

Tecnología y Conservación  
del Patrimonio Arqueológico/ III

# MetalEspaña '08



## Congreso de Conservación y Restauración del Patrimonio Metálico

Editores científicos: Joaquín Barrio Martín y Emilio Cano Díaz

UAM 40 años



## La colección de exvotos ibéricos del museo Frederic Marès: metodología de examen, análisis y tratamiento

Silvia Llobet<sup>1</sup>, Carmen Sandalinas<sup>2</sup>, Camila González<sup>3</sup>, Salvador Borros<sup>4</sup>

<sup>1</sup> ÀBAC. CONSERVACIÓ-RESTAURACIÓ, S.L.  
Poeta Cabanyes, 81 08004 Barcelona  
silvia@abac-sl.com

<sup>2</sup> Jefe del Departamento de Conservación-Restauración del Museu Frederic Marès. ICUB.PI.  
Sant Iu 5-6, 08002 Barcelona.  
csandalinas@bcn.cat

<sup>3</sup> Conservadora de la Sección de Arte Antiguo del Museo Frederic Marès. cgonzalezgou@bcn.cat

<sup>4</sup> Grup d'Ingenyeria de Materials. Institut Químic de Sarrià - URLL. Via Augusta, 39008017 Barcelona. salvador.borros@iqs.url.edu

### Resumen

En este artículo presentamos el protocolo de actuación en conservación-restauración de la colección de exvotos ibéricos del Museu Frederic Marès de Barcelona. Los procesos de intervención se están llevando a cabo con un doble objetivo, por una parte, detener los procesos de corrosión y estabilizar las piezas para garantizar su salvaguarda futura, y por otra parte, recuperar la estructura y detalles superficiales de las piezas para aportar los datos necesarios para su estudio y catalogación.

En los diferentes apartados presentamos: la colección, sus tipologías y una aproximación a las técnicas de ejecución; el estado de conservación de las piezas a partir de diferentes métodos de examen y análisis por diversas técnicas (SEM-EDX, Difracción RX, Espectroscopia Raman); y los procesos de conservación-restauración dependiendo del grado de alteración de las piezas (limpieza, dechloruración y estabilización) con la introducción del tratamiento de reducción por Plasma en frío de H y Ar, como único sistema para tratar las piezas cuyo estado de conservación no permitía un tratamiento con sistemas mecánicos y químicos tradicionales.

**Palabras clave:** Exvotos ibéricos, conservación, restauración, bronzes arqueológicos, corrosión, dechloruración, plasma frío H-Ar

### The Frederic Marès museum's collection of iberian votive offerings: methodology of examination, analysis and treatment

#### Abstract

In this article, we present the action protocol for conserving and restoring the Frederic Marès Museum of Barcelona's collection of Iberian votive offerings. The processes of intervention are being carried out with a two-fold objective: on one hand they seek to halt the processes of corrosion and stabilise the pieces in order to guarantee they will be safeguarded in future; and on the other hand they aim to recover the structure and superficial details of the pieces so the necessary data can be studied and catalogued.

In the different sections of the article, we present: the collection, its classification schemes and an introduction to the techniques used; the state of conservation of the pieces based on different methods of examination and analysis using various techniques (SEM-EDX, RX Diffraction, Raman Spectroscopy); and conservation and restoration processes depending on the degree of alteration of the pieces (cleaning, dechlorination and stabilisation) along with the introduction of reduction treatment with cold H and Ar plasma as the only system for treating pieces whose state of conservation do not allow for treatment with traditional mechanic or chemical systems.

**Keywords:** Iberian votive offerings, conservation, restoration, archaeological bronze, corrosion, dechlorination, cold H-Ar plasma

### Introducción

El Museu Frederic Marès de Barcelona cuenta con una colección de 230 exvotos ibéricos, que constituye un conjunto de gran interés, tanto por la cantidad de piezas como por la diversidad de sus tipologías. En el año 2006 el museo estima conveniente publicar el catálogo de la colección de exvotos ibéricos,

ya que hasta día de hoy permanece inédita. Para ello, se plantea la necesidad de intervenir en conservación-restauración sobre las piezas, dado que su estado de conservación no permitía realizar un estudio en profundidad. Los productos de alteración observados, a parte de degradar la colección, enmascaraban los detalles de las figuras, como rasgos

fisonómicos, detalles de las vestiduras, atributos, sus actitudes rituales, etc., información necesaria para realizar catalogaciones y establecer tipologías. Los procesos de conservación-restauración se están llevando a cabo, por tanto, con un doble objetivo, por una parte, detener los procesos de corrosión y estabilizar las piezas para garantizar su salvaguardia futura, y por otra parte, recuperar la estructura y detalles superficiales de las piezas para su estudio y catalogación.

Debido a la cantidad de piezas a tratar, hemos decidido dividir los trabajos de conservación en dos fases de trabajo, la primera que presentamos en este trabajo contempla la actuación global en un total de 171 figurillas. Seguidamente presentamos el protocolo de trabajo seguido y los resultados obtenidos, por el momento, a partir de una colaboración interdisciplinar entre especialistas de diversos ámbitos, conservadores-restauradores, químicos, ingenieros y arqueólogos, que nos ha permitido aplicar la técnica más adecuada en cada caso.

#### La colección

La colección de exvotos ibéricos de bronce del Museu Frederic Marès cuenta con 230 ejemplares cuyas tipologías se corresponden con las de las figurillas procedentes de los depósitos votivos localizados en los santuarios del Sur y del Este de la Península Ibérica (Nicolini et al. 2004). La colección se exhibe en el museo desde 1970, a pesar de que su compra se remonta a las décadas de los 40 y 50. Al igual que sucede con otras colecciones particulares procedentes del comercio de antigüedades, no disponemos de datos concretos sobre su procedencia que permitan situarlas en un determinado contexto arqueológico. De acuerdo con la clasificación definida para las colecciones del Museo Arqueológico Nacional (Prados 1992), el conjunto del Museu Frederic Marès presenta figuras masculinas y femeninas, modeladas a

bulto redondo y esquemáticas, desnudas y vestidas, con indumentarias, peinados y objetos que ponen de manifiesto diferentes categorías sociales (guerreros, sacerdotes, jinetes,...) y que muestran actitudes de súplica, ofrenda o sumisión mediante la expresión de sus rostros y la posición de su cuerpo y extremidades. También podemos destacar varias figuras de animales, en especial caballos y algunos carros, así como diversas representaciones de partes del cuerpo humano: piernas, brazos, ojos o torsos, además de máscaras y otros objetos de difícil identificación. En cuanto a las técnicas de ejecución podemos distinguir entre los bronce colados y los forjados, con interesantes trabajos de incisión en la ejecución de detalles (rostros, manos, pies, indumentaria, ornamentos, etc.) que han sido recuperados gracias a los trabajos de conservación-restauración que ahora presentamos.

