech-Carbó, M.T., Guerola Blay, V., Company, X., Doménech-Carbó, A. (2017) Electrochemical analysis of gildings in Valencia alterpieces: a cross-age study since fifteenth until twentieth century. *Journal of Solid State Electrochemistry*, on line. DOI 10.1007/s10008-017-3512-8.

- Fitzgerald, K.P., Nairn, J., Atrens, A. (1998) The chemistry of copper patination. *Corrosion Science*, 40 (12), 2029-2050.
- Fitzgerald, K.P., Nairn, J., Skennerton, G., Atrens, A. (2006) Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper. *Corrosion Science*, 48 (9), 2480-2509.
- Friedman, I., Smith, R.L. (1960) A new dating method using Obsidian: part I, the development of the method. *Society for American Archaeology*, 25 (4), 476-493.
- Frost, R.L., Martens, W.N., Rintoul, L., Mahmutagic, E., Kloprogge, J.T. (2002) Raman spectroscopic study of azurite and malachite at 298 and 77 K. *Journal of Raman Spectroscopy*, 33 (4), 252-259.
- Geyh, M.A., Schleicher, H. (1990) *Absolute age determination: Physical and chemical dating methods and their application*, Berlín-Heidelberg, Alemania: Springer.
- Gigante, G.E., Cesareo, R. (1998) Non-destructive analysis of ancient metal alloys by in-situ EDXRF transportable equipment. *Radiation Physics and Chemistry*, 51 (4-6), 689-700.
- Gil, H., Echavarría, A., Echeverría, F. (2009) Electrochemical reduction modeling of copper oxides obtained during *in situ* and *ex situ* conditions in the presence of acetic acid. *Electrochimica Acta*, 54 (20), 4676-4681.
- Giumlia-Mair, A., Keall, E., Stock, S., Shugar, A. (2000) Copper-based implements of a newly identified culture in Yemen. *Journal of cultural heritage*, 1 (1), 37-43.
- Granger, D.E. (2006) A review of burial dating methods using ^{26}Al and ^{10}Be ” In: Siame, L., Bourlès, D., Brown, E. (Eds.) In-situ-produced cosmogenic nuclides and quantification of geological processes. *Geological Society of America*, Special Paper 415, 1-16.
- Grassini, S. (2013) Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for the *in-situ* analysis of metallic heritage artefacts. En: *Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts*. Ed. por Dillmann, P., Watkinson, D., Angelini, E., Adriaens, A. Cambridge, Reino Unido. Woodhead Publishing Limited, 347-367.

- Grygar, T., Bezdicka, P., Hradil, D., Doménech-Carbó, A., Marken, F., Pikna, L., Cipriá, G. (2002a) Voltammetric analysis of iron oxide pigments. *Analyst*, 127 (8) 1100-1107
- Grygar, T., Marken, F., Schröder, U., Scholz, F. (2002b) Electrochemical analysis of solids. A review. *Collection of Czechoslovak chemical communications*, 67 (2) 163-208.
- Guadagnini, L., Chiavari, C., Martini, C., Bernardi, E., Morselli, L., Tonelli, D. (2011) The use of electrochemical scanning microscopy of characterization of patinas on copper alloys. *Electrochimica Acta*, 56 (19), 6598-6606.
- Hasse, U., Scholz, F (2001) In situ atomic force microscopy of the reduction of lead oxide nanocrystals immobilized on an electrode surface. *Electrochemistry Communications*, 3 (8), 429-434.
- Hughes, R., Rowe, M. (1991) *The colouring, bronzing and patination of metals*. Londres, Reino Unido: Thames & Hudson.
- Huttunen-Saarivirta, E., Rajala, P., Carpén, L. (2016) Corrosion behavior of copper under biotic and abiotic conditions in anoxic ground water: electrochemical study. *Electrochimica Acta*, 23, 350-365.
- Ibrahim, M.A.M, Pongkao, D., Yoshimura, M. (2002) The electrochemical behavior and characterization of the anodic oxide film formed on titanium in NaOH solutions. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 6 (5), 341-350.
- Ingelgem, Y.V., Hubin, A., Vereecken, J. (2007) Investigation of the first stages of the localized corrosion of pure copper combining EIS, FE-SEM and FE-AES. *Electrochimica Acta*, 52 (27), 7642-7650.
- Janssens, K, Vittiglio, G., Deraedt, I., Aerts, A., Vekemans, B., Vincze, L., Wei, F., Deryck, I., Schalm, O., Adams, F., Rindby, A., Knöchel, A., Simionovici, A., Snigirev, A. (2000) Use of microscopic XRF for non-destructive analysis in art and archaeometry. *X-Ray Spectrometry*, 29 (1), 73-91.
- Jones, D.A. (1996) *Principles and Prevention of Corrosion*. Estados Unidos. 2nd Edition.