Respecto a su cronología, el conjunto de la colección muestra ejemplares de todas las etapas de producción de este tipo de objetos que se inicia en el s.VIII aC. y continúa hasta la romanización de la Península Ibérica.

#### Estudio del estado de conservación de la colección

Al no conservarse ningún tipo de documentación de los exvotos nos es imposible conocer con exactitud su procedencia, los contextos arqueológicos en que fueron recuperados, y las características del suelo y condiciones de enterramiento previos a su exhumación. Lo que sí resulta evidente, después de un primer análisis visual, es que las pequeñas estatuillas han sido objeto de intervenciones de restauración antiguas, de las que tampoco en ningún caso se ha conservado documentación, pero de las que sí conocemos que en parte fueron realizadas en el Museo Frederic Marès.

En primer lugar hemos estudiado y documentado la



Fig. 1. a) parte de la colección de exvotos ibéricos de bronce expuesta en la Sala de Arte Antigua del Museu Frederic Marès; b) y c) algunos ejemplos de figuras femeninas (MFM205-211) y jinetes (MFM 263-265).

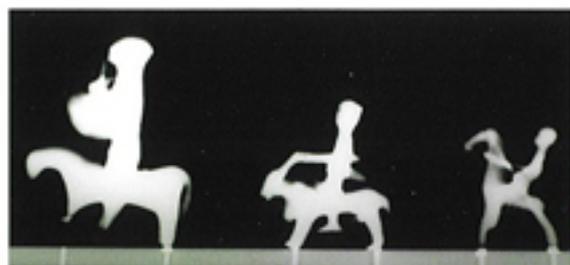


Fig. 2. Radiografía de tres jinetes (MFM 263-265) colocados sobre el pequeño pedestal de mármol, resultan visibles las espigas de latón y las soldaduras de estaño.



intervención realizada en el museo en los años setenta, que se centró en la creación de soportes para la exposición de las figurillas. Éstos, mayormente consistían en pequeños pedestales de mármol que permitían que las piezas de mayores dimensiones se expusieran de manera individual, y las de mediano o pequeño tamaño en grupos de número variable siguiendo supuestas tipologías o familias. Las piezas de tamaño más reducido se exponían de manera individual en soportes móviles en la parte inferior de las vitrinas (Fig. 1).

La totalidad de figurillas colocadas en los cubos de mármol fueron perforadas en sus partes inferiores con la ayuda de un pequeño taladro, acción que hizo perder posibles datos referentes a la fabricación de las piezas. Los exvotos masculinos y femeninos presentaban una perforación en cada pie, y los caballos una en cada pata. En ellas se introdujo una espiga de latón que fue unida a la pieza o bien con una soldadura de estaño, o bien con estuco (posiblemente acetato de polivinilo y yeso) reintegrado cromáticamente para mimetizarlo con la parte original. De manera muy puntual, en piezas que presentaban un estado de conservación que no permitía abrir ninguna perforación con el taladro, se unió la espiga y la pieza mediante resina epoxi.

Antes de proceder a la eliminación de estos soportes resultaba de gran interés conocer una serie de aspectos tales como: la penetración de las espigas en las piezas, las dimensiones de éstas y los posibles daños físicos causados. Por esta razón se realizó una radiografía en uno de los grupos de exvotos con su pedestal (Fig. 2), para poder conocer el interior de estos soportes y garantizar una correcta eliminación. Se confirmó que las espigas no penetraban en

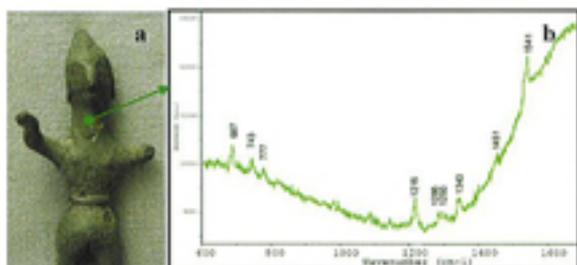


Fig. 3. a) estado inicial del exvoto (MFM 212); b) identificación mediante espectroscopia Raman de verde de ftalocianina, pigmento utilizado en la masilla de reintegración de dos fragmentos de piezas distintas.

Fig. 4. a) estado inicial; b) en la fotografía hecha durante la observación mediante fluorescencia ultravioleta, quedan evidenciadas las reintegraciones morfológicas y pictóricas (MFM 287)

las piezas más de 5mm, que éstas tenían un diámetro aproximado de 2mm., y de largo no superaban los 10mm. En la radiografía no se hacían visibles ni fisuras ni otros daños físicos en las zonas perforadas, dato que más tarde se confirmó.

El principal problema que causó ésta intervención fue la irreversibilidad del taladro de las piezas, que ha provocado una pérdida de material e información irreparables, aunque se hizo con suma destreza y no ha provocado daños físicos en la zona.

En lo referente a los materiales utilizados en las uniones de las piezas con el soporte, éstos no han generado ninguna alteración, ya que se utilizaron masillas hechas con materiales no del todo inapropiados y las varillas de latón no presentaban productos de corrosión. El material que ha generado más problemas ha sido la resina epoxi utilizada para unir la espiga de latón con algunas piezas, aplicándose la resina directamente a éstas sin ninguna capa de protección intermedia, dañándose las superficies.

Como ya se ha descrito, se han documentado antiguas restauraciones que presentan diversos grados de intervención. Los tratamientos más intervencionistas tan sólo se han observado en un total de 11 piezas de las 171 restauradas en esta primera fase de trabajo, y consisten en uniones de diversos fragmentos no pertenecientes a una misma pieza, mediante diversos sistemas. Hemos identificado piezas unidas con simples soldaduras, otras con soldaduras de estaño maquilladas con estucos patinados para mimetizar el color, y finalmente también algunas partes unidas con varillas de latón recubiertas también con el mismo tipo de estuco. Al analizar una de estas piezas con espectroscopia Raman<sup>1</sup> se ha identificado en el cuello la presencia de verde de ftalo-



Fig.5. Estado inicial de un grupo Piezas pertenecientes al Grupo A (MFM 475/476/441445/466).

Fig.6. Estado de conservación de parte de las piezas del Grupo B (MFM 224/181/263/190/304).

cianina, confirmándose que se trataba de una parte reintegrada (Fig.3). Las alteraciones que presentan estas uniones de fragmentos básicamente son provocadas por la abertura de pequeñas perforaciones para introducir las espigas, el resto de materiales no han producido ninguna alteración.

A la vez, en tres exvotos, se han identificado reintegraciones volumétricas y pictóricas de partes perdidas. Se trata de reintegraciones complicadas de identificar con un simple análisis visual, hecho que ha provocado que para su identificación y localización haya sido necesaria una observación mediante fluorescencia ultravioleta (Fig.4). Esta técnica de examen nos ha permitido localizar la totalidad de las reintegraciones, fotografiarlas y facilitar la eliminación de las mismas. Estos añadidos no han causado daños en las partes originales conservadas.

Localizados los materiales añadidos versus los originales, se han definido los procesos de alteración en las figurillas de bronce. Para facilitar las descripciones y los procesos de restauración, grosso modo, se han definido dos grandes grupos, según el estado de conservación y el grado de afectación de los productos de corrosión. Un primer grupo, que de ahora en adelante presentaremos como Grupo A (Fig.5), formado por 120 figurillas entre las que identificamos 20 bronce trabajados o forjados, siendo el resto fabricados mediante la técnica de la cera perdida. Las piezas de este grupo de manera general presentan un estado de conservación relativamente bueno. En el segundo grupo, Grupo B (Fig.6), formado por 51 bronce colados, se identificaban visualmente graves problemas de conservación que intentaremos ir detallando y definiendo a lo largo de este apartado. En el Grupo A, no se han identificado visualmente fases de degradación muy avanzadas, aún que evi-

dentemente los productos de corrosión en superficie existen. Se han llevado a cabo test de sales exponiendo las piezas a una HR del 100% en intervalos de 48 horas, confirmándose la presencia de  $\text{Cl}^-$  latentes, pero tan solo dando positivo en el test 9 bronce trabajados y 6 colados. Teniendo en cuenta que muy pocas piezas presentaban  $\text{Cl}^-$ , y que los grados de afectación resultantes son básicamente puntuales en una misma pieza, dentro de un total de 120 bronce tratados el resultado es realmente bajo.

Con la ayuda del microscopio estereoscópico se han observado otros posibles productos de alteración, que se han documentado de manera empírica, describiendo las tonalidades, el estado y los grados de afectación. Estas observaciones nos han llevado a pensar que puedan tratarse de posibles focos de cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y de malaquita ( $\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), aunque éste último sí se ha identificado mediante Espectroscopia Raman en algunas piezas, aún que haría falta corroborar en otros casos.

De este Grupo A se ha analizado mediante SEM-EDX<sup>2</sup> el exvoto MFM 240, una vez finalizada la limpieza mecánica de los productos de corrosión superficiales. Se trata de un bronce colado, presentando una aleación ternaria con una composición en peso de 50 % Cu, 25% Sn y 25% Pb. La presencia de  $\text{Cl}^-$  es inexistente, aunque la presencia de O de Cu en superficie queda confirmada. Gracias a la imagen ampliada de la superficie de la pieza hemos corroborado que esta capa de óxidos forma una capa homogénea y estable (Fig. 7).

A medida que se ha ido estudiando el estado de conservación de la colección, se han podido identificar patinas artificiales en un total de 61 figurillas. En el Grupo A, se han observado estas capas en un total de 25 exvotos, y pensamos que son el resultado de

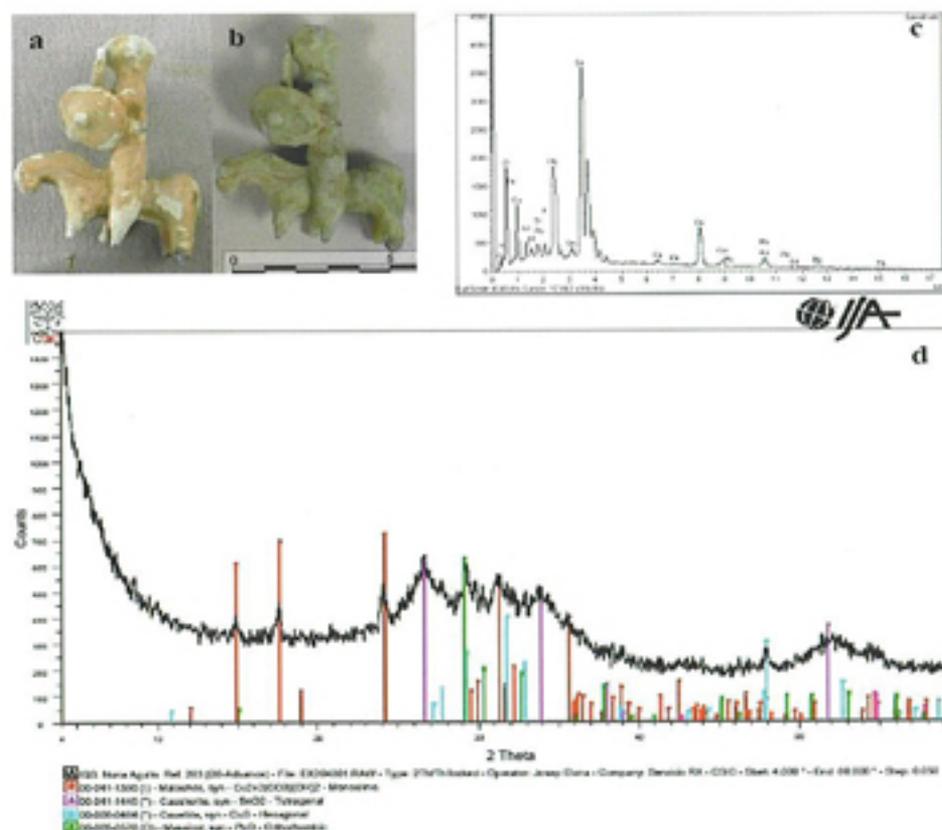
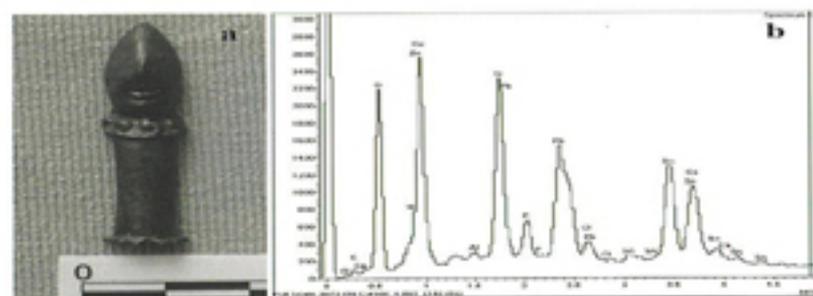