- Komorsky-Lovrić, S. (2002) *Working Electrodes*. En: *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*. Ed. por Scholz, F., 2ª edición, Heidelberg, Alemania: Springer, 273-290.
- Krätschmer, A., Wallinder, I.O., Leygraf, C. (2002) The evolution of outdoor copper patina. *Corrosion Science*, 44 (3), 425-450.
- Lahanier, C. (1991) Scientific methods applied to the study of art objects. *Microchimica Acta*, 104 (1), 245-254.
- Lee, S.J., Pyun, S.L. (2007) Assessment of corrosion resistance of surface-coated galvanized steel by analysis of the AC impedance spectra measured on the salt-spray-tested specimen. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11 (6), 829-839.
- Liu, X., Shen, G., Tu, H., Lu, C., Granger, D.E. (2015) Initial $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ burial dating of the hominin site Bailong Cave in Hubei Province, central China. *Quaternary International*, 389, 235-240.
- Lovrić, M., Scholz, F. (1997) A model for the propagation of a redox reaction through microcrystals. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1 (1), 108-103.
- Lovrić, M., Scholz, F. (1999) A model for the coupled transport of ions and electrons in redox conductive microcrystals. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 3 (3), 172-175.
- Lovrić, M. (2002) *Square-wave voltammetry*. En: F. Scholz (Editor) *Electroanalytical Methods*, Berlín, Alemania: Springer.
- Macdonald, D.D., Sikora, A., Engelhardt, G. (1998) Characterizing electrochemical systems in the frequency domain. *Electrochimica Acta*, 43 (1-2), 87-107.
- MacLeod, I.D. (1987) Conservation of corroded copper alloys: A comparison of new and traditional methods of removing chlorides ions. *Studies in conservation*, 32 (1), 25-40.
- Mantler, M., Schreiner, M. (2000) X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology. *X-Ray Spectrometry*, 29, 3-17.

Martinelli, N. (2004) Climate from dendrochronology: latest developments and results. *Global and Planetary Change*, 40 (1), 129-139.

Martínez-Lázaro, I., Doménech-Carbó, A., Doménech Carbó, M.T., Pastor Valls, M.T., Amigo-Borrás, V. (2010) Electrochemical criteria for evaluating conservative treatments applied to contemporary metallic sculptures. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14 (3), 437-447.

Martínez-Lombardia, E., Gonzalez-Garcia, Y., Lapeire, L, De Graeve, I., Verbeken, K., Kestens, L., Mol, J.M.C., Terryn, H. (2014) Scanning electrochemical microscopy to study the effect of crystallographic orientation on the electrochemical activity of pure copper. *Electrochimica Acta*, 116, 89-96.

McNeil, M.B., Little, B.J. (1982) Corrosion mechanisms for copper and silver in near-surface environments. *Journal of the American Institute for Conservation*, 31 (3), 355-366.

Mirkin, M.V., Horrocks, B.R. (2000) Electroanalytical measurements using the scanning electrochemical microscopy. *Analytica Chimica Acta*, 406 (2), 119-146.