Fig. 7. a) estado de la pieza finalizados los tratamientos de limpieza mecánica (MFM 240); b) espectro EDX de la superficie de la muestra una vez finalizados los tratamientos de limpieza mecánica

Fig. 8 (arriba). a) estado inicial de la pieza (MFM 263); b) estado después de la eliminación de la pátina artificial añadida; c) espectro EDX de la superficie de la muestra de la pieza, el análisis cuantitativo realizado del espectro confirma una relación Cu/Sn/Pb (1/3/1) en peso; d) Difracción de Rayos X, la capa superficial formada por fases de Cu como Malaquita ( $Cu_2+2(CO_3)(OH)_2$ ), Covellita (CuS), a la vez se ha identificado Casiterita (SnO<sub>2</sub>) y Massicot (PbO).



la aplicación de productos consolidantes o de protección sobre los bronce, aunque en parte se aplicó sin proceder a la limpieza y por tanto con restos de tierra de excavación adheridos.

En gran parte de las piezas del Grupo B, en un total de 36 sobre 51, se han identificado otro tipo de pátinas superficiales de mayor grosor, formadas por tierras<sup>3</sup> y un producto aglutinante (Fig.6). Estas capas se aplicaron con otros fines que las capas observadas en el Grupo A, posiblemente para ocultar estados de conservación deficientes, o problemas de fabricación tales como una defectuosa fundición o posibles refundiciones. Estas apreciaciones las podemos corroborar una vez se ha efectuado la eliminación de estas capas, ya que éstas se aplicaron sobre piezas que presentan productos de corrosión en estados avanzados, y que conservaban gran cantidad de burbujas y otros defectos de fabrica-

ción. Estas capas tan cubrientes han agravado el estado de conservación de éstos exvotos y de manera puntual alguna pieza presenta disgregaciones y desplazaciones.

La gran mayoría de los exvotos de este Grupo B presentaban capas homogéneas de alteración, de colores oscilantes entre el verde claro, blanco y gris, y a su vez muy pulverulentas al tacto. Para comprobar el estado de conservación del núcleo metálico de este conjunto, antes de empezar los procesos de conservación, se creyó conveniente la realización de radiografías pudiéndose radiografiar un total de siete piezas<sup>4</sup>. Los resultados obtenidos nos han permitido identificar los estratos generales de corrosión, aunque la observación de los núcleos sanos era evidente y por tanto era posible estabilizar las piezas, a la vez que poder efectuar procesos mecánicos de limpieza para llegar al núcleo metálico sano.

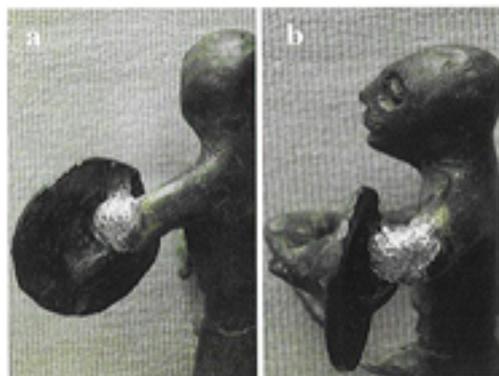


Fig. 9. a y b) detalles de la unión de una figurilla votiva (MFM 339) con un botón, posiblemente ambos de época ibérica.

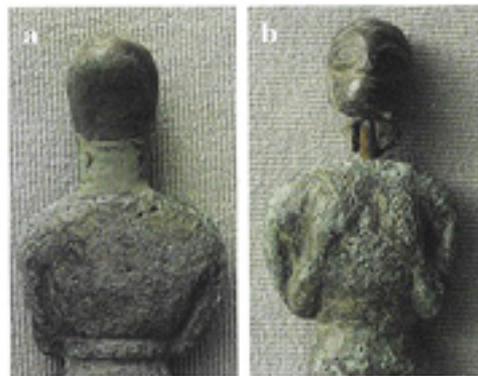
Fig. 10. a y b) detalles de la unión de la cabeza y el cuerpo no pertenecientes a la misma pieza (MFM 313), se observa la masilla de reintegración y de la espiga metálica, en este caso con problemas de oxidación.

Fig. 11. a) estado inicial del caballo (MFM 291); b) una vez eliminada la patina artificial.

En este punto era ya necesaria la identificación de los compuestos que forman las capas de corrosión de parte de las piezas de este Grupo B. Ha sido posible realizar análisis mediante SEM-EDX<sup>5</sup>, en un total de seis piezas. Los resultados de estos nos han permitido la identificación de los elementos de corrosión en los estrados superficiales de las piezas analizadas, confirmando la baja presencia de  $Cl^-$  y la presencia mayoritaria de O de Sn y Pb.