Neff, D., Reguer, S., Dillmann, P. (2013) Analytical techniques for the study of corrosion of metallic heritage artefacts: from micrometer to nanometer scales. En: *Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts*. Ed. por Dillmann, P., Watkinson, D., Angelini, E., Adriaens, A. Cambridge, Reino Unido. Woodhead Publishing Limited, 55-81.

Ortiz-Miranda, Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Osete-Cortina, L., Valle-Algarra, F.M., Bolívar-Galiano, F., Martín-Sánchez, I., López-Miras, M.M. (2016) Electrochemical characterization of biodeterioration of pain films containing cadmium yellow pigment. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20 (12), 3287-3302.

Osete-Cortina, L., Doménech-Carbó, M.T., Doménech, A., Yusá-Marco, D.J., Ahmadi, H. (2010) Multimethod analysis of Iranian Ilkhanate ceramics from the Takht-e Soleyman palace. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397 (1), 319-329.

Ottenwelter, E., Costa, V. (2015) Evidence of metallic plating of archaeological artefacts by voltammetry of microparticles. *Archaeometry*, 57 (3) 497-504.

Pierson, J.F., Thobor-Keck, A., Billard, A. (2003) Cuprite, paramelaconite and tenorite films deposited by reactive magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 210 (3-4), 359-367.

Polikreti, K., Argyropoulos, V., Charalambous, D., Vossou, A., Perdikatsis, V., Apostolaki, C. (2009) Tracing correlations of corrosion products and microclimate data on outdoor bronze monuments by Principal Component Analysis. *Corrosion Science*, 51 (10), 2461-2422.

Popkirov, G.S., Schindler, R.N. (1993) Validation of experimental data in electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 38 (7), 861-867.

Pourbaix, M. (1977) Electrochemical corrosion and reduction. En *Corrosion and metal artifacts - A dialogue between conservators and archaeologists and corrosion scientists*. Ed. por Floyd Brown, P., Burnett, H.C., Chase, W.T., Goodway, M., Kruger, J., Pourbaix, M., Washington, D.C., Estados Unidos: National bureau of standards, 479: 1-16.

Pourbaix, M. (1995) *Lectures of electrochemical corrosion* (traducido de *Leçons sur la Corrosion Électrochimique*, 1956). 3ª Ed. Houston, Estados Unidos: NACE International.

Quaranta, M., Castelli, E., Prati, S., Sciutto, G., Mazzeo, R. (2014) Chinese archaeological artefacts: Microstructure and corrosion behaviour of high-leaded bronzes. *Journal of Cultural Heritage*, 15 (3), 283-291.

Ramírez-Barat, B., Cano, E. (2015) Evaluación in situ de recubrimientos protectores para patrimonio cultural metálico mediante espectroscopia de impedancia electroquímica. *Ge-conservación*, 8, 6-12.

Reich, S., Leitus, G., Shalev, S. (2003) Measurement of corrosion content of archaeological lead artifacts by their Meissner response in the superconducting state; a new dating method. *New Journal of Physics*, 5, 99.1-99.9.