De manera paralela, se ha iniciado el proceso de identificación de los productos de corrosión mediante Difracción de Rayos X<sup>6</sup>. Podemos citar por ejemplo el caso de figura MFM 263, en donde se observa mediante SEM-EDX una relación Cu/Sn/ Pb (1,3,1) en peso, y una presencia clara de O; y que mediante Difracción de Rayos X se han identificado en la capa superficial fases de Cu, en concreto malaquita ( $Cu_2+2(CO_3)(OH)_2$ ), a la vez que óxidos de plomo y estaño, en concreto casiterita ( $SnO_2$ ), y massicot ( $PbO$ ). (Fig.8)

Por lo tanto, siendo prudentes por los pocos análisis llevados a cabo hasta el momento, se podría afirmar que las piezas presentan como productos de corrosión mayoritarios óxidos de Sn y Pb, que son los que les otorgan éstas tonalidades que oscilan entre el verde claro y blanco, y que hacen que los exvotos presenten un aspecto pulverulento al tacto. Podemos pensar que se trata de los productos de alteración que están degradando de manera general las piezas del Grupo B, por las similitudes que hay entre las capas de corrosión de las piezas analizadas y las que no, mediante la observación de las figuras bajo el microscopio estereoscópico. De todas formas serán necesarios más estudios ana-



líticos para poder elaborar las conclusiones definitivas, que tan sólo se han empezado a perfilar en esta primera fase de trabajo.

Los resultados obtenidos por el momento coinciden en la identificación de bronce que presentan aleaciones ternarias (Cu, Sn, Pb). El estaño, y principalmente el plomo facilitan la baja fusión de la colada, a la vez que un vaciado más fácil, y el posterior trabajo en frío con burlil o cincel para efectuar los detalles en rostros y vestimenta, pies y manos. La alta presencia de Pb y Sn puede ser debido al empleo de material de refundición, pero también la presencia de plomo en algunas piezas puede deberse a motivos económicos, en sustitución de cantidades mayores de Sn, material más caro de menor abundancia en el sureste peninsular. De todas formas en otras piezas también se ha identificado un contenido de Sn y Pb más reducido, y por tanto podríamos hablar de bronce estándar, que posiblemente no han estado fabricados con materiales de refundición.

#### Procesos de conservación

Los procesos de conservación y restauración se han planteado de manera distinta para los exvotos del Grupo A y B, ya que como ha quedado descrito los procesos de alteración no eran los mismos. A continuación se detallan los procesos de conservación seguidos.

##### Eliminación antiguos soportes

El primer proceso se ha centrado en la separación de los exvotos de los soportes de mármol. Para la eliminación de las masillas que unían las espigas de latón con el soporte, ha sido necesario realizar apó-

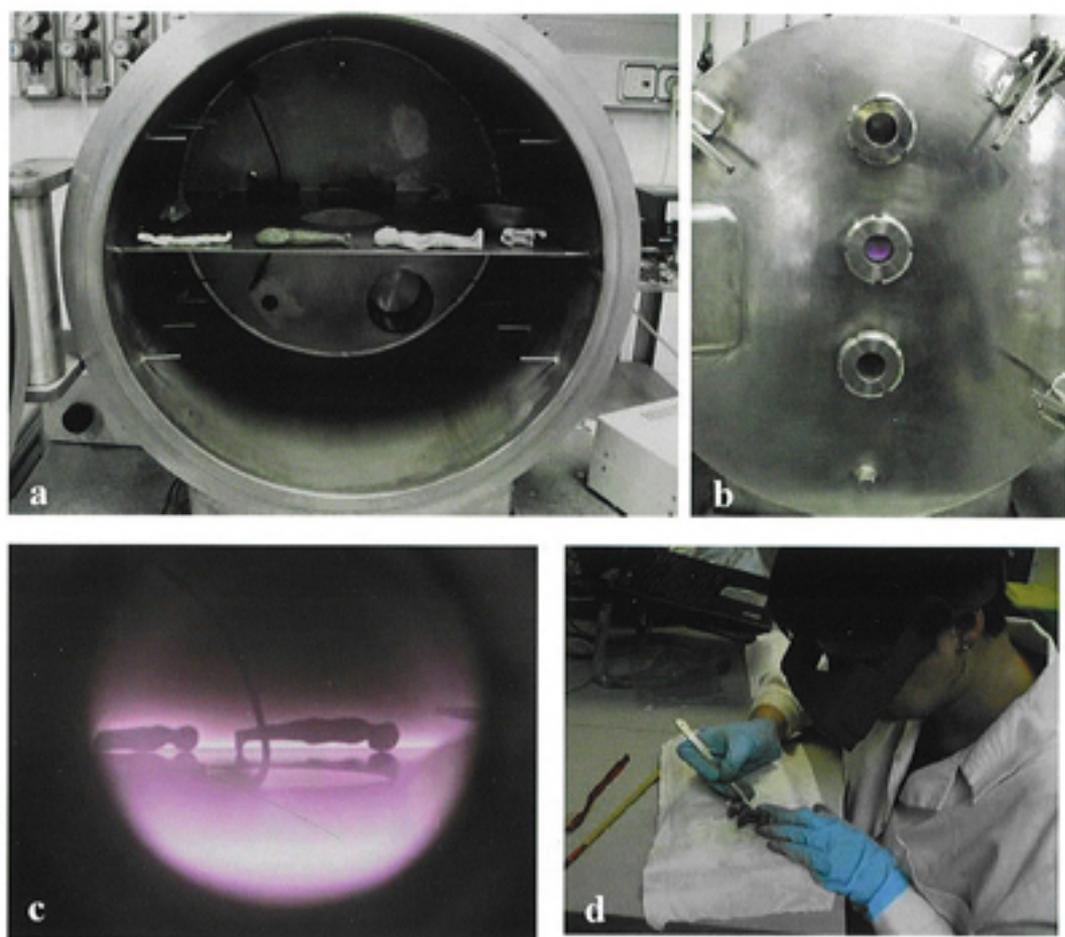


Fig.12. a) imagen de las piezas en el interior del reactor; b y c) reactor en funcionamiento, una vez se han introducido los gases y hecho el plasma; d) momento del tratamiento mecánico entre sesión y sesión de plasma.

sitos puntuales impregnados con una mixta de agua destilada y alcohol (1:1), con el objetivo de reblandecer estas masillas y poderlas eliminar más tarde de manera mecánica, con la ayuda de bisturís.