- Retter, U., Lohse, H. (2002) Electrochemical Impedance Spectroscopy. En: *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*. Ed por Scholz, F., 2ª edición, Heidelberg, Alemania: Springer, 159-177.
- Rich, J. (1988) *The materials and methods of sculpture*. Primera edición, Nueva York, Estados Unidos: Dover Publications, Inc.
- Robbiola, L., Blengino, J.M., Fiaud, C. (1998) Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological CuSn alloys. *Corrosion Science*, 40 (12), 2083-2111.
- Romanoff, M. (1957) *Underground corrosion*. Washington D.C, Estados Unidos: National bureau of standards.
- Royuela, J.J. (1991) Corrosión en suelos. En: *Corrosión y protección metálicas*, Vol. II. Ed. por S. Feliu y M.C. Andrade, Madrid, España: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 3-21.
- Šatović, D., Martínez, S., Bobrowski, A. (2010) Electrochemical identification of corrosion products on historical and archaeological bronzes using the voltammetry of micro-particles attached to a carbon paste electrode. *Talanta*, 81(4-5), 1760-1765.
- Scholz, F., Nitschke, L., Henrion, G. (1989) A new procedure for fast electrochemical analysis of solid materials. *Naturwissenschaften*, 76 (2), 71-72.
- Scholz, F., Nitschke, L., Henrion, G., Damaschun, F. (1989) A technique to study the electrochemistry of minerals. *Naturwissenschaften*, 76 (4), 167-168.
- Scholz, F., Meyer, B. (1994) Electrochemical solid state: State of the art. *Chemical Society Reviews*, 23 (5), 341-347.
- Scholz, F., Schröder, U., Meyer, S., Brainina, K.Z., Zakharchuk, N.F., Sobolev, N.V., Kozmenko, O.A. (1995) The electrochemical response of radiation defects of non-conducting materials. An electrochemical access to age determination. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 385 (1), 139-142.
- Scholz, F., Schröder, U., Gulaboski, R., Doménech-Carbó, A., (2014) *Electrochemistry of immobilized particles and droplets: Experiments with three-phase electrodes*. 2ª Edición, Suiza: Springer.

Scholz, F. (2015) Voltammetric techniques of analysis: the essentials. *ChemTexts*, 1, 1-17.

Schreiner, M., Melcher, M., Uhlir, K. (2007) Scanning electron microscopy and energy dispersive analysis: applications in the field of cultural heritage. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 387 (3), 737-747.

Schröder, U., Oldham, K.B., Myland, J.C., Mahon, P.J., Scholz, F. (2000) Modelling of solid state voltammetry of immobilized microcrystals assuming an initiation of the electrochemical reaction at a three-phase junction. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 4 (6), 314-324.

Schweitzer, P.A. (2007) *Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and Media Corrosion of Metals*. Corrosion Engineering Handbook, 2nd ed., Nueva York, Estados Unidos: Taylor & Francis Group.

Scott, D.A. (1990) Bronze disease: A review of some chemical problems and the role of relative humidity. *Journal of the American Institute of Conservation*, 29 (2), 193-206.

Scott, D.A. (1991) *Metallography and microstructure of ancient and historic metals*. Estados Unidos: The Getty Conservation Institute and the J. Paul Getty Museum.

Scott, D.A. (2000) A review of copper chlorides and related salts in bronze corrosion and as painting pigments. *Studies in conservation*, 45 (1) 39-53.

Scott, D.A. (2002) *Copper and bronze in art: corrosion, colorants and conservation*. Los Ángeles, Estados Unidos: The Getty Conservation Institute.

Scott, D.A. (2013) The use of metallographic and metallurgical investigation methods in the preservation of metallic heritage artifacts. En: *Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts*. Ed. por Dillmann, P., Watkinson, D., Angelini, E., Adriaens, A. Cambridge, Reino Unido: Woodhead Publishing Limited, 82-99.

Serghini-Idrissi, M., Bernard, M.C., Harrif, F.Z., Joiret, S., Rahmouni, K., Srhiri, A., Takenouti, H., Vivier, V., Ziani, M. (2005) Electrochemical and spectroscopic

characterizations of patinas formed on an archaeological bronze coin. *Electrochimica Acta*, 50 (24), 4699-4709.

Sidot, E., Souissi, N., Bousselmi, L., Triki, E., Robbiola, L. (2006) Study of the corrosion behavior of Cu-10Sn bronze in aerated Na₂SO₄ aqueous solution. *Corrosion Science*, 48 (8), 2241-2257

Sluyters-Rehbach, M., Sluyters, J.H. (1979) On the meaning of the impedance concept in the case of an object that varies with time and in the case of a swept frequency. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 102 (3), 415-419.

Souissi, N., Bousselmi, L., Khosrof, S., Triki, E. (2004) Voltammetric behaviour of an archaeological bronze alloy in aqueous chloride media. *Materials and Corrosion*, 55 (4), 284-292.