Una vez liberados los exvotos de los pequeños pedestales de mármol ha sido necesario eliminar la espiga de latón, que como se ha descrito se encontraba introducida y soldada con estaño, en los pequeños orificios creados en la base de las piezas. Con la ayuda de un soplete de joyero se ha incidido en la zona de unión, con aplicaciones cortas y muy puntuales para no generar temperatura sobre las piezas, y seguidamente se han extraído con pinzas las espigas de latón del interior de cada figurilla.

No ha resultado complicado realizar la separación de las piezas de los soportes así como la extracción de las espigas, ya que a parte de los daños irreversibles causados por los pequeños orificios creados en los exvotos, el resto de materiales utilizados han sido fácilmente reversibles.

#### Tratamientos de limpieza

Para gran parte de las piezas del Grupo A, los procesos de limpieza mecánica han sido los únicos tratamientos llevados a cabo. De manera mecánica, trabajando bajo la lupa binocular con la ayuda de

bisturís y micromotor, se han logrado eliminar de manera satisfactoria los estratos de corrosión. Estos trabajos han ido desvelando parte de los detalles faciales, de indumentaria y de gesto, que hasta estos momentos se desconocían, y que resultaran esenciales para la catalogación y el estudio del conjunto.

Para verificar o no la presencia de  $Cl^-$  latentes, finalizada la limpieza mecánica, se han sometido los exvotos al test de sales anteriormente descrito, si el resultado ha sido negativo el proceso de limpieza y estabilización finaliza en este punto; si ha sido positivo se procede a efectuar los procesos de dechloración que más adelante se describirán.

Los procesos de limpieza de las piezas del Grupo B se han ejecutado de manera distinta, al presentar éstas un estado de conservación delicado. Se han efectuado limpiezas muy superficiales, con la ayuda de pinceles y cepillos suaves y tanto el tratamiento químico como la finalización de la limpieza mecánica se han llevado a cabo, como también quedará más tarde descrito, con el tratamiento mediante plasma frío de H y Ar.

Las reintegraciones y uniones de fragmentos descritas en el estado de conservación, en un total de once piezas, se han eliminado siguiendo el mismo

sistema de trabajo que en la separación de las piezas de los soportes. Las soldaduras de estaño han sido eliminadas con la ayuda del soplete de joyero, las masillas se han reblandecido con apósitos impregnados de la mixta de agua destilada y alcohol (1:1) y eliminadas mecánicamente con bisturí. (Fig. 9 y 10) Las capas correspondientes a productos de protección identificadas en las piezas del Grupo A, han sido retiradas mediante baños de alcohol y acetona durante una hora. Las también descritas "pátinas artificiales" del Grupo B, formadas por tierras y un posible producto aglutinante, han sido eliminadas mediante una limpieza mecánico-química (Fig.11). El sistema empleado ha contemplado dos fases, una primera en la que se han sumergido las figurillas en baños o se han efectuado pequeños apósitos con el objetivo de reblandecer las pátinas, y una segunda efectuando una limpieza mecánica con bisturí. Para reblandecer las pátinas se han probado diversos productos o mixtas como alcohol, alcohol y acetona o acetona, aunque finalmente se ha optado por sumergir las piezas en baños sucesivos de agua destilada a 50°, intercalando limpiezas de tipo mecánico. Una vez eliminadas estas capas se ha procedido al secado de las piezas en el armario estufa durante 3 horas a 30°.

#### *Procesos de dechloruración y estabilización*

En el caso de las piezas que han reaccionado de manera positiva al test de cloruros, ha sido necesario efectuar tratamientos de dechloruración, mediante reactivos químicos. Se someten las piezas a un tratamiento con A.M.T<sup>7</sup> (Mourey 1987), que a parte de ser un método efectivo en la extracción de los iones de Cl<sup>-</sup>, actúa como sistema de inhibición de la corrosión (Scott 2002: 381-382). Una vez estabilizadas las piezas se ha aplicado una capa final con Paraloid B-72®.

El resultado general ha sido muy positivo consiguiendo estabilizar las piezas, inhibiendo la corrosión y conservando las pátinas naturales. De manera excepcional, en un grupo muy reducido de piezas ha resultado muy complicado eliminar totalmente los Cl<sup>-</sup>, razón por la cual éstas figurillas se han tratado finalmente con plasma frío de H y Ar, ya que como quedará descrito a continuación las piezas del Grupo B han sido tratadas mediante éste sistema, y ha sido posible combinar dentro del mismo reactor piezas con patologías diversas.

#### *Tratamiento con plasma frío de H y Ar*

Una vez estudiado el estado de conservación que presentaban las piezas el Grupo B, se plantea el tratamiento con plasma frío de H y Ar, como único sistema válido para llevar a cabo los tratamientos de

conservación necesarios para estabilizar las piezas y controlar los procesos de oxidación.

Los primeros ensayos en la utilización de esta técnica se remontan a finales de los años setenta del siglo pasado (Daniels et al. 1979: 85-92), cuando se introdujo el plasma frío de hidrogeno como técnica para el tratamiento de objetos de plata. A finales de los ochenta (Vesprek et al. 1987: 2398-2405) se desarrolló el método con el objetivo de tratar piezas arqueológicas de hierro, su metodología permitía trabajar a baja temperatura y presión, resultando el tratamiento menos agresivo. A finales de los noventa (Havlinova et al. 1998: 209-214) se expusieron experiencias en las que de manera satisfactoria no sólo lo utilizaron con piezas de hierro sino también de plata, de estaño, o de estaño y plomo, donde se combinan los tratamientos con plasma con otros más tradicionales. En otros casos (El Shaer y Wüttmann 1998: 206-208) se trabaja para buscar la eliminación de Cl<sup>-</sup> de bronce, y mediante este sistema se demuestra que debido al efecto del plasma de H los Cl<sup>-</sup> acumulados se transforman en una forma más soluble en agua.

En el Departament d'Enginyeria del Institut Químic de Sarrià - URLL se construye un reactor de plasma en el año 2002, siendo actualmente el único del Estado Español. Ya a partir de estos momentos iniciales se empiezan a hacer las primeras pruebas para tratar metales de origen arqueológico (Alcayde et al. 2005: 202-205). De manera paralela se desarrolló un método para la conservación de planchas calcográficas de cobre y zinc (Borros et al. 1998: 202-205), utilizando una combinación de plasma frío de O para eliminar las tintas y plasma de H y Ar para eliminar la corrosión, y en el que ya se estableció una primera metodología de trabajo.

En nuestro caso se han seguido los protocolos y metodologías ya establecidos en éstos trabajos previos, aunque hemos introducido alguna variación en cuanto a potencia y tiempo de trabajo. Esto demuestra que aún siendo una técnica probada con éxito en cada proceso de conservación hay que estudiar los parámetros del reactor y adaptarlos a las necesidades de las piezas, para poder obtener los resultados más óptimos.

La reducción por plasma frío de H y Ar, nos ha permitido la limpieza y estabilización de los exvotos en los que los métodos tradicionales eran inaplicables a consecuencia del estado de conservación que presentaban. Como consecuencia el proceso realizado mediante plasma frío, ha reducido considerablemente los productos de corrosión, y ha reequilibrado la distribución de los elementos de la aleación (Cu/Sn/Pb).

El trabajo empieza con una limpieza mecánica suave, con el objetivo de eliminar los productos de corro-

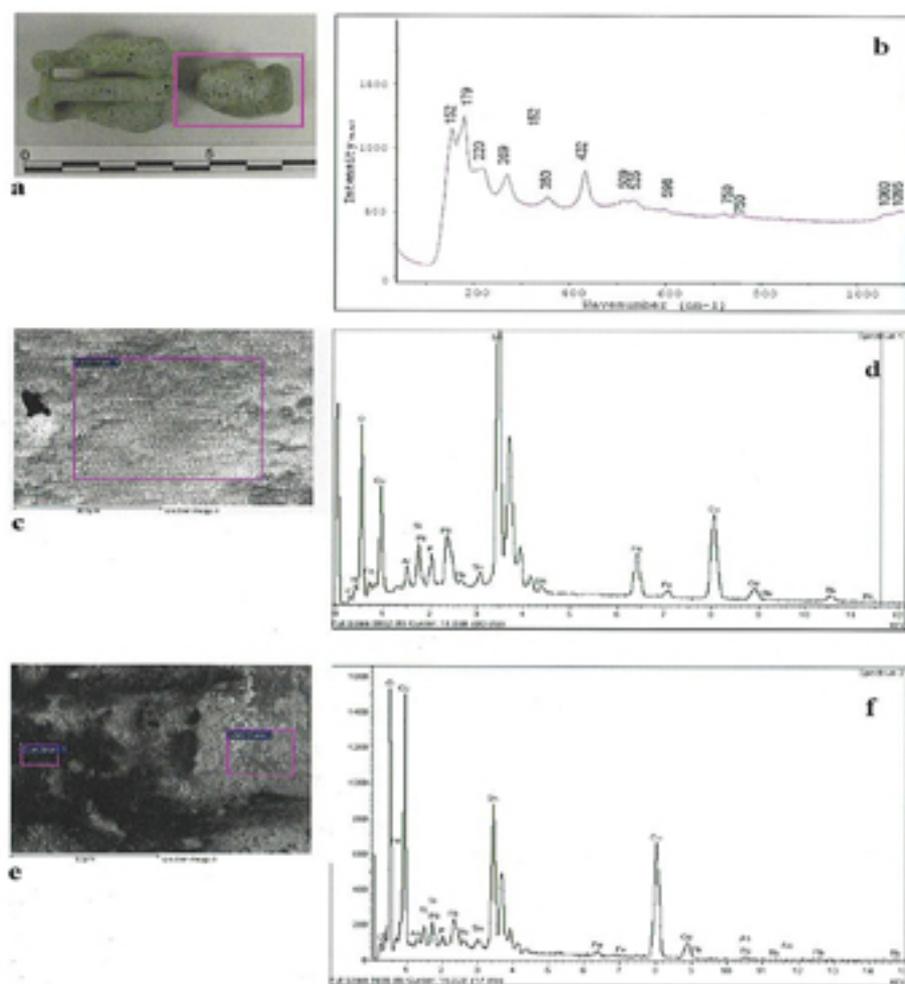


Fig. 13. a) estado de la pieza (MFM 276) finalizados los tratamientos de limpieza mecánica; b) El espectro de Raman confirma la presencia de Malaquita ( $\text{Cu}_2+2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ) en la superficie de la muestra estudiada; c y d) microfotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido y espectro EDX de una muestra tomada de la superficie de la pieza, donde se observa la presencia de O de Sn y Cu, la proporción de Sn es claramente superior a la detectada en otras muestras analizadas en este trabajo (Cu/Sn/Pb: 3/7/1 en peso); e y f) microfotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido y espectro EDX correspondientes a la superficie de la muestra después de 3 horas de tratamiento con plasma de H y Ar (1:1), el Cu ahora es mayoritario (Cu/Sn/Pb: 18/11/1), evidenciándose una eliminación de los productos de corrosión que están degradando la pieza y obteniéndose un reequilibrio de la superficie y una pasivación de la misma.

sión más pulverulentos. Seguidamente se procede al tratamiento con plasma frío. Las piezas son colocadas en bandejas de acero y se introducen en el reactor conectándose el potencial eléctrico. Seguidamente se hace el vacío a 0,4 mbar, se introduce el Ar e H (1:1) hasta una presión de 1 mbar que es a la que se enciende el plasma, con una potencia nominal de 80 W. En este trabajo se ha realizado una modificación del proceso general de tratamiento con plasma, para las muestras que presentan disgregaciones y desplazaciones. En este caso se ha trabajado en sesiones de 1h y potencias de 40 W, con la idea que la temperatura en el interior del plasma nunca supere los 30°C. De manera general se realizan un promedio de tres sesiones de 1h30' por cada pieza, y entre sesión y sesión se efectúan suaves limpiezas mecánicas para agilizar el tratamiento y eliminar los productos reblandecidos. En esta primera fase de trabajo, se han realizado análisis post-tratamiento de algunas de las piezas tratadas, en este sentido es paradigmática la muestra MFM 276 analizada mediante SEM-EDX. Tal como se puede observar (Fig. 13), antes del

tratamiento con plasma, la superficie es muy rica en óxidos de Sn y Pb, con una baja proporción relativa de Cu. Dichos resultados se podrían explicar por una oxidación selectiva del estaño con migración de las especies ricas en estaño en superficie (Meeks 1986: 133-162). Después del tratamiento con plasma queda evidenciado que se eliminan los productos de corrosión obteniéndose un reequilibrio de la superficie y una pasivación de la misma.