Stojek, Z. (2002) Experimental setup. En: *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*. Ed. por Scholz, F., 2^a edición, Heidelberg, Alemania: Springer, 331-335.

Strandberg, H. (1998a) Reactions of copper patina compounds –I. Influence of some air pollutants. *Atmosphere Environment* 32, (20), 3511-3521.

Strandberg, H. (1998b) Reactions of copper patina compounds –II. Influence of the sodium chloride in presence of some air pollutants. *Atmosphere Environment*, 32 (20), 3511-3521.

Suess, H.E. (1970) Bristlecone pine calibration of radiocarbon time 5200 BC to present. En: *Radiocarbon variations and absolute chronology*. Ed. por Olsson IU, Estocolmo, Suecia: Almqvist and Wiksell, 303-312.

Sybrandt, L.B., Perone, S.P. (1972) Computerized pattern classification of strongly overlapped peaks in stationary electrode polarography. *Analytical Chemistry*, 44 (14), 2331-2339.

Uhlig, H.R. (1979) *Corrosión y control de corrosión* (traducción de *Corrosion and corrosion control*, 1969, Wiley & Sons) Bilbao, España: Urmo, S.A.

- Van der Marel, H.W., Beutelspacher, H. (1976) *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*. Amsterdam, Países Bajos: Elsevier.
- Vasiliev, A.L., Kovalchuk, M.V., Yatsishina, E.B. (2016) Electron microscopy methods in study of cultural heritage sites. *Kristallografiya*, 61 (6), 845-857.
- Vázquez-Calvo, C., Álvarez de Buergo, M., Fort, R., Varas, M.J. (2007) Characterization of patinas by means of microscopic techniques. *Materials Characterization*, 58, 11-19.
- Vázquez de Ágredos Pascual, M.L., Doménech-Carbó, M.T., Doménech-Carbó, A. (2011) Characterization of Maya Blue pigment in pre-classic and classic monumental architecture of the ancient pre-columbian city of Calakmul (Campeche, Mexico). *Journal of Cultural Heritage*, 12 (2), 140-148.
- Veleva, L., Quintana, P., Ramanauskas, R., Pomes, R., Maldonado, L. (1996) Mechanism of copper patina formation in marine environments. *Electrochimica Acta*, 41 (10), 1641-1645.
- Venkatram, M.S., Cole, I.S., Emmanuel, B. (2011) Corrosion under a porous layer: A porous electrode model and its implication for self-repair. *Electrochimica Acta*, 56 (24) 8192-8203.
- Wagner, G.A., Van den Haute, P. (1992) Fission track dating. Kluwer Academic Publisher.
- Wang, J. (2006) *Analytical Electrochemistry*. 3^a Ed. Hoboken, Estados Unidos: John Wiley & Sons.
- Watanabe, M., Toyoda, E., Handa, T., Ichino, T., Kuwaki, N., Higashi, Y., Tanaka, T. (2007) Evolution of patinas on copper exposed in a suburban area. *Corrosion Science*, 49 (2), 766-780.
- Wintle, A.G. (1996) Archaeologically-relevant dating techniques for the next century. *Journal of archaeological science*, 23 (1), 123-138.
- Wintle, A.G. (1997) Luminescence dating: Laboratory procedures and protocols. *Radiation measurements*, 27 (5-6), 769-817.

Xia, Z., Nanjo, H., Aizawa, T., Kanakubo, M., Fujimura, M., Onagawa, J. (2007) Growth process of atomically flat anodic films on titanium under potentiostatical electrochemical treatment in H₂SO₄ solution. *Journal of Surface Science*, 601 (22), 5133-5141.

Yip, Y., Lam, J.C., Tong, W. (2008) Applications of lead isotope radio measurement. *Trends in Analytical Chemistry*, 27 (5), 460-480.

Young, R.D., Fennell, R.A. (1980) *Methods for Modern Sculptors*. 18^a Ed. Estados Unidos: Sculpt-Nouveau.

¹ <http://www.vc.ehu.es/Dtecnico/Designacion%20de%20los%20materiales.htm>