### Conclusiones

A partir del trabajo realizado podemos extraer algunas conclusiones, que resumiremos como sigue: En primer lugar, constatar la importancia de la colaboración interdisciplinar entre técnicos y científicos de diversas áreas, tanto para los trabajos de catalogación de obras de arte, en que el estudio de los materiales es obligado, como para el examen, análisis y tratamiento de conservación-restauración, en que la introducción y desarrollo de nuevas tecnologías científicas resulta cada vez más necesaria. En cuanto a las técnicas de análisis utilizadas, destacar la utilidad de la espectroscopia Raman como

técnica de análisis molecular "no destructiva", aplicada "in situ", a la identificación de los productos de corrosión del bronce y de otros materiales como pueden ser pigmento y cargas añadidos en intervenciones posteriores.

Y finalmente, destacar la importancia del desarrollo de técnicas de tratamiento innovadoras como es

Fig. 15. Estado inicial de dos piezas del Grupo B (MFM 304/318), así como su estado después del tratamiento con plasma de H y Ar



el caso de la reducción por plasma frío de H y Ar. Técnica que nos ha permitido la limpieza y estabilización de las piezas con un estado de conservación más deficiente. Resultados que hemos podido validar a partir de los análisis realizados mediante SEM-EDX antes y después del tratamiento.

Fig. 14. Estado final de tres piezas (MFM 207/208/213) pertenecientes al Grupo A



## AGRADECIMIENTOS

Carmen Prats Darder, Coordinadora Técnica del Laboratorio d'Arqueologia de la Universitat de Lleida. (UdL)

Dr. Sergio Ruiz-Moreno, Profesor Titular. Departament de Teoria del Senyal i Comunicacions. Universitat Politècnica de Catalunya (UPC).

Jordi Abellà. Departament de Química Analítica.

Institut Químic de Sarrià-URLL.

Maria Molinas, Àbac. Conservació-Restauració, S.L.

Pere Sebastià, técnico restaurador jubilado Museo Frederic Marès.

Departament de Cultura de la Generalitat de Catalunya concesión de una subvención para la 1ª fase de intervención (nº. exp.2006/4812).

## Notas:

<sup>1</sup> Laboratorio de Espectroscopia Raman-Laser. Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). [www.tsc.upc.edu/raman](http://www.tsc.upc.edu/raman)

<sup>2</sup> Grup d'Enginyeria de Materials (GEMAT) del Institut Químic de Sarrià-Universitat Ramon Llull, [www.gemat.iqs.url.edu](http://www.gemat.iqs.url.edu)

<sup>3</sup> Mediante Espectroscopia Raman se ha identificado la presencia de hematites.

<sup>4</sup> SGS. [www.sgsgroup.com](http://www.sgsgroup.com)

<sup>5</sup> Grup d'Enginyeria de Materials (GEMAT) del Institut Químic de Sarrià-Universitat Ramon Llull, [www.gemat.iqs.url.edu](http://www.gemat.iqs.url.edu)

<sup>6</sup> Institut Jaume Almera, [www.ija.csic.es](http://www.ija.csic.es)

<sup>7</sup> 5-amino-2-mercapto-1,3,4,-tiadiazol

## Bibliografía

- ALCAYDE, M. J.; ROBBIOLA, L.; ESTEVE, J.; PUGES, M.; BORROS, S. 2005: "Hydrogen cold plasma reduction in a restoration-conservation protocol for metallic archaeological heritage". *Afnidad* 62(519): 513-519.
- BORROS, S.; PICAZO, LL.; PELLICER, M.; ALONSO, M.; ESTEVE, J. 1998: "Aplicación de cold plasma for the restoration of calcographic plates". *Metal* 98: 202-205.
- DANIELS V.D.; HOLLAND L.; PASCOE M.W. 1979: "Gas Plasma Reactions for the Conservation of Antiquities". *Studies in Conservation* 24: 85-92.
- EL SHAER, M.; WÜTTMANN, M. 1998: "Effect of hydrogen plasma on chloride content in corroded copper samples". *Metal'98*: 206-208.
- HAVLÍNOVÁ A.; PERLÍK, D.; SANKOT, P. 1998: "Integration of hydrogen plasma into de traditional conservation process of metal". *Metal'98*: 209-214.
- MEEKS, N.C. 1986: "Tin-Rich surfaces on bronze-some experimental and archaeological considerations". *Archaeometry* 28,2: 133-162.
- MOUREY, W. 1987: *La conservation des antichités métalliques*. L.C.R.R.A. Draguignan.
- NICOLLINI, G; RÍSQUEZ, C.; RUIZ, A; ZAFRA, N. 2004: *El Santuario Ibérico de Castellar*. Jaén. *Investigaciones Arqueológicas 1966-1991*. Consejería de Cultura. Sevilla.
- PRADOS, I. 1992: *Exvotos ibéricos de Bronce del Museo Arqueológico Nacional*. Ministerio de Cultura. Madrid.
- SCOTT, D. A. 2002: *Copper and Bronze in Art. Corrosion, colorants, conservation*. Getty Publications. Los Angeles: 381-282.
- VEPREK S; ELMER, J.Th.; ECKMAN, C.H.; JURCIK-RAJMAN, M.J. 1987. "Restoration and Conservation of Archaeological Artifacts by Means of a New Plasma-Chemical Method". *Electrochemical science and technology*, vol.134, No.10: 2398-2405.